

N° d'ordre : 1753

THESE

présentée le lundi 24 Juin 1996 à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Jean-Jérôme LECOMTE

ETUDE CINETIQUE ET MECANISMES DE REACTIONS

CO+NO et CO+O₂

SUR CATALYSEURS Pt et Pt-Rh SUPPORTES

devant le jury composé de :

Président: M. Gérard HECQUET

Rapporteurs: M. Daniel DUPREZ
M. Michel PRIGENT

Examineurs: Mme Ginette LECLERCQ
M. Pascal GRANGER
M. Lucien LECLERCQ
M. Gilbert MAIRE
M. Daniel SCHWEICH



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je remercie le C.N.R.S. et l'Institut Français du Pétrole pour leur appui financier qui a permis la réalisation de ce travail à travers le groupement de Recherches "Pots Catalytiques".

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Monsieur Daniel DUPREZ, Directeur de Recherches C.N.R.S. au Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de Poitiers et Monsieur Michel PRIGENT, Docteur d'Etat et Ingénieur en Chef à l'Institut Français du Pétrole m'ont fait l'honneur d'examiner de façon approfondie ce travail. Je les en remercie sincèrement.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Gilbert MAIRE, Directeur de Recherches C.N.R.S. au L.E.R.C.S.I. de Strasbourg, Monsieur Daniel SCHWEICH, Directeur de Recherches C.N.R.S. au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques de Lyon et Monsieur Gérard HECQUET, Directeur du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille pour leur présence dans ce jury auquel ils ont accepté de participer.

Je remercie également Monsieur Lucien LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour les discussions fructueuses que nous avons eues sur l'interprétation des résultats.

Madame Ginette LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille a initié et dirigé ce travail. Je lui suis reconnaissant pour le soutien scientifique précieux qu'elle m'a apporté.

Enfin, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Pascal GRANGER, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sans lequel ce travail n'aurait pu être concrétisé. Je lui saurai éternellement gré pour sa constante disponibilité ainsi que pour l'investissement considérable dont il a fait preuve pour me soutenir tant sur le plan scientifique que moral.

La sympathie de Monsieur Léon GENGEMBRE qui m'a permis un accès aisé aux analyses SPX m'a beaucoup touché. Mes remerciements vont également à Messieurs Daniel CLAES, Michel CLEMENT et Pierre VAN DER HEYDEN dont l'aide technique s'est révélée capitale pour le bon déroulement des tests développés dans ce travail, et à Madame Mireille CHEVALIER pour l'aide précieuse qu'elle a apportée dans le tirage du manuscrit.

Enfin, il m'est agréable d'associer à ces remerciements toutes les personnes qui d'une façon ou d'une autre ont contribué à rendre ce séjour au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène plus agréable.

INTRODUCTION

Des catalyseurs élaborés: pourquoi?	2
Quelle alternative à l'emploi des métaux nobles?	3
BIBLIOGRAPHIE	6

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CINÉTIQUE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DES NO_x PAR CATALYSE HÉTÉROGÈNE

I.1 Comparaison des cinétiques de la réaction CO+NO étudiée sur monocristaux et catalyseurs supportés	9
I.1.1 Mécanisme de la réaction CO+NO	9
I.1.2 Rôle du rhodium	13
I.1.3 Formation de N ₂ O	14
I.1.4 Sensibilité de la réaction de réduction de NO par CO à la structure du catalyseur	19
I.2 Modification d'un catalyseur monométallique par l'ajout d'un second métal ou d'agents promoteurs	22
I.2.1 Optimisation des performances des catalyseurs bimétalliques	22
I.2.2 Effet de l'ajout de cérium.	24
A Effet de la teneur en cérium du catalyseur	25
B Effet de la nature de l'environnement chimique	27
I.3 Etude de la désactivation des catalyseurs	29
I.4 Conclusion	31
BIBLIOGRAPHIE	32

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Tests catalytiques	36
II.1.1 Montage expérimental	36
II.1.2 Réacteur	38
II.1.3 Préparation des catalyseurs	39
A Catalyseurs de Lille	39
B Catalyseurs de l'IFP	39
II.1.4 Prétraitement	40
II.1.5 Préparation et analyse du mélange réactionnel	41
II.1.6 Tests catalytiques	43
II.1.7 Exploitation des résultats	43
A Etalonnage absolu du détecteur	43
B Facteur de réponse molaire relatif	43
C Expression des résultats	44
D Bilan de matière	46
a Bilan de Carbone	46
b Bilan d'Azote	46
c Bilan d'Oxygène	46
E Calcul des vitesses initiales de la réaction	47
F calcul des vitesses initiales à partir des taux de conversion	48
II.2 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	48
II.2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	48
A Généralités	48

a Analyse qualitative	49
b Analyse quantitative	49
B Conditions expérimentales	49
a Spectre de survol	50
b spectre de détail	50
II.2.2 Chimisorption	51
A Montage expérimental	52
B Mise en oeuvre d'une chimisorption	54
II.2.3 Analyse infrarouge	54
BIBLIOGRAPHIE	55

1^{ÈRE} PARTIE RÉACTION CO+NO

CHAPITRE III CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES À BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM.

III-1 Caractérisation des catalyseurs Pt-Rh par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	60
III-1.1 Etude par SPX du catalyseur Pt-Rh/I	61
III-1.2 - Etude par SPX du catalyseur Pt-Rh/F	63
III-1.3 - Etude par SPX du catalyseur Pt-Rh-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	66
III-1.4 - Discussion	70
A Rôle du traitement réducteur	71
B Effet du frittage et de l'ajout de cérium	72
a effet du frittage à 800°C sous atmosphère H ₂ O/N ₂	72
b effet du à l'ajout de cérium	72
III-2 Caractérisation des catalyseurs par spectrométrie d'absorption infrarouge de CO et NO adsorbés	73
III.2.1 Rappel de la procédure expérimentale	74
III.2.2 Etude infrarouge de CO adsorbé	74
A Rappels bibliographiques sur la spectrométrie d'absorption infrarouge de CO sur catalyseurs monométalliques à base de platine et de rhodium	74
B Résultats expérimentaux	75
a Pt-Rh/I	75
b Pt-Rh/F	78
c Pt-RhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	81
C Discussion	84
a Pt-Rh/F	84
b Pt-Rh-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	85
III-2.3 Etude infrarouge de NO adsorbé	86
A Etude bibliographique	86
B Résultats expérimentaux	88
a Pt-Rh/I	88
b Pt-Rh/F	92
c Pt-Rh-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	95
C Discussion	98
III-3 - CONCLUSION	100

CHAPITRE IV: ÉTUDE CINÉTIQUE SUR DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES À BASE DE PLATINE.

IV.1 Etude de la stabilité des catalyseurs a base de platine	106
IV.1.1 Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs étudiés	106
IV.1.2 Comparaison de l'activité et de la stabilité des catalyseurs à base de platine lors de la réaction CO+NO	108
A Partie expérimentale	108
B Discussion	117
C Conclusion	118
IV.2 Etude expérimentale de la cinétique de la réaction CO+NO	118
IV.2.1 Effet de la température	118
IV.2.2 Etude de l'effet de la variation des pressions partielles sur la vitesse de la réaction CO+NO	122
A Transformation de CO	126
B Transformation de NO	126
IV.3 Exploitation des résultats - discussion	133
IV.3.1 Etude cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO	133
IV.3.2 Cinétique de transformation de NO	144
IV.4 Conclusion	150

CHAPITRE V: CATALYSEUR A BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM

V.1 catalyseur PtRh/Al ₂ O ₃	154
V.1.1 Détermination d'une loi cinétique formelle	154
V.1.1.1 Effet de la température	154
V.1.1.2 Effet de la pression partielle des réactifs	158
V.1.2 Détermination des constantes cinétiques	167
V.1.2.1 Adsorptions compétitives	168
A. Vérification du mécanisme	168
B. Détermination de la loi cinétique en fonction de la température	174
<i>a Explicitation des constantes cinétiques</i>	174
<i>b Principe de la méthode d'optimisation</i>	175
<i>c Mise en oeuvre de la méthode d'optimisation</i>	175
<i>d Détermination de ΔH_{CO} par chimisorption du monoxyde de carbone</i>	179
V.1.2.2 Cas d'une adsorption non compétitive	181
A Cas d'un site de rhodium	182
B Cas d'un site de platine	182
C cas d'un site de dissociation indifférent	183
D conclusion	185
E Remarques sur les constantes cinétiques en fonction de la température	186
V.1.3 Cinétique de transformation de NO	187
V.2 catalyseur PtRh/Al ₂ O ₃ fritté	189
V.2.1 Détermination d'une loi cinétique formelle	190
V.2.1.1 Effet de la température	190
V.2.1.2 Effet des pressions partielles de réactifs	200
A Effet de P _{CO}	200
B Effet de P _{NO}	203

C Détermination des lois cinétiques formelles	203
V.2.2 Détermination des constantes cinétiques	209
V.2.2.1 Cas d'une adsorption compétitive	209
V.2.2.2 Cas d'une adsorption non-compétitive	212
V.3 Conclusion	215

CHAPITRE VI: EFFET D'UN AJOUT DE CERIUM A UN CATALYSEUR BIMÉTALLIQUE DE TYPE

Pt-Rh/Al₂O₃

VI.1 Effet de la température	220
VI.2 Effet de la pression partielle des réactifs	222
VI.2.1 Etude à 300°C	222
VI.2.1.1 Détermination des ordres partiels	222
VI.2.1.2 Détermination des paramètres cinétiques	227
A Réaction d'oxydation de CO par NO	227
1 cas d'une adsorption compétitive	227
2 Cas d'une adsorption non compétitive	229
B Sélectivité de la conversion de NO à 300°C	232
VI.2.2 Etude de la cinétique d'oxydation de CO par NO à 120°C	233
A Réaction d'oxydation de CO par NO	233
1 Cas d'une adsorption compétitive	239
a Cas de la réaction avec CO gazeux	240
a1- $\lambda_{CO}P_{CO} \ll 1$	240
a2- autres hypothèses	241
b Cas de la réaction avec CO adsorbé	243
2 Cas d'une adsorption non compétitive	244
B Sélectivité de la conversion de NO à 120°C	247
VI.3 Conclusion	251
BIBLIOGRAPHIE -1 ^{ère} partie	254

2^{ÈME} PARTIE RÉACTION CO+NO+O₂

CHAPITRE VII : ETUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE TRANSFORMATION DE NO, CO ET O₂ SUR CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES PtRh/Al₂O₃

VII.1 Effet de l'oxygène sur les propriétés d'adsorption des métaux	260
VII.1.1 Etude de l'influence de l'oxygène sur la stabilité des catalyseurs PtRh/Al ₂ O ₃ suivie par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	260
VII.1.2 Etude de la thermodésorption d'oxygène (DTP) sur le catalyseur PtRh/Al	264
VII.1.3 Conclusion	271
VII.2 Etude des réactions de transformation de NO et CO en présence d'oxygène sur PtRh/Al ₂ O ₃	272
VII.2.1 Etude de la réaction CO+NO sur le catalyseur PtRh/Al	273
A Etude expérimentale	273
B Exploitation des résultats - Discussion	278
VII.2.2 Etude de la réaction CO+NO sur le catalyseur PtRh/F	280

A Etude expérimentale	282
B Exploitation - discussion	286
a Réaction CO+NO	288
b Réaction CO+O ₂	290
VII.3 Conclusion	296
BIBLIOGRAPHIE- 2 ^{ème} partie	298

3^{ÈRE} PARTIE RÉACTION CO+O₂

CHAPITRE VIII : ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION CO+O₂ SUR DES CATALYSEURS À BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM

VIII.1 Etude cinétique de la réaction CO+O ₂ sur des catalyseurs bimétalliques platine rhodium	303
VIII.1.1 Etude de l'effet de la température	304
VIII.1.2 Etude de l'effet de la variation de la pression partielle d'un réactif.	311
A Etude cinétique sur le catalyseur PtRh/I (PtRh/Al ₂ O ₃ neuf)	311
B Etude cinétique sur le catalyseur PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	316
VIII.2 Exploitation - discussion	321
VIII.2.1 Mécanisme de la réaction CO+O ₂ sur un catalyseur PtRh supporté sur alumine (PtRh/I)	324
A Effet de P _{CO} et P _{O₂}	324
B Effet de la température	329
VIII.2.2 Mécanisme de la réaction CO+O ₂ sur un catalyseur PtRhCeO ₂ supporté sur alumine	331
VIII.3 Conclusion	346
VIII.3.1 PtRh/I	347
VIII.3.2 PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	348
BIBLIOGRAPHIE - 3 ^{ème} partie	350

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

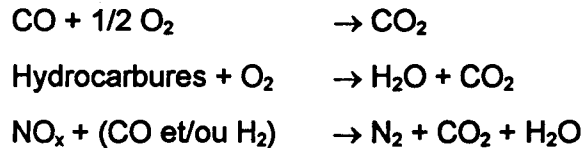
La recherche développée dans le domaine de la protection de l'environnement constitue un enjeu économique important.

L'industrie lourde et les véhicules à moteur à cycle Beau de Rochas ou encore diesel sont les principales sources émettrices de polluants. Les oxydes de soufre SO_2 , d'azote NO_x , le méthane ou autres hydrocarbures sont responsables de brouillards, pluies acides ou effet de serre, ils peuvent avoir également des effets à long terme sur les variations climatiques. Les principales nations industrialisées ont à l'heure actuelle une expérience dans l'approche des problèmes liés à la pollution de l'environnement. Leur dynamisme pour restructurer leur industrie lourde en industrie de hautes technologies capable de produire des substituts aux produits polluants, ou pour développer de nouveaux procédés visant à limiter la pollution atmosphérique (DéNO_x), est stimulé d'une part par la législation qui leur impose des normes drastiques, et d'autre part, par un concept simple appliqué plus particulièrement au Japon : « les pollueurs payent » [1].

L'intérêt de cette étude s'insère principalement dans le cadre du développement de convertisseurs catalytiques capables d'éliminer les principaux polluants contenus dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles. La conception des catalyseurs de post-combustion automobile est plus complexe que celle développée pour la préparation de catalyseurs employés dans les procédés d'épuration des rejets industriels, en effet les premiers contrairement aux derniers ne travaillent jamais dans un environnement thermique et gazeux stables. Ce dernier point justifie un nombre important de travaux de recherche sur le thème de la catalyse de post-combustion automobile regroupés dans de nombreux ouvrages ou revues scientifiques [1,2,3,4,5].

Des catalyseurs élaborés : pourquoi ?

Les performances d'un catalyseur de post-combustion dépendent de nombreux facteurs, il doit présenter de bonnes propriétés physiques (résistance aux chocs thermiques, à l'attrition, limitation des pertes de charges), de bonnes propriétés chimiques (résistance aux poisons, stabilité chimique), et enfin de bonnes performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité) pour promouvoir différentes réactions complémentaires telles que la réduction des NO_x , l'oxydation de CO et des hydrocarbures (HC) présents dans les effluents gazeux.



Actuellement la technologie du pot catalytique constitue une bonne approche pour réduire le pourcentage de polluants dans l'atmosphère. Nous nous intéresserons, dans le cadre du développement de ces procédés, plus particulièrement aux problèmes associés à l'élimination des NO_x. Leur formation est clairement expliquée par Zeldovich [6] suivant une réaction entre N₂ et O₂ favorisée à haute température et sous haute pression. Les proportions de NO_x issus de cette réaction dépendent également du régime de fonctionnement du moteur défini par le rapport Air/Fuel. L'augmentation du marché des véhicules diesel fonctionnant en milieu riche en oxygène justifie une attention particulière pour améliorer les procédés catalytiques existants ou développer de nouveaux systèmes catalytiques appliqués à ce type de véhicule.

Aujourd'hui la formulation des catalyseurs de post-combustion automobile est bien définie; les principaux constituants sont le platine et le rhodium dans des proportions Pt/Rh comprises entre 5 et 10. Cependant deux aspects sont contradictoires dans l'utilisation de rhodium dans les catalyseurs de post-combustion automobile, d'une part ses bonnes performances catalytiques supérieures à celles de tous les autres métaux nobles, d'autre part son prix de revient très élevé qui limite son emploi à de faibles teneurs.

Quelle alternative à l'emploi des métaux nobles?

Dans le but de limiter le coût de fabrication d'un pot catalytique lié à l'emploi de métaux nobles, les recherches se sont orientées vers le développement de nouveaux matériaux de substitution susceptibles de présenter des propriétés catalytiques comparables à celles des métaux nobles [7,9]. D'autre part différents processus réactionnels [8] visant à réduire l'émission des oxydes d'azote ont également été étudiés.

Parmi les différentes stratégies mises en oeuvre, la mise au point de catalyseurs capables d'activer la réaction de décomposition des NO_x constitue certainement la meilleure approche; le processus est simple et peu coûteux compte tenu de la faible stabilité thermodynamique de NO à basse température par rapport à O₂ et N₂ [10]. En revanche les métaux nobles à l'état réduit présentent l'inconvénient majeur de se désactiver rapidement

[11]. L'activation de la réaction de décomposition des oxydes d'azote a été étudiée sur des oxydes, cependant ce type de catalyseurs révèle également une sensibilité à l'oxygène [12]. Les programmes de recherche sur la décomposition de NO ne sont pas pour autant abandonnés. L'emploi de nouveaux catalyseurs à base de cuivre supporté sur oxydes ou sur zéolites NaY ou ZSM5 a conduit à des résultats prometteurs [13,14]. Cependant le mode de fonctionnement de ces catalyseurs est encore méconnu. L'instabilité de la phase active, la méconnaissance du degré d'oxydation du cuivre inclus dans la zéolite sont à l'origine de nombreuses controverses sur le mécanisme réactionnel [15].

La présence d'un agent réducteur tel que CO, dans le but d'éliminer l'oxygène adsorbé responsable de l'inhibition de la réaction de réduction de NO, apparaît donc indispensable. Cependant si cette dernière approche permet d'améliorer les performances des catalyseurs dans un environnement réactionnel non contrôlé, leur amélioration reste limitée en raison là encore de la méconnaissance de la nature des sites actifs du catalyseur, et du mécanisme réactionnel complexe.

Il apparaît donc important de connaître parfaitement le mécanisme des réactions qui interviennent en catalyse de post-combustion automobile, dans le but de définir des lois cinétiques capables de décrire correctement les différents processus réactionnels, et au delà d'optimiser les teneurs en métaux nobles voire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés semblables à celles des métaux nobles.

Dans ce but, nous avons étudié la cinétique des réactions de transformation de CO et NO en présence et en absence d'oxygène sur des catalyseurs à base de métaux nobles.

Le développement de cette étude se déroulera donc en cinq grandes parties :

- (1) Un rappel bibliographique portant principalement sur la cinétique des réactions de transformation de NO et CO fera l'objet de cette première partie.
- (2) Cette seconde partie sera consacrée à la description des techniques d'analyse utilisées et des protocoles expérimentaux suivis au cours de cette étude.
- (3) Nous rapporterons dans cette troisième partie les principaux résultats obtenus au cours de l'étude cinétique de la réaction CO+NO sur différents catalyseurs à base de platine et de rhodium. Nous essaierons d'estimer les effets de la nature du

support et de l'ajout d'un second métal et de cérium sur les performances catalytiques du platine.

- (4) Dans cette quatrième partie, nous relaterons l'étude cinétique de la réaction $\text{CO}+\text{NO}$ en présence d'oxygène principalement sur des catalyseurs $\text{Pt-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- (5) Enfin dans cette dernière partie nous développerons l'étude de la cinétique de la réaction $\text{CO}+\text{O}_2$ sur des catalyseurs à base de platine et de rhodium.

Ce travail a été mené dans le cadre d'un « Groupement de Recherche sur les Pots Catalytiques » stimulé par l'Institut Français du Pétrole et le CNRS, dans lequel ont collaboré différentes équipes de recherche provenant des universités de Strasbourg, Poitiers, Nancy, Lille, et enfin de l'Institut de recherche sur la Catalyse à Villeurbanne.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Nakajima, *Catalysis Today*, **10**, 1(1991)
- 2 K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35(4)**, 457(1993)
- 3 R.I. Masel, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28(2,3)**, 335(1986)
- 4 M. Funabiki, T. Yamada, and K. Kayano, *Catalysis Today*, **10**, 33(1991)
- 5 F.G. Dwyer, *Catal. Rev.*, **6**, 261(1972)
- 6 Y.B. Zeldovich, *Acta physiochem. URSS*, **21**, 577(1946)
- 7 a) S. Stetenga, N. Dekker, J. Bijsterboch, F. Kapteijn, J. Moulijn, G. Belot, and R. Roche, « *Catalysis and Automotive Pollution control II* », A. Crucq (Editor), Elsevier Amsterdam, p.353(1991)
b) F. Kapteijn, S. Stetenga, N. Dekker, J. Bijsterboch, and J. Moulijn, *Catalysis Today*, **16**, 273(1993)
- 8 A. Sepulveda-Escribano, C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz and J.L.G. Fiero, *Catalysis Today*, **17**, 167(1993)
- 9 G. Mabilon and D. Durand, *Catalysis today*, **17**, 285(1993)
- 10 M. Iwamoto and H. Hamada, *Catalysis Today*, **10**, 57(1991)
- 11 B.K. Cho and Stock, C.J. presented at the 1986 Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers, Miami Beach, FL, November 1986
- 12 M. Shelef and J.T. Kummer, *Chem. Eng. Symp. Serv.*, **67**, 74(1971)
- 13 S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Appl.Catal.*, **70**, L1(1991)
- 14 C.N. Montreuil, and M. Shelef, *Appl. Catal. B : Environ.* **1**, L1(1992)
- 15 M. Shelef, *Catal. Lett.*, **15**, 311(1992)

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CINETIQUE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DES NO_x PAR CATALYSE HETEROGENE

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CINÉTIQUE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DES NO_x PAR CATALYSE HÉTÉROGÈNE

Cette étude bibliographique se propose de faire une synthèse des travaux de recherche sur l'étude des mécanismes réactionnels de la réaction CO+NO, et sur la caractérisation des sites actifs du catalyseur impliqués dans la réaction catalytique. Ainsi trois grandes parties se dégagent dans cette mise au point bibliographique.

Dans une première partie nous aborderons les mécanismes réactionnels de la réduction de NO par CO, établis essentiellement sur des catalyseurs monocristallins. Nous regarderons notamment si les lois cinétiques obtenues à partir de ces catalyseurs modèles sont transposables aux cas de catalyseurs polycristallins.

Un second paragraphe sera consacré aux effets apportés par la modification des catalyseurs monométalliques à base de platine, par addition d'un second métal tel que le rhodium ou d'un agent promoteur (le cérium), sur leurs performances catalytiques.

Enfin la désactivation du catalyseur sera évoquée succinctement dans une dernière partie. Les effets de la désactivation peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés du catalyseur, et dans certains cas conduire à des changements de mécanismes réactionnels.

I.1 COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE LA RÉACTION CO+NO SUR MONOCRISTAUX ET CATALYSEURS SUPPORTÉS

La cinétique de la réaction de réduction de NO par CO a été largement étudiée en régime transitoire [1], stationnaire [2,3], à partir de méthodes d'échange isotopique [4]. D'autres techniques permettant de caractériser la nature des intermédiaires réactionnels ont été mises en oeuvre, telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge [5,6,7,8], ou la thermodésorption en température programmée [9]. La cinétique de cette réaction a d'autre part été étudiée dans des conditions opératoires variables notamment sous ultraviolette dans un domaine de pression voisin de 10^{-10} Torr [10], ou pour des pressions plus élevées [11,12].

Nous ne procéderons pas à une énumération longue et fastidieuse de tous les travaux concernant l'étude de la réaction CO+NO. Nous nous intéresserons principalement aux travaux significatifs concernant la cinétique de la réaction CO+NO. Il s'agit de comparer deux types d'études cinétiques, l'une fondamentale menée principalement sur des catalyseurs monocristallins [11,13,14,15], l'autre présentant un intérêt plus pratique et plus important sur des catalyseurs polycristallins [16,17,18].

I.1.1 MÉCANISME DE LA RÉACTION CO+NO

L'étude des performances de catalyseurs modèles, tels que les monocristaux de métaux nobles [10,16,19,20,21], dans le cadre de la réaction CO+NO, permet de caractériser avec une meilleure précision leurs propriétés catalytiques (activité, sélectivité), notamment d'isoler leur activité de facteurs complexes associés par exemple aux effets de support. Un second point important, apporté par l'analyse des performances de ce type de catalyseur consiste à établir un modèle cinétique fiable, décrivant correctement des différents processus réactionnels impliqués dans la réaction CO+NO.

Une des premières approches fondamentales rendant compte du mécanisme réactionnel de la réduction de NO par CO sur des catalyseurs monocristallins de platine (111) et (110) a été entreprise par Lambert et Comrie [10]. L'étude de la coadsorption de NO et CO à 27°C puis à température croissante leur a permis de proposer le mécanisme représenté sur la figure I.1, où interviennent les espèces intermédiaires N_{ads.} et O_{ads.} transformées principalement en N₂ et CO₂, O₂ et N₂O constituant des sous-produits de la réaction. La caractérisation d'espèces isocyanate NCO et NCO⁻ par spectroscopie

infrarouge dans cette étude, a été confirmée ultérieurement dans d'autres travaux [7,13,22] : cette observation est en conformité avec l'hypothèse d'un mécanisme dissociatif. Par ailleurs, le mécanisme décrit, met en jeu différentes espèces α et β NO adsorbées présentant une réactivité différente vis à vis de CO; la forme β constituant la forme active. Nous discuterons ultérieurement de la nature de ces espèces et de leur implication au niveau du fonctionnement du catalyseur.

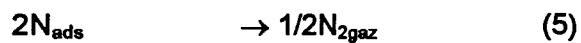
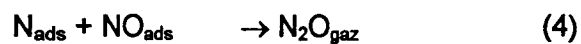
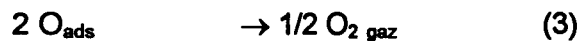
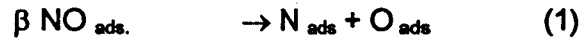
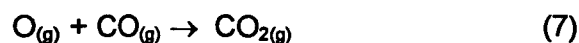
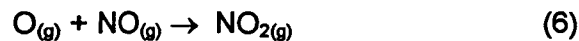


Figure I.1 : Mécanisme de la réaction CO+NO proposé par Comrie et coll. [10]

(ads. : espèce adsorbée sur un site métallique)

Ce mécanisme est basé sur des considérations purement thermodynamiques. Ainsi l'absence de NO₂ peut être justifiée à partir de la comparaison des variations d'enthalpie des réactions suivantes :



La différence entre l'enthalpie des réactions (6) et (7) proche de 226 kJ.mol⁻¹ [23] montre que la formation de CO₂ suivant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood serait favorisée. La formation de N₂ au détriment de N₂O ainsi que la transformation des espèces O_{ads.} préférentiellement en CO₂ peut être expliquée suivant la même approche; la comparaison des énergies de liaison [23] entre d'une part N₂ et O₂ et d'autre part N₂O et CO₂ montre que la formation d'espèces diatomiques N₂ est la plus probable, CO₂ constituant alors l'espèce triatomique la plus abondante.

$$E_{\text{I (N-N)}} - E_{\text{I (O-O)}} = 448 \text{ kJ}$$

$$E_{\text{I (OC-O)}} - E_{\text{I (ON-N)}} = 50 \text{ kJ}$$

Les travaux de Comrie présentent un intérêt supplémentaire lié à l'existence de différents domaines d'activité. Pour des taux de recouvrement en NO élevés, Comrie souligne le caractère inhibiteur de NO sur la réaction et attribue cet effet à la présence d'espèces α NO non réactives. En revanche à fortes pressions de CO, ce sont les espèces CO adsorbées qui auraient un effet inhibiteur sur la réaction de réduction de NO.

L'effet inhibiteur de NO sur la réaction de dissociation de NO est à l'heure actuelle bien connu [24,25,26], en revanche l'interprétation de cet effet est complexe. La formation d'espèces isocyanate ne semble pas à l'origine de ce phénomène [27], cette observation est vérifiée par d'autres études montrant d'une part leur instabilité sur le métal [7], d'autre part, la migration des espèces isocyanate formées sur rhodium vers le support [28,29]. La détérioration des performances catalytiques des métaux peut également être envisagée, cependant dans un domaine de températures inférieures à 227°C la formation d'oxyde de rhodium inactif n'est pas caractérisée [30]. Une interprétation plus quantitative a été formulée par Ng. Simon et coll. [5] où le caractère inhibiteur de NO sur la réaction de dissociation est justifié à partir de la valeur de la vitesse de désorption de NO faible, par comparaison avec celle du coefficient de collage de NO élevée. Ainsi l'inhibition de la réduction de NO à forte pression de NO serait contrôlée par l'équilibre d'adsorption-désorption de NO. Comrie corrèle la différence de réactivité des espèces α et β NO avec la force de la liaison entre NO et le métal. La dissociation de la molécule NO résultant de l'affaiblissement de la liaison N-O sera d'autant plus favorisée que la force de la liaison entre N et le métal sera grande.

L'effet inhibiteur de NO sur l'oxydation de CO par NO, en présence d'oxygène dans le mélange réactionnel, a également été étudié, sur un catalyseur polycristallin Rh/Al₂O₃. Oh [27] essaie d'expliquer cet effet sur la réaction CO+NO+O₂, à partir de comparaisons faites sur les cinétiques des réactions isolées CO+NO et CO+O₂. Il observe que la réaction d'oxydation de CO par NO et O₂ est gouvernée par les caractéristiques cinétiques de la réaction CO+NO plutôt que celles de la réaction CO+O₂, et conclut à un effet inhibiteur de NO sur la vitesse de réaction de transformation globale de CO par NO et O₂. Ainsi, Oh interprète ses résultats expérimentaux sur la base du mécanisme évoqué par Oh et Ng Simon et coll. [5] où intervient un blocage des sites actifs consécutivement à l'adsorption de NO.

Revenons maintenant sur la tentative d'interprétation de l'effet inhibiteur de CO proposée par Comrie. Il postule que la suppression plus importante de l'activité catalytique

observée à fort taux de recouvrement en CO ne peut pas être interprétée à partir des valeurs comparables des coefficients de collage de NO et CO. En revanche deux processus peuvent être responsables de cet effet : CO peut être à l'origine de la transformation de βNO active en αNO inactive (éq. 9) ou dans le cas d'une adsorption compétitive il peut déplacer NO préalablement adsorbé (éq. 8).



D'un point de vue expérimental, les signes opposés observés par Lambert et Comrie [10] sur les valeurs des fonctions de travail mesurées au cours de la chimisorption de NO et CO signifieraient que CO tend à extraire les électrons du métal au cours de son adsorption alors que NO exhiberait un effet donneur d'électrons. Cette interprétation est cohérente avec la structure électronique des molécules NO et CO libres à l'état gazeux. L'excédent d'électrons sur les orbitales 2pπ* de NO pourrait être transféré de la molécule NO chimisorbée vers le métal entraînant alors une augmentation de la densité électronique sur les sites métalliques voisins. D'un point de vue énergétique cette situation est particulièrement favorable pour adsorber CO au contact de tels sites. Ainsi le déplacement de NO par CO pourrait s'interpréter suivant un mécanisme concerté mettant en jeu un transfert de charge entre les deux molécules en interaction à travers le réseau du cristal. D'autres études expérimentales à partir notamment de mesures par spectroscopie infrarouge conduisent à des résultats comparables sur des catalyseurs à base de platine [31] où la molécule NO préadsorbée est déplacée à température ambiante lors de l'admission de CO dans la cellule.

La transformation de βNO en αNO peut s'interpréter suivant un mécanisme voisin. Ce processus s'accompagnerait d'une modification de la coordination de NO (transition NO ponté à NO linéaire).

D'une manière générale les observations expérimentales conduisant au mécanisme proposé par Comrie ne sont pas remises en cause, le mécanisme dissociatif décrit correctement la réaction de réduction dans un large domaine de conditions opératoires [11,32], bien que dans certaines conditions expérimentales, notamment dans une gamme de pression comprises 10⁻³ et 1 Torr, le mécanisme bimoléculaire [12] (Cf. fig.1.2) soit prédominant.

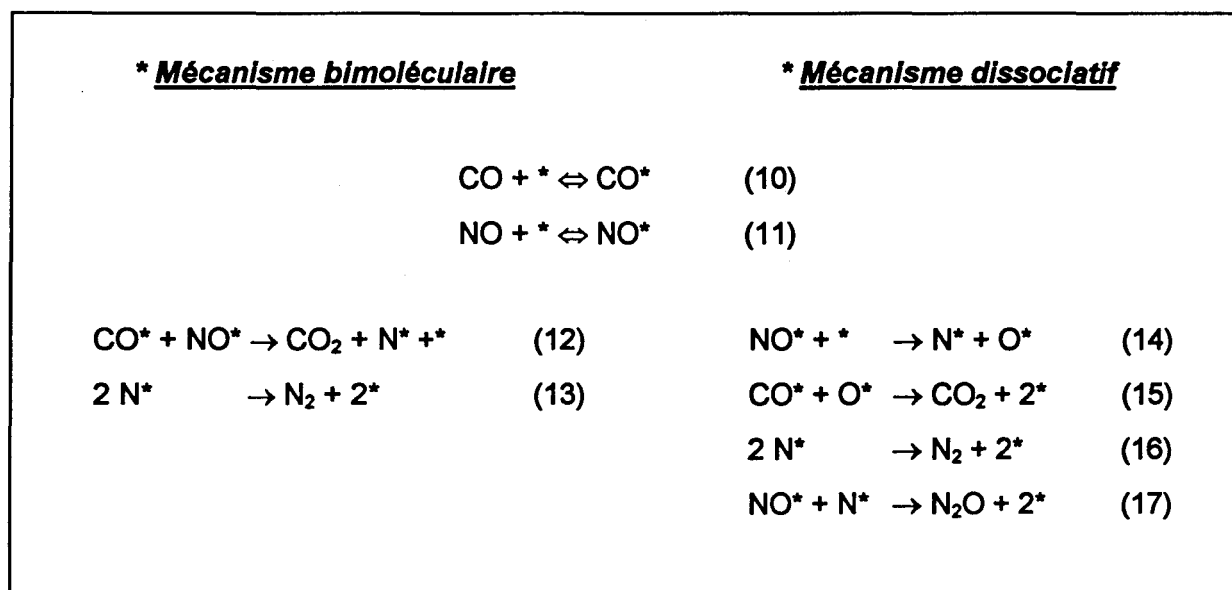


Figure I.2: Mécanisme dissociatif [11], et bimoléculaire [12] pour la réaction CO+NO.

Une autre étude cinétique menée sur Pt/SiO₂ [28] suivi par infrarouge confirme un mécanisme dissociatif. Cependant sur ce type de catalyseur, la désactivation du catalyseur perturbe les mesures expérimentales et ne permet donc pas d'établir un modèle cinétique fiable.

I.1.2 ROLE DU RHODIUM.

L'intérêt des catalyseurs à base de rhodium dans la réduction de NO en N₂ a été souligné par différents auteurs [33,34], montrant la plus grande capacité du rhodium à dissocier NO par rapport au platine. Le suivi de l'adsorption de NO et CO à 27°C sur un catalyseur monocristallin Rh(331) [35] par HREELS, spectroscopie Auger et spectrométrie de masse permet de caractériser la formation en surface d'espèces oxygène adsorbées et d'azote en phase gaz, un mécanisme semblable à celui proposé sur platine montre que l'oxygène produit par la réaction de dissociation de NO est éliminé par CO suivant un mécanisme de type Eley-Rideal (éq.18).



(*) site libre d'adsorption

Suivant les conditions expérimentales (température, pression), la réaction d'oxydation de CO par NO procède suivant un mécanisme de type Eley-Rideal ou

Langmuir-Hinshelwood (éq.15) [33,34]. Ces deux mécanismes d'oxydation de CO par l'oxygène peuvent intervenir également dans la réaction CO+NO catalysée sur rhodium polycristallin [36].

I.1.3 FORMATION DE N₂O

Il y a maintenant un accord général sur différents catalyseurs monométalliques ou bimétalliques mono ou polycristallins pour considérer N₂O comme un produit primaire [7,37,38,39]. Les valeurs des énergies d'activation apparente de formation de N₂O, mesurées sur des catalyseurs mono ou bimétalliques à base de platine et de rhodium dans un domaine de température voisin de 207°C, oscillent entre 33 et 38 kcal.mol⁻¹. D'autre part, les vitesses de réaction et les sélectivités mesurées sont indépendantes des pressions partielles en réactifs dans un domaine de pression compris entre 1 et 100 Torr. L'uniformité observée au niveau des performances de ces catalyseurs à basse température n'est plus vérifiée à haute température. Bien que N₂O constituerait encore sur Rh(111) [40] et Rh/Al₂O₃ [39] un produit primaire de réaction on observe à haute température une diminution de la sélectivité en N₂O. Cette tendance s'accroît sur d'autres catalyseurs à base de rhodium, où NO est totalement converti en N₂ à haute température [41,42] et à conversion élevée.

Les résultats obtenus dans notre laboratoire par Dathy et coll [43] sur des catalyseurs à base de platine et de rhodium corroborent les observations précédentes sur l'effet de la température et de la conversion sur la variation de la sélectivité en N₂O. D'autres paramètres expérimentaux tels que le temps de contact ont également été étudiés. La figure I.3, représentant l'évolution des taux de conversion de NO en N₂ et N₂O en fonction du taux de transformation global en NO montre d'une part la formation primaire de N₂ et N₂O et d'autre part la formation de N₂ au détriment de N₂O (réactions successives).

Sur la base de ces observations, deux processus compétitifs de formation de N₂ sont proposés (Cf. figure I.4) où N₂O intervient comme produit intermédiaire dans un des deux processus (eq.20).

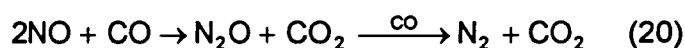


Figure I.4 : Processus de formation de N₂ sur PtRh/Al₂O₃

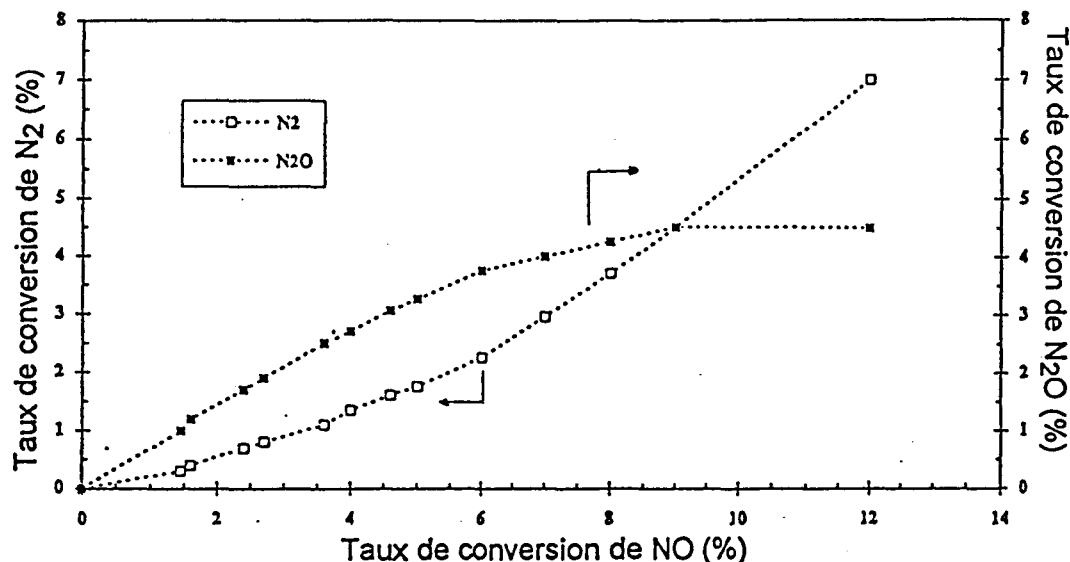
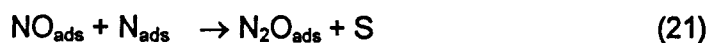


Figure 1.3 : Evolution du taux de conversion de NO en N₂ et N₂O en fonction de la conversion globale en NO sur PtRh/Al₂O₃

Les conclusions apportées par ces différentes études montrent la nécessité de modifier le mécanisme de la réaction CO+NO, en y faisant apparaître notamment des espèces N₂O_{ads}. Ainsi contrairement au mécanisme proposé par Comrie et Bell trois étapes supplémentaires sont à considérer :

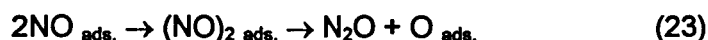


(S) : site libre d'adsorption

La formation des espèces N₂O_{ads} a été caractérisée par infrarouge [4]. Hyde [38] propose la formation de N₂O à partir d'espèces dinitrosyle Rh(NO)₂ adsorbées sur des sites de rhodium présentant un caractère cationique. Ceux-ci pourraient correspondre à des atomes situés sur les arêtes et les coins de la particule de rhodium ou à des entités en forte interaction avec l'alumine.

Un autre processus de formation de N₂O lors de la réduction de NO par CO sur des catalyseurs Pt/TiO₂ et Pt/Nb₂O₅ à 27°C a été proposé correspondant à la décomposition

d'un dimère de NO (eq.23) [44]. Cette réaction serait activée par la présence de lacunes en oxygène sur le support produites au cours de sa réduction.



Le fonctionnement du catalyseur dépend fortement de la composition du mélange réactionnel. En milieu très oxydant, la décomposition de N₂O, activée sur métaux nobles (eq.24) constitue l'étape cinétiquement limitante [45].



La présence de CO dans le mélange réactionnel permet d'éviter l'accumulation des atomes d'oxygène adsorbés, augmentant ainsi la vitesse de la réaction. L'étude cinétique de la réaction simple N₂O+CO menée sur deux catalyseurs, monocristallin Rh(111) et polycristallin Rh/Al₂O₃ [26], conduit à des valeurs comparables pour les énergies d'activation et les ordres partiels en réactif N₂O (Cf. tableau I.1). L'analyse de ces différents paramètres cinétiques permet de définir le mécanisme réactionnel, et de préciser l'étape déterminante de la réaction. Ainsi Belton et coll. [26], en accord avec les observations préliminaires de Mac Cabe et Wong [41], supposent une adsorption compétitives des réactifs CO et N₂O, A fort taux de recouvrement en CO ($\theta_{\text{CO}} \geq 0,9$), l'étape cinétiquement limitante correspondrait à la réaction de dissociation de N₂O.

CATALYSEURS	Rh(111)	Rh/Al ₂ O ₃
E _a (kcal./mol)	40,0	40,5
Ordre partiel /CO	-1,2	-1,1 (291°C) -0,86 (310°C)
/N ₂ O	1 (352°C)	0,65

Tableau I.1: Paramètres cinétiques obtenus dans le cadre de la réaction N₂O+CO sur des catalyseurs Rh(111) et Rh/Al₂O₃ [26].

D'un point de vue expérimental, la détection de faibles quantités de N₂O au cours de la réaction CO+NO à haute température ne signifie pas que la vitesse de formation de N₂O soit négligeable. Les mesures des vitesses de la réaction CO+N₂O isolée et incluse dans la

réaction globale CO+NO montre, dans ce dernier cas, des vitesses deux à trois fois plus grandes que dans le premier cas [46,47]. Une première interprétation concernant les variations importantes enregistrées sur la vitesse du processus de réduction de N₂O par CO isolé ou inclus dans la réaction globale CO+NO fut proposée par Bell [39] et Cho [4]. Ces variations de vitesse seraient dues à une inhibition du processus de décomposition de N₂O, occasionnée par une forte adsorption de CO, plus importante sur la réaction CO+N₂O isolée.

Une étude plus approfondie de cette réaction, menée sur des catalyseurs à base de rhodium, conduit Cho [46] à proposer une interprétation qui s'appuie sur un mécanisme où l'étape d'adsorption de N₂O (eq.25) serait déterminante. L'analyse du facteur d'efficacité (Cf. Tabl. I.2) révèle une amélioration de la vitesse de réduction du produit intermédiaire N₂O dans la réaction CO+NO. Cho [46] interprète cette observation par une augmentation du taux de recouvrement en N₂O consécutif à une diminution de l'effet inhibiteur de CO sur la réaction CO+NO globale. Ce dernier effet est interprété par une augmentation d'intensité de l'interaction répulsive entre les atomes d'azote et la molécule CO adsorbée favorisant sa désorption et la création consécutive de sites libres d'adsorption pour N₂O.

Taux de recouvrement	Système isolé	Système Global
Θ_{CO}	0,880	0,376
Θ_{N_2O}	$1,466.10^{-9}$	$5,072.10^{-7}$
Θ_V	0,120	0,274
Θ_N	0,0	0,344
Θ_{NO}	0,0	$5,417.10^{-3}$
facteur d'efficacité		
η	1,0	346

Tableau I.2 : C_{NO}=C_{N₂O}=400 ppm pour la réaction CO+N₂O isolée et globale [46].

A partir des différents travaux évoqués dans ce chapitre, un mécanisme réactionnel pour la réduction de NO par CO peut être proposé (Cf. Figure I.5), où interviennent les étapes élémentaires suivantes :

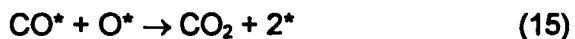
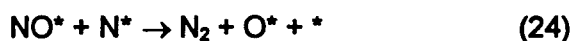


Figure I.5 : Mécanisme réactionnel de la réaction CO+NO.

A basse température la sélectivité en N₂ peut être gouvernée par la vitesse de décomposition de N₂O (eq.22) et la désorption de N₂O (eq.25) [5]. Un autre mécanisme de formation de N₂ a été proposé [20] faisant intervenir à basse température l'étape (24), alors qu'à haute température la recombinaison d'atomes d'azote serait prépondérante (eq.16). La prédominance d'un de ces deux mécanismes peut dépendre d'autres facteurs associés principalement à la structure du catalyseur. Comrie [10] montre dans des conditions de taux de recouvrement en CO identiques, des différences d'activité importantes sur des monocristaux Pt(111) et Pt(110), le catalyseur le plus actif étant Pt (111) L'arrangement des atomes de platine sur le plan (111) est plus favorable à la dissociation de NO. Cet effet cristallographique sur les performances de ces deux catalyseurs, s'accompagne de variations au niveau des grandeurs macroscopiques telles que les vitesses de réaction ou l'énergie d'activation de la réaction. La comparaison des performances des deux catalyseurs monocristallins Pt(410), Pt(100) souligne également des variations importantes sur les valeurs des vitesses de transformation de NO [48,49,50].

D'autres paramètres peuvent être responsables d'évolution des performances catalytiques associés à des effets électroniques et pouvant avoir pour origine des changements de structure [51]. L'étude de la désorption de NO en température programmée menée sur des catalyseurs Rh/Al₂O₃ caractérisés par différentes dispersions en métal [52] sont en bon accord avec ce concept de base selon lequel la modification des propriétés catalytiques avec la taille de particule serait déterminée par des facteurs purement géométriques.

I.1.4 SENSIBILITE DE LA REACTION DE REDUCTION DE NO PAR CO A LA STRUCTURE DU CATALYSEUR

La sensibilité de la réaction CO+NO à la structure du catalyseur peut être démontrée par l'existence d'une relation entre la taille de particules de métal et la vitesse de la réaction catalytique. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ce phénomène :

- *orientation cristallographique.*
- *effet de support*
- *effet de la taille de particule*

Contrairement aux catalyseurs à base de platine, le premier paramètre cité ci-dessus ne semble pas avoir d'effets significatifs sur la vitesse de la réaction mesurée sur des catalyseurs à base de rhodium. En effet l'étude cinétique de cette réaction menée sur Rh(111) et Rh(100) [53] montre une faible sensibilité liée à l'orientation cristallographique de la surface. Oh et coll. [54] ont étudié la réaction CO+NO sur rhodium supporté sur alumine α et Θ ainsi que sur silice, un faible effet du support est mis en évidence sur l'activité et la sélectivité du métal, en revanche ils montrent clairement une augmentation de la vitesse avec la taille de particules de métal.

D'un point de vue expérimental la sensibilité à la structure d'un catalyseur peut être caractérisée à partir des variations enregistrées sur les valeurs des énergies d'activation et des vitesses spécifiques (Cf. tableau I.3).

% Rh	Dispersion (%)	Taille de particules (nm)	E _a (kcal.mol ⁻¹)	TON (200°C) (mol NO conv/s.mol de Rh acc.)
0,46	95	1,16	25	4,1.10 ⁻⁴
2,25	84	1,31	14	4,8.10 ⁻³
2,44	71	1,55	20	4,5.10 ⁻³
5,84	41	2,65	22	8,4.10 ⁻³
11,21	25	4,32	30	1,4.10 ⁻²

Tableau I.3 : Effet de la dispersion du métal sur les performances de catalyseurs à base de rhodium [55].

Les études concernant l'effet de la dispersion de catalyseurs Rh/Al₂O₃ [55] et de l'effet de la teneur en métal sur Rh/SiO₂ [2], conduisent aux mêmes conclusions : la réaction de dissociation de NO est sensible à la structure du catalyseur. L'étape de dissociation de NO est activée différemment suivant l'arrangement des atomes métalliques en surface. Différentes études menées à basse température principalement sur des monocristaux Pt(111), Pt(110) [10] ou Pt-Rh(111), Pt-Rh(100) [19] montrent que l'arrangement des atomes sur les plans (111), caractérisés par une coordinence élevée, est propice à la dissociation de NO. Ces atomes dans le cas de catalyseurs supportés se retrouvent principalement sur les plans des particules de métal, leur proportion dépendra donc de la taille de la particule de métal.

Cette sensibilité de la réaction CO+NO à la structure est établie principalement sur des catalyseurs à base de rhodium. La comparaison des vitesses de réduction de NO par CO sur Rh(111) et Rh/Al₂O₃ [20] montre une bonne concordance des valeurs expérimentales obtenues sur Rh(111) avec les valeurs optimisées à partir d'un modèle mathématique (Cf. figure I.6). En revanche, les valeurs expérimentales déterminées sur Rh/Al₂O₃ ne sont plus corrélables avec les vitesses prédites par le modèle. On justifie ce mauvais accord par des facteurs de sensibilité de la réaction à la structure du catalyseur.

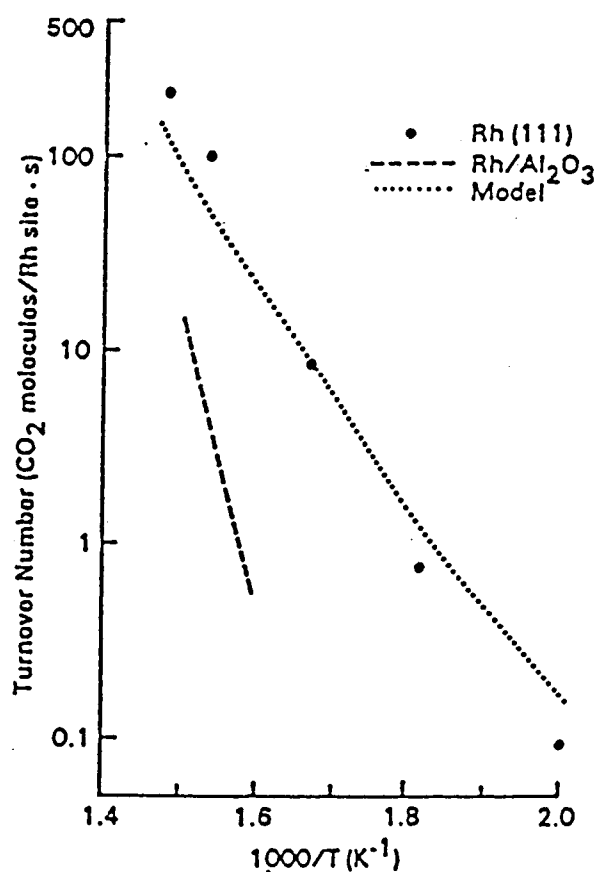


Figure I.6 : Comparaison des vitesses spécifiques de la réaction NO+CO mesurées sur Rh(111), Rh/Al₂O₃ (P_{NO}=P_{CO}=0,01 atm) avec les valeurs théoriques obtenues à partir d'un modèle mathématique [71].

Une réaction de dissociation de NO moins rapide sur le catalyseur supporté serait à l'origine des différences de réactivité observées. Une faible proportion des sites de rhodium sur le catalyseur Rh/Al₂O₃, serait impliquée dans la réaction de dissociation de NO contrairement au catalyseur Rh(111). Une tentative d'interprétation est proposée par Oh dans laquelle il considère que l'adsorption de CO sur le rhodium favoriserait sa redispersion à la surface du support sous la forme d'atomes isolés inactifs dans la réaction de dissociation de NO.

Une autre interprétation de la sensibilité de la réaction a été proposée après analyse de résultats obtenus à partir de différentes techniques telles que la désorption en température programmée (DTP) ou la spectroscopie d'absorption IR de NO adsorbé. Les variations enregistrées sur les vitesses de désorption de N₂ pourraient être à l'origine de la sensibilité de la réaction CO+NO à la structure du catalyseur. Ces observations sont confirmées sur d'autres catalyseurs monocristallins Rh(100), (111) et (110) [56] à partir d'étude de thermodésorption de NO.

Le suivi de l'adsorption de NO et de sa désorption en montée en température sur des catalyseurs à base de rhodium a permis d'identifier à partir des pics de désorption de N₂ deux processus de formation de N₂ intervenant dans des domaines de température différents (Cf. figure I.7).

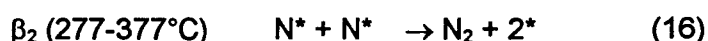
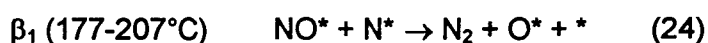


Figure I.7 : Etapes élémentaires de formation de N₂.

Le maximum correspondant à chaque pic de désorption β_1 et β_2 dépend de la taille des particules de rhodium. La formation de N₂ suivant le second processus (16) est activée principalement sur les petites particules. L'existence de ces deux processus a été vérifiée au cours d'autres études [20,57] de désorption de N₂. Altmann et Gorte [57] montrent notamment une augmentation de l'énergie d'activation correspondant à la recombinaison de deux atomes d'azote pour former N₂, confirmant également que le processus de désorption de N₂ pourrait être à l'origine de la sensibilité de la réaction de réduction de NO à la structure du catalyseur.

Cho [20] montre que dans les conditions expérimentales suivantes ($P_{CO}=P_{NO}=0,01\text{atm}$ - $T=227^\circ\text{C}$), la surface de monocristaux Rh(111) serait recouverte essentiellement d'atomes d'azote. Il postule que l'étape cinétiquement limitante de la réaction CO+NO ne serait plus la réaction de dissociation de NO mais l'étape de désorption de N₂ dans les conditions où Θ_N est grand. Sur un catalyseur semblable l'étude de la réaction CO+NO menée à pression modérée (1-100 Torr) [40] montre que cette interprétation est très hypothétique. En effet l'incertitude importante sur les mesures des constantes de vitesse de désorption de N₂ ne permet pas d'identifier formellement l'étape cinétiquement limitante de la réaction. Bien qu'apportant des résultats contradictoires, ces deux travaux revendiqués par Cho et Belton mettent en évidence l'importance de l'étape de désorption de N₂ dans la définition correcte d'une loi de vitesse pour la réaction CO+NO. Une étude complémentaire de la cinétique de la réaction de recombinaison de deux atomes d'azote suivie par DTP [58] leur apporte des éléments d'information. Elle montre que la vitesse de cette étape de désorption de N₂, à Θ_N élevé, est très rapide éliminant ainsi l'éventualité où la vitesse de la réaction globale serait déterminée par l'étape de recombinaison de deux atomes d'azote.

Ces variations enregistrées sur les domaines de température de désorption pourraient être engendrées par d'autres effets notamment électroniques entre le métal et le support. La nature et l'intensité de cette interaction dépend fortement de la dispersion, de la taille de la particule ou de sa morphologie. Cependant les interactions type « SMSI » sont rarement évoquées sur des catalyseurs à base de Rh en raison du nombre important d'orbitales d vacantes rendant plus difficile leur saturation [59].

I.2 MODIFICATION D'UN CATALYSEUR MONOMETALLIQUE PAR L'AJOUT D'UN SECOND METAL OU D'AGENTS PROMOTEURS

I.2.1 OPTIMISATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES

Nous avons évoqué précédemment l'amélioration de l'activité des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh par rapport aux catalyseurs monométalliques. Cet effet est souvent associé à l'existence d'une synergie entre les deux métaux, ainsi le bimétal obtenu présentera des propriétés singulièrement différentes de celles des catalyseurs monométalliques. L'origine de cet effet est difficile à caractériser, en effet la surface du

catalyseur bimétallique peut être visualisée de différentes manières : soit comme un mélange statistique de sites de Rh ou de Pt métallique, chacun préservant ses propriétés intrinsèques ou, au contraire, deux sites de Pt et de Rh voisins vont interagir et vont pouvoir suivant des effets électroniques, modifier leurs propriétés d'adsorption. La comparaison des activités des catalyseurs Rh(111) et Pt₁₀Rh₉₀(111) [5] pour la réaction CO+NO dans un domaine de température compris entre 300°C et 375°C montre de faibles variations enregistrées sur les valeurs des énergies d'activation respectivement égales à 33,6 et 31,2 kcal.mol⁻¹, en revanche les vitesses spécifiques mesurées sur Pt₁₀Rh₉₀(111) sont plus faibles que sur le monocristal Rh(111) bien que la vitesse mesurée par atome de métal de rhodium accessible demeure inchangée. Le platine ne modifierait que faiblement les propriétés catalytiques du rhodium, ou pas du tout, par contre, il diluerait celui-ci diminuant ainsi le nombre d'atomes Rh° en surface et, consécutivement, l'activité du bimétallique.

D'autres études comparatives sur la réaction NO+CO ont été réalisées. Par exemple Siera et coll. [19] établissent la séquence de réactivité suivante pour des bimétalliques monocristallins :



Les différences de réactivité enregistrées entre ces différents bimétalliques sont dues aux variations de composition de surface en rhodium : le catalyseur Pt-Rh(111), le plus actif présente également la teneur superficielle en rhodium la plus grande. Il apparaît que les performances de ce type de catalyseur monocristallin est sensible d'un part à la structure du catalyseur, et d'autre part à sa composition de surface. La vitesse de la réaction de dissociation de NO sur Pt-Rh(100) dépend fortement du taux de recouvrement en NO : aux faibles taux de recouvrement en NO, le bimétal présente les propriétés caractéristiques d'un catalyseur Rh(111), inversement, à fort taux de recouvrement, il retrouve les propriétés catalytiques du platine.

Dans le cas de catalyseurs bimétalliques supportés, la capacité d'adsorption du catalyseur et donc ses propriétés catalytiques vont dépendre étroitement du mode opératoire suivi au cours de leur préparation [42].

L'étude de la réaction CO+NO+O₂ [60] sur deux catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al₂O₃ préparés par coimprégnation et par imprégnations successives montre des

performances catalytiques différentes pour ces deux catalyseurs. La synergie observée sur le bimétal obtenu par coimprégnation serait régie par la probabilité de trouver deux sites de Pt et Rh voisins. Cette formation d'alliage ne serait pas favorisée par imprégnations successives conduisant à la ségrégation des deux métaux sur le support [29]. L'étude séparée de la réaction d'oxydation de CO par l'oxygène sur un catalyseur Pt-Rh/Al₂O₃ [61] conduit aux mêmes observations que celles faites par Oh et Carpenter [60]. La préparation du catalyseur bimétallique par imprégnations successives favorise la ségrégation des deux métaux, où les distances entre le platine et le rhodium sont trop importantes pour permettre un effet de synergie bénéfique pour les performances catalytiques du bimétal en oxydation de CO.

D'autres interprétations de l'effet de synergie entre le platine et le rhodium sur l'activité du catalyseur en oxydation de CO sont proposées [62] où le platine stabiliserait le rhodium à l'état réduit sous sa forme Rh⁰.

Les catalyseurs bimétalliques sont souvent sensibles aux conditions expérimentales de la réaction. Un bimétal présentant une ségrégation en surface de platine ou de rhodium peut voir évoluer sa composition suivant la nature de l'environnement gazeux et les conditions de température de l'étude. Par exemple Anderson [63] montre à partir d'une étude par infrarouge sous atmosphère de CO et en montée en température des modifications de composition de surface importantes en platine et rhodium liées d'une part au frittage des particules de rhodium et d'autre part à son incorporation dans les particules de platine formant ainsi des particules bimétalliques plus actives en oxydation de CO.

1.2.2 EFFET DE L'AJOUT DE CERIUM

L'oxyde de cérium constitue un composant essentiel dans un catalyseur trois voies en raison de son rôle multiple sur les propriétés physico-chimiques du catalyseur. Cependant l'effet apporté par l'addition de cérium sur les propriétés d'un catalyseur bimétallique conduit à des résultats parfois contradictoires [64,65], et par conséquent difficilement interprétables. En effet les catalyseurs métalliques ou bimétalliques obtenus après ajout de cérium peuvent présenter des propriétés très différentes suivant la teneur en cérium [42] et suivant la nature du prétraitement du catalyseur [58].

A EFFET DE LA TENEUR EN CERIUM DU CATALYSEUR

L'effet de la teneur en cérium sur les propriétés catalytiques de Rh/Al₂O₃ a été étudié par Oh [42]. Les courbes d'Arrhénius (Cf. fig.1.8) définies sur différents catalyseurs présentant des teneurs variables en cérium montrent qu'à de faibles teneurs (< 2%), l'énergie d'activation est voisine de celle obtenue sur un catalyseur sans cérium. En revanche, à fortes teneurs on enregistre une diminution de l'énergie d'activation de la réaction, de la sélectivité en N₂O, et un déplacement vers les valeurs positives de l'ordre partiel en NO.

Bien que la cinétique de la réaction CO+NO sur Rh/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ et Pt-Rh/Al₂O₃ soit modifiée par un ajout de cérium, Oh n'envisage pas un changement de mécanisme réactionnel de la réaction CO+NO. La formation de N₂ est expliquée selon les deux processus évoqués précédemment : à basse température, la réaction (24) serait à l'origine de la formation de N₂ tandis qu'à haute température le mécanisme de recombinaison de deux atomes d'azote prédominerait (16). La vitesse globale de la réaction s'exprimerait par la relation suivante tenant compte des deux processus de formation de N₂.

$$V_{NO} \cong 2 (k_{N_2O} + k'_{N_2}) \Theta_{NO} \Theta_N + k_{N_2} \Theta_N^2 \quad (26)$$

Le premier terme de cette équation est associé à la formation de N₂ et N₂O à basse température, tandis que le second terme correspond à la formation de N₂ à haute température par recombinaison de deux N_{ads}. Pour des températures inférieures à 300°C, le second processus peut être négligé, la vitesse de transformation de NO peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$V_{NO} \cong 2 (k_{N_2O} + k'_{N_2}) \Theta_{NO} \Theta_N \quad (27)$$

Oh s'appuie sur les conclusions proposées, par Hecker et Bell [39], pour interpréter leurs mesures cinétiques obtenues Rh/SiO₂. Hecker observe lorsque la surface du catalyseur est totalement recouverte par NO adsorbé, un ordre négatif par rapport à la pression de NO. Dans ces conditions expérimentales l'étape limitante est généralement la dissociation de NO. Les résultats de Oh sont en contradiction avec les observations de Hecker et Bell, en effet, il observe sur Rh-Ce/Al₂O₃ un ordre proche de zéro voire légèrement positif. Oh émet l'hypothèse que la réaction de dissociation serait suffisamment rapide pour ne plus constituer l'étape lente de la réaction, dans ces conditions la surface du

catalyseur serait recouverte principalement par NO_{ads} et N_{ads}, la fraction de surface en sites libre ou occupée par CO_{ads} et O_{ads} étant négligeable. Ainsi Oh admet l'égalité suivante :

$$\Theta_{NO} + \Theta_N = 1 \quad (28)$$

La recombinaison des équation (27) et (28) conduit à l'expression suivante de la vitesse de réduction de NO sur Rh/Al₂O₃-CeO₂. Cette loi de vitesse rend compte de l'ordre positif par rapport à la concentration en NO déterminé à partir des vitesses expérimentales mesurées à 260°C.

$$V_{NO} = 2(k_{N_2O} + k'_{N_2})(1 - \Theta_{NO})\Theta_{NO} \quad (29)$$

Oh conclut que l'ajout de cérium ne modifierait pas le mécanisme de la réaction, en revanche il perturberait significativement les constantes de vitesses relatives aux différentes étapes élémentaires.

L'amélioration des performances du catalyseur après addition de cérium, liée principalement à l'augmentation de la vitesse de dissociation de NO, est expliquée par l'existence d'une interaction entre le métal et la cérium, celle-ci serait favorisée pour des teneurs élevées en cérium où la probabilité de retrouver des sites de cérium réduit au voisinage de la particule de métal serait maximum.

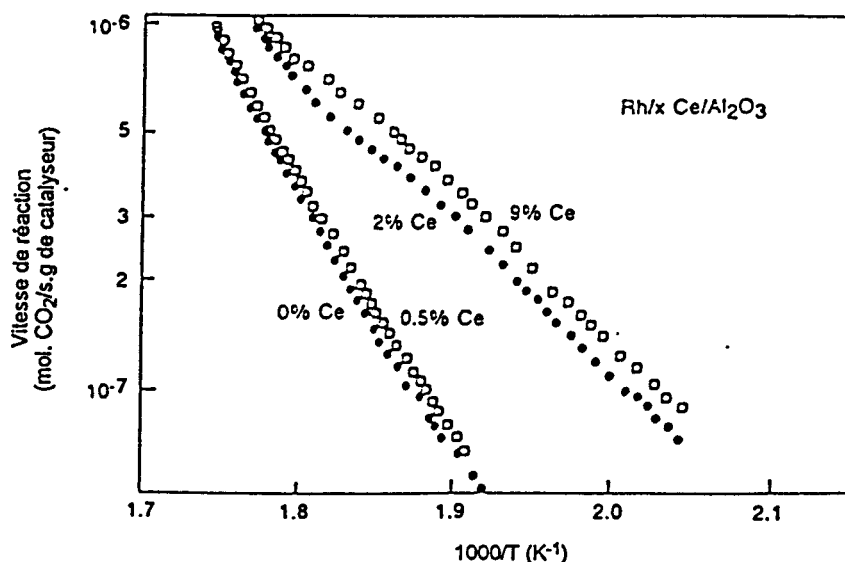


Figure 1.8 : Courbes d'Arrhénius obtenues dans le cadre de la réaction CO+NO sur des catalyseurs Rh/Al₂O₃ présentant des teneurs en cérium variables.

B EFFET DE LA NATURE DE L'ENVIRONNEMENT CHIMIQUE

Concernant ce dernier point les variations enregistrées sur les performances catalytiques sont essentiellement dues à des modifications morphologiques de la cérine. Chojnacki [66] montre, à partir d'une étude menée par microscopie à transmission et diffraction des électrons, qu'un traitement sous hydrogène à 650°C favorise la formation d'un film amorphe de Ce³⁺ sur la silice, en revanche un traitement oxydant entraînera un frittage de la cérine. L'effet promoteur de la cérine enregistré dans le cadre de la réaction de réduction de NO par CO va dépendre de la taille des particules de la cérine, plus celle-ci sera faible meilleure seront les performances du catalyseur [67]. Les variations d'activité suivant la morphologie de la cérine ne sont pas clairement expliquées; certains auteurs l'attribuent à une modification de sa capacité de stockage de l'oxygène [68], d'autres proposent une autre interprétation mettant en jeu la nature et l'intensité de l'interaction s'exerçant entre la cérine et le métal [69]. Le seul point d'accord entre ces différents travaux semble que l'effet promoteur de la cérine sur les performances du catalyseur intervient principalement en milieu réducteur [70].

L'interprétation de l'effet promoteur du cérium sur les propriétés du métal fait appel à de nombreux concepts développés dans le domaine de la catalyse. Nous proposerons un rapide aperçu de ces concepts évoqués au gré de différentes interprétations sur l'effet de la cérine sur les propriétés catalytique des métaux.

Gorte [71] suggère que l'altération des propriétés d'adsorption du rhodium supporté sur un matériau réductible tel que TiO₂ vis à vis de NO et CO est associée à un changement de morphologie des particules de rhodium.

Summers [65] caractérise une perte d'activité importante en oxydation de CO avec une augmentation de la teneur en cérium, il attribue cette évolution à une diminution importante de la dispersion du Pt. La formation d'une interaction forte (SMSI) déjà soulignée par d'autres auteurs [72] est justifiée principalement par une encapsulation du métal.

Yao et Kummer [73] préfèrent évoquer les propriétés redox de la cérine, plutôt qu'interpréter la modification des propriétés des métaux par l'existence d'une interaction forte entre le métal et la cérine altérant les propriétés électroniques du métal.

Enfin un dernier aspect évoqué dans la littérature est la promotion de nouveaux sites catalytiques consécutivement à l'ajout de cérium. Différents auteurs [74,75], soulignant une amélioration de l'activité des catalyseurs Ni/SiO₂ et Pt/Al₂O₃ par l'ajout de cérine, respectivement dans les réactions CO+H₂ et CO+O₂, attribuent cet effet promoteur à la formation de nouveaux sites catalytiques localisés à l'interface métal-support (Cf. figure I.10). Cette dernière interprétation reçoit le plus d'attention dans les travaux sur des systèmes catalytiques à base de cérine. Ainsi l'activité de catalyseurs Pt/Al₂O₃-CeO₂ et Pt/CeO₂, en oxydation de CO par O₂ [75] ou NO [76] à faible température, serait due principalement à la réactivité des oxygènes de la cérine réagissant avec CO pour former CO₂ et des lacunes en oxygène (eq. 30). Ces lacunes seraient capables d'activer la dissociation de O₂ (eq 32) et NO (eq. 33) (Cf. figure I.9). Le mécanisme suivant a déjà été rapporté dans la littérature notamment par Harrison et coll. [77], nous pouvons également citer en exemple les travaux menés dans notre laboratoire sur des catalyseurs Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ qui font état d'un tel mécanisme [78].

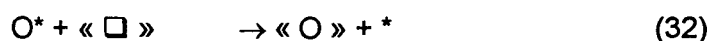
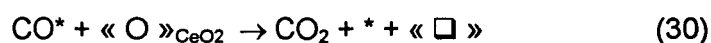


Figure I.9 : Mécanisme de la réaction CO+NO et CO+O₂ intervenant sur la cérine.

Une désactivation du catalyseur Pt/Al₂O₃-CeO₂ est enregistrée en milieu oxydant. Le catalyseur désactivé retrouve les propriétés d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ obéissant ainsi à un mécanisme classique de type Langmuir-Hinshelwood. L'oxydation des atomes de platine métallique sous la forme PtO₂, à l'interface platine-cérine, serait responsable de la désactivation.

Zafiris et Gorte [79] caractérisent également la réactivité des oxygènes de la cérine vis à vis de CO, cependant ils proposent un mécanisme d'oxydation de CO par O₂ où intervient un processus de migration des « O » de la cérine vers le rhodium et n'associeraient donc pas l'effet promoteur de la cérine à la création de nouveaux sites catalytiques.

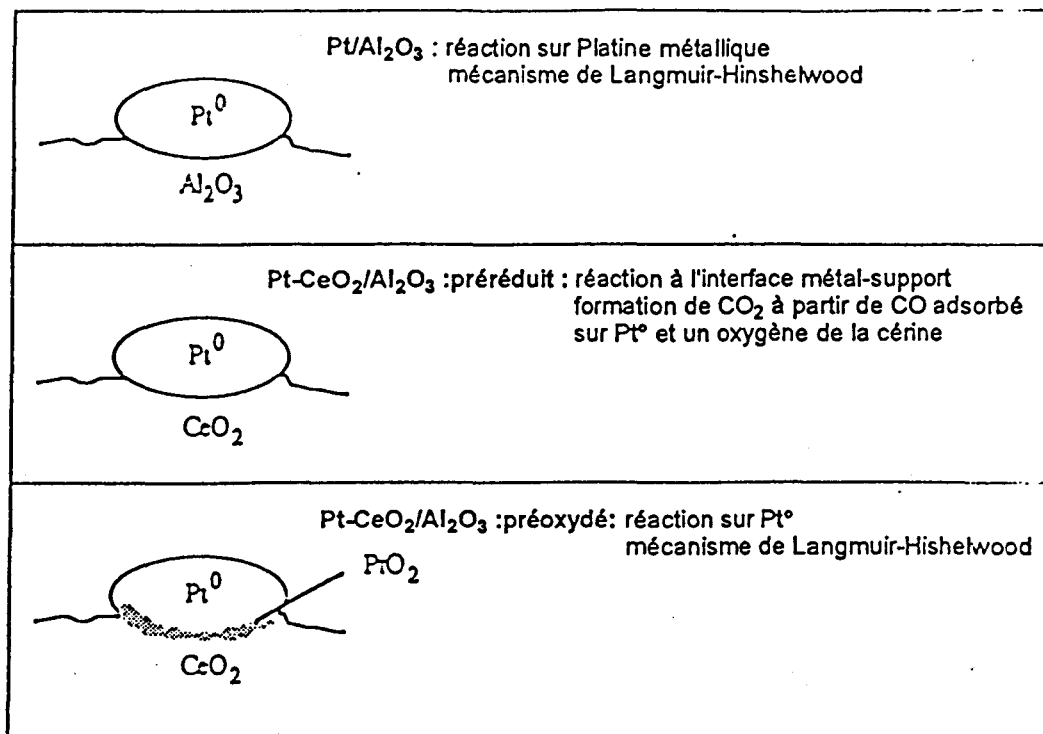


Figure 1.10 : Représentation schématique des différents sites et des mécanismes de la réaction CO+O₂ sur Pt/Al₂O₃ et Pt-CeO₂/Al₂O₃. [75]

Enfin nous clôturerons ce paragraphe en évoquant, la comparaison des activités mesurées sur les catalyseurs Rh/Al₂O₃ et Rh-CeO₂/Al₂O₃ [58], montrant que dans le premier cas l'activité peut être reliée à la dispersion du métal contrairement à ce qu'on observe sur le catalyseur Rh-CeO₂/Al₂O₃ où cette corrélation n'est plus observée. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les travaux cités précédemment où la formation de nouveaux sites d'adsorption situés en lisière de la particule de métal en contact avec la cérine serait responsable de cette différence de réactivité. La décoration des particules de rhodium par la cérine [80] pourrait être à l'origine de leur formation, ce processus serait activé par la température mais dépendrait également de la teneur en cérine du catalyseur.

I.3 ETUDE DE LA DESACTIVATION DES CATALYSEURS.

La désactivation d'un catalyseur revêt un caractère important lorsqu'on étudie la cinétique d'une réaction catalytique. La définition d'une loi de vitesse ne peut présenter un intérêt que si la phase active du catalyseur est stable. Les vitesses mesurées dans les

conditions expérimentales de la désactivation d'un catalyseur ne pourront en aucun cas conduire à la proposition d'un modèle cinétique fiable.

Il apparaît donc important d'identifier et de remédier aux phénomènes de la désactivation. Ceux-ci peuvent être gouvernés par différents processus :

- * Adsorption d'un poison à la surface [28,81]
- * Restructuration de la surface [82,83,84,85]
- * Réaction de transformation de phases [86,87,88]

L'étude de la désactivation de catalyseurs de post-combustion utilisés dans les conditions de fonctionnement d'un pot catalytique, à haute température [89,90], a permis de caractériser principalement deux mécanismes de désactivation, associés d'une part au frittage des particules de métal activé à haute température, et d'autre part à l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur.

Les phénomènes de frittage-redisersion, observés dans le cadre de l'étude de la réaction CO+NO, dépendent des différents paramètres opératoires tels que la température [55] ou la nature chimique de l'environnement réactionnel [58]. En milieu réducteur (excès de CO), on favorise le frittage du rhodium à haute température [55]. En revanche, l'agglomération réductrice des particules de rhodium est fortement inhibée en présence de NO dans le mélange réactionnel [58]. Kaspert et coll. [55] montre qu'une augmentation de la taille particule en milieu réducteur et haute température est responsable des variations importantes de l'énergie d'activation, et des vitesses spécifiques de réaction. Ils attribuent ces variations à un changement de mécanisme de formation de N₂.

Une autre cause à l'origine de la désactivation est le blocage des sites actifs par un réactif ou un produit de la réaction, nous pouvons citer en exemple l'effet inhibiteur de l'oxygène adsorbé souvent évoqué dans la réaction de décomposition de NO. La formation de carbone produit par la dissociation de CO rarement souligné dans les travaux menés à basse température peut néanmoins être examinée comme un paramètre responsable de la désactivation [91]. Enfin l'adsorption de réactifs ou produits de la réaction peut non seulement bloquer les sites actifs de la réaction mais également modifier les propriétés électroniques des métaux [28].

Plusieurs solutions pour remédier aux phénomènes de la désactivation ont été proposées parmi lesquelles l'introduction de cérium. La formation de lacunes anioniques

occasionnée par la réduction de la cérine au cours d'un traitement sous hydrogène stabiliserait la phase métallique [64]. Par ailleurs l'introduction de cérium améliorerait la stabilité des métaux nobles en décomposition de NO. Cette amélioration peut être reliée à la diminution du caractère inhibiteur de l'oxygène sur la réaction. Loof [92] montre que les atomes d'oxygène sur le métal peuvent être soumis à deux processus liés à leur capacité à se déplacer du métal vers le support (spillover) ou à migrer dans le réseau du métal. En présence de cérium, la vitesse de recharge des oxygènes associée, au premier processus, serait très rapide inhibant la passivation du métal à l'origine de la désactivation du métal.

I.4 CONCLUSION

Les études fondamentales sur les mécanismes réactionnels, ou la nature des sites actifs, des réactions impliquées en catalyse de post-combustion automobile ouvrent de nouvelles perspectives plus appliquées. Elles peuvent apporter des informations fondamentales dans le cadre d'études sur la modélisation du mode de fonctionnement d'un pot catalytique où il est difficile de définir une loi de vitesse précise en raison de phénomènes complexes associés aux transferts de chaleur ou de matière [93,94].

Par ailleurs, une meilleure compréhension des processus réactionnels intervenant à l'échelle moléculaire permettraient de rationaliser l'emploi de métaux nobles dans les catalyseurs de post-combustion dans le but de limiter au maximum leur teneur tout en évitant leur empoisonnement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.A. Bauré, D.T. Wickham and B.E. Koel, *J. Catal.*, **119**, 238(1989)
- 2 W.C. Hecker and R.B. Breneman, A. Crucq, A. Frennet (Eds.) « Catalysis and Automotive Pollution Control » Elsevier, Amsterdam, p.257(1987).
- 3 K.C. Taylor and J.C. Schlatter, *J. Catal.*, **63**, 53(1980)
- 4 B.K. Cho, B.H. Shanks, and J.E. Bailey, *J.Catal.*, **115**, 486(1989)
- 5 K.Y. Simon Ng, D.N. Belton, S.J. Shmieg and B.E. Fisher, *J. Catal.*, **146**, 394(1994)
- 6 E. Novak and F. Solymosi, *J. Catal.*, **125**, 112(1990)
- 7 W.C. Hecker and A.T. Bell, *J. Catal.*, **85**, 389(1984)
- 8 R. Dictor, *J. Catal.*, **109**, 89(1988)
- 9 E.I. Altman and R.J. Gorte, *J. Catal.*, **113**, 185(1988)
- 10 R.M. Lambert and C.M. Comrie, *Surf. Sci.*, **46**, 61(1974)
- 11 W. Aldoch and H.G. Linz, *Surf. Sci.*, **78**, 69(1978)
- 12 R.L. Klein, S.B. Shwartz and L.D. Shmidt, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4908(1985)
- 13 A. A. Davydov and A.T. Bell, *J. Catal.*, **49**, 345(1977)
- 14 A. Sherman and H Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2661(1932)
- 15 R.L. Klein, S.B. Shwartz and L.D. Shmidt, **89**, 4908(1985)
- 16 H.P. Bonzel, G Broden and G. Pirug, *J. Catal.*, **53**, 96(1978)
- 17 J. Kanski and T.N. Rodin, *Surf. Sci.*, **65**, 63(1977)
- 18 A. Amano and H.Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4201(1954)
- 19 J. Siera, F. Ruten and B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **10**, 353(1991)
- 20 S.H. Oh, G.B. Fisher, J.E. Carpenter and D.W. Goodman, *J. Catal.*, **100**, 360(1986)
- 21 L. Heezen, V.N. Killian, R.F. Van Slooten, R.M. Wolf and B.E. Nieuwenhuys, A. Crucq (Editor), « Catalysis and Automotive Pollution Control II », Amsterdam, p.381(1991)
- 22 G. Pirug and H.P. Bonzel, *J. Catal.*, **50**, 64(1977)
- 23 Handbook of Chemistry and Physics, 44th Edition (1962-63)
- 24 W. Root, L.D. Schmidt and G.B. Fisher, *Surf. Sci.*, **134**, 30(1983)
- 25 S. B. Shwartz, G.B. Fisher and L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4687(1986)
- 26 D.N. Belton and S. J. Schmiege, *J. Catal.*, **138**, 70(1992)
- 27 S.H. Oh and J.E. Carpenter, *J. Catal.*, **101**, 114(1986)
- 28 D'Arcy Lorimer and A.T. Bell, *J. Catal.*, **59**, 223(1979)
- 29 E. Novak and F. Solymosi, *J. Catal.*, **125**, 112(1990)
- 30 G.L. Kellog, *J. Catal.*, **92**, 167(1985)
- 31 G.M. Alilina, A.A. Davidov, I.S. Sazanova and V.V. Popovskii, *React. Kin. Catal. Lett.*, **27(2)**, 279(1985)
- 32 R.I. Masel, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28(2,3)**, 335(1986)

- 33 K.C. Taylor and J.C. Schlatter, *J. Catal.*, **63**, 53(1980)
- 34 L.L. Hegedus, J.C. Summers, J.C. Schlatter and K. Baron, *J. Catal.* **56**, 321(1979)
- 35 L.H. Dubois, P.K. Hansma and G.A. Samorgai, *J. Catal.*, **65**, 318-327(1980)
- 36 C.T. Campbell and J.M. White, *J. Catal.*, **54**, 289(1978)
- 37 T. Ilzuka and J.H. Lundsfort, *J. Mol. Catal.*, **8**, 391(1980)
- 38 E.A. Hyde, R. Rudham and C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 80, 531(1984)
- 39 W. C Hecker, A.T. Bell, *J. Catal.*, **84**, 200(1983)
- 40 D.N. Belton, C.L. DiMaggio, and K.Y. Simon Ng, *J. Catal.*, **144**, 273(1993)
- 41 R.W. Mc Cabe and C. Wong, *J. Catal.*, **121**, 422(1990)
- 42 S.H. Oh, *J. Catal.*, **124**, 477(1990)
- 43 C. Dathy, Thèse LILLE (1993)
- 44 A. Kudo, M. Steinberg, A.J. Bart, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, *J. Catal.*, **125**, 565(1990).
- 45 D.A. Hoffman and J.B. Hudson, *Surf. Sci.*, **180**, 77(1987)
- 46 Byong K. Cho, *J.Catal.*, **138**, 255(1992)
- 47 Byong K. Cho, *J.Catal.*, **148**, 697(1994)
- 48 Y.O. Park, W.F. Banholzer and R.I. Masel, *Surf. Sci.*, **155**, 341(1985)
- 49 M.W. Lesley and L.D. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 459(1983)
- 50 S.B. Shwartz and L.D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **183**, L269(1987)
- 51 L.D. Marks, V. Heine, *J. Catal.* **94**, 570(1985)
- 52 E.I. Altman and R.J. Gorte, *J. Catal.*, **113**, 185(1988)
- 53 C.H.F. Peden, D.W. Goodman, D.S. Blair, P.J. Berlowitz, G.B. Fisher and S.H. Oh, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1563(1988)
- 54 S.H. Oh and C.C. Eickel, *J. Catal.*, **128**, 526-536(1991)
- 55 J. Kaspart, C. de Leitenburg, P. Forniasiero, A. Trovarelli and M. Graziani, *J. Catal.*, **146**, 136(1994)
- 56 D.G. Castner and G.A. Samorjai, *Surf. Sci.*, **83**, 60(1979)
- 57 E.I. Altman and R.J. Gorte, *J. Catal.*, **113**, 185(1988)
- 58 J.M. Shwartz and L.D. Schmidt, *J. Catal.*, **148**, 22(1994)
- 59 J.M. Hermann, *J. Catal.* **89**, 404(1984)
- 60 Se H. Oh and J.E. Carpenter, *J. Catal.*, **98**, 178(1986)
- 61 J.E. Anderson, and C.H. Rochester, *Catalysis Today*, **10**, 275(1991)
- 62 A.J.S. Choudhury, A.K. Cheetham and J.A. Cairnst, *J. Catal.* **95**, 353(1985)
- 63 J.A. Anderson, *J. Catal.*, **142**, 153(1993)
- 64 M.G. Sanchez and J.L. Gazquez, *J. Catal.*, **104**, 120(1987)
- 65 J.C. Summers and S.A. Ausen, *J. Catal.*, **58**, 131(1979)
- 66 T. Chojnacki, K. Krause and L.D. Schmidt, *J. Catal.* **128**, 161(1991)
- 67 J.G. Nunan, H.J. Robota, M.J. Kohn and S.H. Bradley, *J. Catal.*, **133**, 309(1992)

- 68 T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, A. Ueno, S. Tateish, S. Matsuura and M. Sato, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6464(1990)
- 69 J.G. Nunan, H.G. Robota, M.J. Cohn and S.H. Bradley, *J. Catal.*, **133**, 309(1992)
- 70 C. Serre, F. Garin, G. Belot and G. Maire, *J. Catal.*, **141**, 9(1993)
- 71 G.S. Zafiris, R.J. Gorte, *J. Catal.*, **132**, 275(1991)
- 72 A.F. Diwell, R.R. Rajaram, H.A. Shaw, T.J. Truex, A. Crucq (Editor), « *Catalysis and Automotive Pollution II* », p.139(1991)
- 73 Y.F. Yu-Yao, J.T. Kummer, *J. Catal.*, **106**, 307(1987)
- 74 J.M. Herrman, E. Ramarason, J.F. Tempere and M.F. Guilleux, *Appl. Catal.*, **53**, 117(1989)
- 75 C. Serre, F. Garin, G. Belot, and G. Maire, *J. Catal.*, **141**, 1(1993)
- 76 S.E. Golunski, H.A. Hatcher, R.R. Rajaram, T.J. Truex, *Appl. Catal. B; Environmental*, **5**, 367(1995)
- 77 B. Harrison, A.F. Diwell and C Hallett, *Platinum Metal Review*, **32**, 73(1988)
- 78 G. Leclercq, C. Dathy, G. Mabilon and L. Leclercq, A. Crucq (Editor), « *Catalysis and Automotive Pollution II* », p.181(1991)
- 79 G.S. Zafiris, R.J. Gorte, *J. Catal.*, **143**, 86(1993)
- 80 S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.A. Perenzil, *Catalysis Today*, **23:3**, 219(1995)
- 81 Y Iwasawa, R. Mason, M. Textor, and G.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 468(1976)
- 82 N. Kruse and A. Gaussmann, *J. Catal.*, **144**, 525(1993)
- 83 F. Solymosi, T. Bansagi, E. Novack, *J. Catal.*, **112**, 186(1988)
- 84 R.F. Van Slooten and B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, **122**, 429(1990)
- 85 D.A. Buchanan, M.E. Fernandez, F. Solymosi, and M.J. White, *J. Catal.*, **125**, 456(1990)
- 86 D.D. Beck, T.W. Capehard, C. Wong and D.N. Belton, *J. Catal.*, **144**, 311(1993)
- 87 D.D. Beck and C.J. Carr, *J. Catal.*, **144**, 296(1993)
- 88 D.D. Beck, C.L. DiMaggio and G.B. Fisher, *Surf. Sci.*, **297**, 303(1993)
- 89 S. Kim and M.J. D'Aniello Jr., *Appl.*, **56**, 23(1989)
- 90 S. Kim and M.J. D'Aniello Jr., *Appl.*, **56**, 45(1989)
- 91 Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor and J.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 468(1976)
- 92 P. Lööf, B. Kasemo, S. Anderson and A. Frestad, *J. Catal.*, **130**, 181(1991)
- 93 B. Subramanian, A. Varma, *Ind., Eng., Chem, Prod., Res., Dev.*, **24**, 512(1985)
- 94 S.E. Voltz, C.R. Morgan, D. Liederman and S. Jacob, *Ind., Eng., Chem, Prod., Res., Dev.*, Academic Press, New York, **12**, 294(1973)

CHAPITRE II



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 TESTS CATALYTIQUES

II.1.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Les cinétiques des réactions $\text{CO} + \text{NO}$ et $\text{CO} + \text{O}_2$ ont été étudiées dans un réacteur à lit fixe. Le dispositif expérimental représenté figure II.1 permet de réaliser les opérations suivantes:

- ① prétraitement du catalyseur
- ② préparation et analyse du mélange réactionnel
- ③ test catalytique

Les gaz utilisés lors de ces opérations présentent des qualités différentes. L'hydrogène de prétraitement de qualité U est fourni par la société *Air Liquide*. Le mélange réactionnel est obtenu à partir de bouteilles haute pression de qualité N, contenant l'un des réactifs suivant CO , NO ou O_2 dilué à 5% dans l'hélium.

Les traces d'eau et d'oxygène contenues dans le circuit d'alimentation en hélium sont piégées grâce à deux pièges de type « Gaz Clean » commercialisés par la société *Chrompack*. La teneur en oxygène est ainsi maintenue inférieure à 0,1 ppm.

L'oxygène et l'eau contenus dans l'hydrogène de prétraitement sont piégés respectivement par un piège « Oxytrap » de la société *Alltech* et un tamis moléculaire produit par la société *Interchim*.

Les débits des gaz alimentant le mélangeur sont régulés par des débitmètres massiques décrits dans le tableau II.1, ceux-ci sont protégés en amont par des filtres à particules et en aval par des clapets anti-retour fournis par la société *Swagelock*.

Le débit de chaque ligne peut être vérifié indépendamment en amont du mélangeur à l'aide de débitmètres à film de savon, l'un conçu pour les faibles débits (CO , NO ou O_2), l'autre pour les débits plus forts (He).

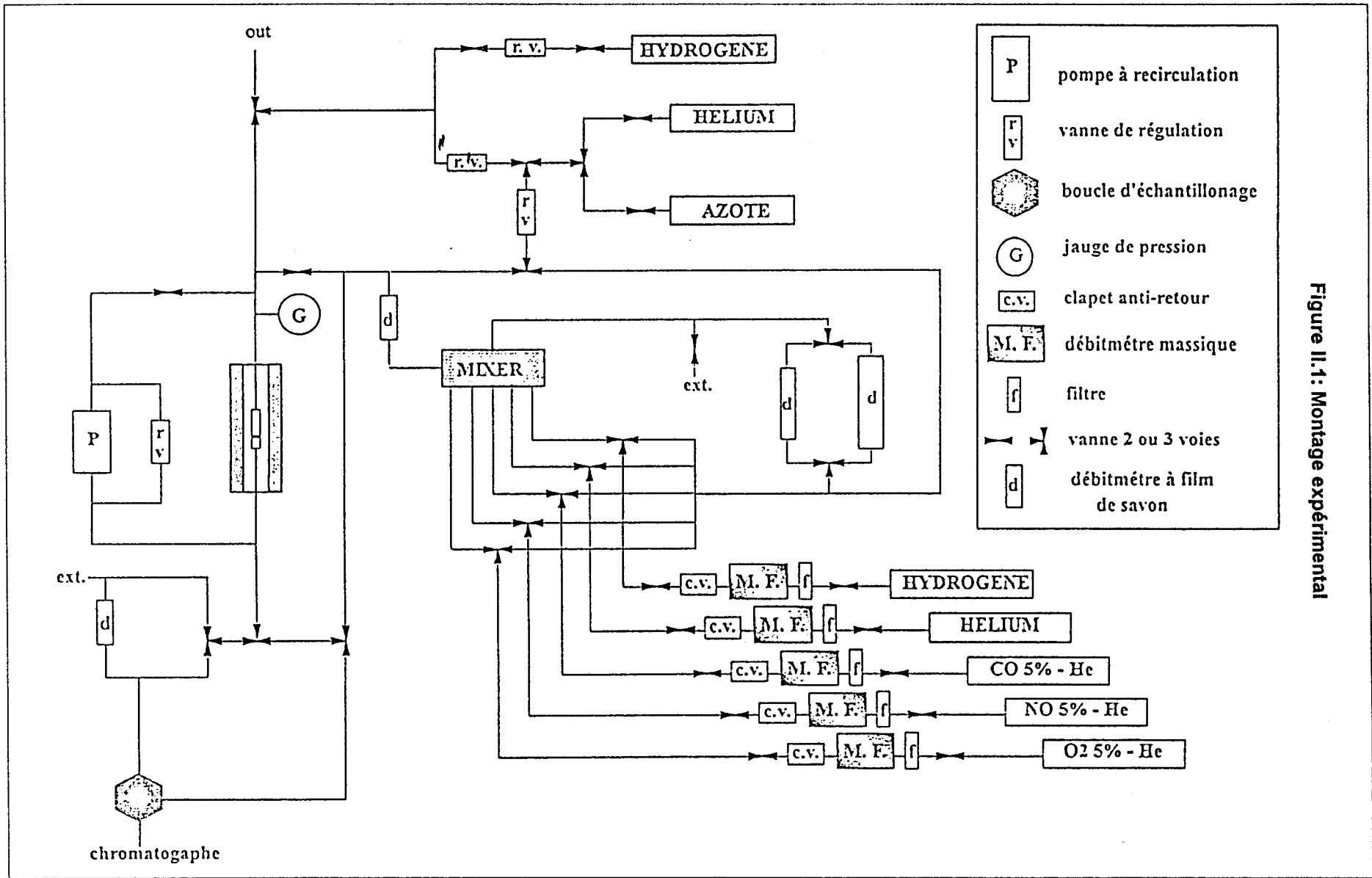


Figure II.1 : Montage expérimental

Ce système de réglage des débits gazeux a été adopté au cours de ce travail de telle manière à permettre une modification de la composition du mélange d'alimentation sans avoir à isoler le réacteur, afin d'éviter des phases de mises en régime du catalyseur trop longue lors d'une modification des pressions partielles des réactifs.

Il est par ailleurs possible de contrôler la composition du mélange réactionnel en amont du réacteur par analyse chromatographique.

voie gazeuse	type de débitmètre	gamme de mesure
monoxyde de carbone	ASM qualiflow AFC260	0 - 100 cc/min
monoxyde d'azote	ASM qualiflow AFC260	0 - 100 cc/min
oxygène	ASM qualiflow AFC260	0 - 10 cc/min
hélium	ASM qualiflow AFC260	0 - 15 L/h

Tableau II.1: Caractéristiques des débitmètres massiques installés sur le montage réactionnel

II.1.2 REACTEUR

Le réacteur contenant l'échantillon est placé dans un four dont la température est régulée au moyen d'un régulateur numérique minicor (*Coreci*) qui permet la programmation d'une vitesse de chauffe de 0,1 à 50 °C par minute, jusqu'à la température de consigne choisie. Le régulateur compare alors la tension indiquée par un thermocouple de type K (chromel-alumel) dont le point de soudure est placé au niveau du fritté supportant le catalyseur avec la température de consigne désirée. Il alimente alors les résistances du four d'un signal fonction des paramètres PID imposés, assurant ainsi une régulation de température de $\pm 1^\circ\text{C}$ autour du point de consigne.

Cependant, pour connaître la température propre du lit catalytique, un thermocouple de type chromel-alumel plonge dans l'échantillon de catalyseur.

Dans le but de limiter les phénomènes de transports de matière et de chaleur, une pompe à recirculation permet de recycler les effluents gazeux en tête de réacteur. Cette pompe à soufflet métallique est commercialisée par *Metal Bellow U.K.*, elle permet d'obtenir un débit de plus de 30 l/min.

Dans ces conditions d'utilisation, le réacteur travaille en régime différentiel uniforme

II.1.3 PREPARATION DES CATALYSEURS

A CATALYSEURS DE LILLE

Deux échantillons ont synthétisés au laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille selon le protocole suivant :

➡ Pt/Cr₃C₂

Imprégnation d'un support carbure de chrome (aire BET < 1m²/g) fourni par la société Metabap par une solution méthanolique d'acide hexachloroplatinique de façon à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids de platine.

Agitation du mélange réactionnel pendant 30 minutes à température ambiante, puis évaporation du solvant sous vide d'abord à 40°C pendant 3 heures, ensuite à 100°C pendant 3 heures.

Finalement, séchage de l'échantillon à 100°C à l'étuve.

➡ Pt/Si₃N₄

Imprégnation d'un support nitrure de silicium (aire BET < 12,5m²/g) commercialisé par la société Céramiques et Composites par une solution méthanolique d'acide hexachloroplatinique de façon à obtenir un catalyseur contenant 1% en poids de platine.

Agitation du mélange réactionnel pendant 30 minutes à température ambiante, puis évaporation du solvant sous vide d'abord à 40°C pendant 3 heures, ensuite à 100°C pendant 3 heures.

Finalement, séchage de l'échantillon à 100°C à l'étuve.

B CATALYSEURS DE L'IFP

Les catalyseurs préparés à l'Institut Français du Pétrole l'ont été de la manière suivante :

➡ Pt/Al₂O₃

Imprégnation à sec de Pt de l'alumine α à partir de H₂PtCl₆ visant 1% en poids de Pt. Séchage à l'étuve à 120°C, puis calcination à 450°C pendant 2 heures.

➡ PtRh/I

Imprégnation à sec de Pt et de Rh sur de l'alumine α à partir de H₂PtCl₆ et RhCl₃ visant 1% en poids de Pt et 0.2% en poids de Rh. Séchage à l'étuve à 120°C, puis calcination à 450°C pendant 2 heures.

Réduction du catalyseur à l'hydrogène jusqu'à 450°C (2 heures).

Déchloration du catalyseur par une solution 0.1 mol.L⁻¹ d'ammoniaque pendant une nuit.

Rinçage à l'eau distillée. Séchage à l'étuve à 120°C.

➡ PtRh/F

Traitement à 800°C sous flux de N₂-H₂O (90-10) pendant 16 heures de l'échantillon précédent PtRh/I

➡ PtRhCeO₂/Al₂O₃

Imprégnation de nitrate de cérium sur de l'alumine α . Séchage, puis calcination à 550°C.

Imprégnation à sec du support par une solution de Pt(acac)₂ et Rh(acac)₃ dans le toluène. Séchage à 120°C, puis calcination à 350°C.

Réduction par l'hydrogène jusqu'à 450°C (2 heures).

II.1.4 PRETRAITEMENT

Les catalyseurs sont prétraités « in-situ » suivants différents protocoles expérimentaux. Ceux-ci sont généralement réduits sous flux d'hydrogène dans les conditions expérimentales suivantes:

- Température de réduction: 500°C pendant 12 heures.
- Vitesse de montée en température: $dT/dt= 3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Débit d'hydrogène de $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

A l'issue de ce traitement, le catalyseur réduit, maintenu à 500°C est soit dégazé sous flux d'hélium puis refroidi dans ces conditions jusqu'à la température d'étude, soit activé dans le mélange réactionnel contenant les gaz CO et NO.

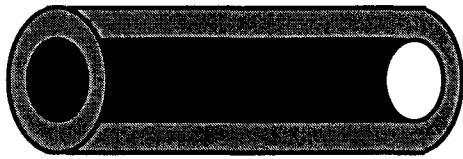
II.1.5 PREPARATION ET ANALYSE DU MELANGE REACTIONNEL

Les gaz NO et CO dilués à 5% dans l'hélium sont préalablement détendus, leurs débits sont ensuite régulés par l'intermédiaire de débitmètres massiques *ASM Qualiflow* AFC260 et contrôlés en amont et en aval du réacteur par des débitmètres à film de savon.

L'analyse du mélange réactionnel est réalisée en amont et aval du réacteur par chromatographie phase gaz. L'appareil est un chromatographe *Hewlett-Packard* de type 5890 II équipé d'un détecteur catharométrique.

Un échantillon de mélange réactionnel est prélevé automatiquement toutes les 10 minutes puis injecté dans le chromatographe par un injecteur pneumatique actionnant une vanne Valco à six voies. Celle-ci comporte une boucle d'échantillonnage de 5 cm^3 balayée en permanence par le mélange.

Cet échantillon est alors élué sur une colonne de séparation CTR1 (Figure II.2) fournie par la société *Alltech*. Celle-ci permet la séparation et l'identification de tous nos composés, tant réactifs que produits par une unique analyse. Cette colonne se compose de deux colonnes concentriques agissant de façon complémentaire. En effet, la colonne extérieure, remplie de tamis moléculaire 5A, d'un diamètre d'un quart de pouce, permet la séparation de N_2 , O_2 , CO et NO, tout en retenant N_2O et CO_2 . La colonne intérieure d'un huitième de pouce sépare CO_2 et N_2O sur porapak Q, les autres composés étant élués ensemble en début d'analyse sous la forme d'un pic composite. Un exemple d'analyse chromatographique est reporté sur la figure II.3. Les conditions d'analyse sont reportées tableau II.2.





-  tamis moléculaire 5A (O_2, N_2, NO, CO)
-  Porapak Q (N_2O, CO_2)

Figure II.2: Coupe d'une colonne CTR1

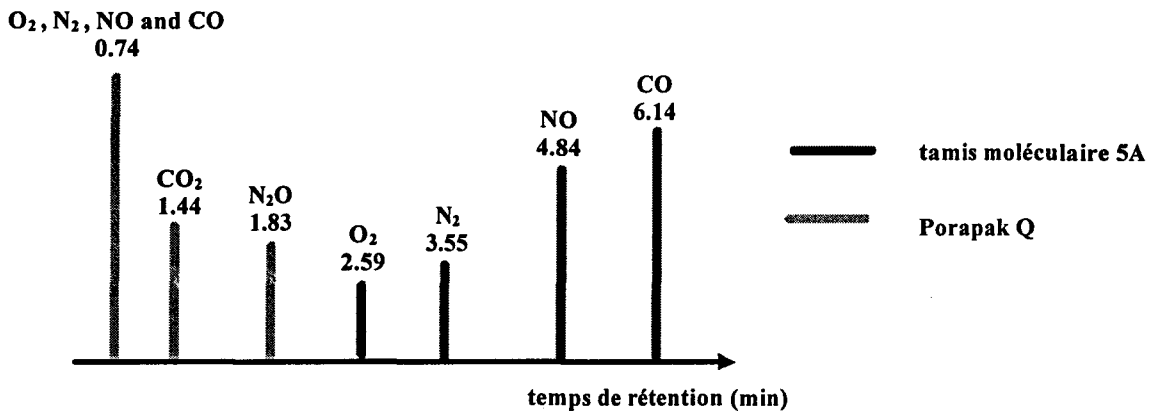


Figure II.3: Exemple de chromatogramme

Il est cependant nécessaire de faire certaines remarques. En absence d'oxygène, NO et CO sont bien séparés sur la colonne de tamis moléculaire 5A, cependant le pic de NO présente une forme traînante qui entraîne une sous-estimation de sa surface de l'ordre de 5%, signalée dans la littérature [1,2].

température du four	30°C
température du détecteur	100°C
débit du flux vecteur	45 cc/min
débit du flux de référence	68 cc/min

Tableau II.2: conditions de fonctionnement de la chromatographie

En présence d'oxygène, on observe une sous estimation importante de la quantité de NO et de O_2 [3,4]. Ceci s'explique par l'oxydation de NO par O_2 en phase adsorbée en NO_2 , lequel est retenu par le tamis moléculaire de façon irréversible. Il faut signaler que la présence de 5 Vpm d'oxygène dans le gaz vecteur entraîne les mêmes effets, d'où la nécessité de purifier l'hélium alimentant le chromatographe.

De même, il vaut mieux éviter la présence d'eau car celle-ci conduit à une sous-estimation des surfaces des pics de NO et CO. En effet, l'eau apparaît sur le chromatogramme sous la forme d'un pic traînant à un temps de rétention compris entre celui du monoxyde d'azote et celui du monoxyde de carbone.

II.1.6 TESTS CATALYTIQUES

Les conditions standards pour l'étude des réactions NO + CO et CO + O₂ sont les suivantes:

- masse de catalyseur: 0,2 g dilué dans 0.8 g d'alumine
- débit total: 10 L.h⁻¹
- vitesse volumique horaire: VVH=25000 h⁻¹

La modification d'un paramètre de la réaction sera mentionnée ultérieurement dans le développement de la partie expérimentale.

II.1.7 EXPLOITATION DES RESULTATS

A ETALONNAGE ABSOLU DU DETECTEUR

Celui-ci 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 utilisé.

La surface du pic S_i d'un composé i est proportionnelle à la pression partielle P_i de ce composé selon la relation S_i = P_iK_i où K_i est le facteur de réponse spécifique du détecteur pour le composé i.

Si on trace S_i en fonction de P_i pour les mélanges de compositions connues dans la gamme de pression de nos tests, on peut alors calculer K_i pour chaque constituant.

B FACTEUR DE REPONSE MOLAIRES RELATIF

Le traitement quantitatif des résultats nécessite la connaissance du facteur de réponse molaire relatif R_i pour chaque constituant du mélange. Celui-ci permet de s'affranchir de certains paramètres qui affectent la réponse du détecteur, telles la capacité

calorifique molaire des composés à analyser, la composition molaire du mélange, la nature du gaz vecteur, la sensibilité du détecteur.

Nous avons choisi de prendre le monoxyde de carbone comme gaz de référence pour la détermination des différents R_i .

Les facteurs de correction spécifiques relatifs à CO $f_{i/CO}$ sont déterminés à partir de la relation suivante :

$$f_{i/CO} = \frac{S_i/P_i}{S_{CO}/P_{CO}} = \frac{K_i}{K_{CO}}$$

Ainsi, il est possible de calculer R_i de CO, N_2 , N_2O et NO en utilisant le facteur de réponse spécifique de CO donné par Rosie [5] qui est $R_{CO} = 42$, les valeurs de ces différents R_i sont reportés dans le tableau II.3.

composé	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	NO	N ₂ O
R_i	42	45	38	38.6	35	47

Tableau II.3: valeurs des R_i des différents composés

C EXPRESSION DES RESULTATS

Rappelons que les produits de réactions sont séparés de la façon suivante: N_2 , NO, CO et O_2 sont séparés par la CTR1 tandis que CO_2 et NO_2 sont retenus, alors que le tamis moléculaire 5A sépare ces derniers, et laisse passer les précédents sous la forme d'un pic composite.

Il est alors nécessaire, afin de connaître la manière dont se partage l'échantillon analysé, de définir le coefficient de partage de colonne k tel que:

$$k = \frac{\text{surface du pic composite (Porapak Q)}}{S_{CO}(5A) + S_{NO}(5A) + S_{N_2O}(5A) + S_{N_2}(5A)}$$

On multipliera les surfaces S_{N_2O} et S_{CO_2} par la valeur de k afin de les ramener à celles qui auraient été obtenues sur le tamis 5A.

Les taux de conversion en CO et NO sont calculés à partir des relations suivantes :

$$T_{CO}(\%) = \frac{k \times S_{CO_2}/R_{CO_2}}{(S_{CO})_0/R_{CO}} \times 100$$

$$T_{NO}(\%) = \frac{2(k \times S_{N_2O}/R_{N_2O} + S_{N_2O}/R_{N_2})}{(S_{NO})_0/R_{NO}} \times 100$$

où $(S_{CO})_0$ et $(S_{NO})_0$ représentent les surfaces des pics de CO et NO à taux de conversion nulle. Afin de s'affranchir des erreurs d'évaluation de la surface de NO avant réaction, on recalcule celle-ci en utilisant le rapport des pressions partielles existant dans le mélange initial et les facteurs de réponses. On obtient alors la relation suivante:

$$(S_{NO})_0 = (S_{CO})_0 \times R_{NO}/R_{CO} \times (P_{NO})_0/(P_{CO})_0$$

Notons que $(S_{O_2})_0$ est calculé de cette façon lorsque l'oxygène est présent dans le mélange. On a alors:

$$(S_{O_2})_0 = (S_{CO})_0 \times R_{O_2}/R_{CO} \times (P_{O_2})_0/(P_{CO})_0$$

Ces équations faisant intervenir les produits de réaction de préférence à celle de type $T_{NO} = (1 - S_{NO}/S_{NO \text{ ini.}}) \times 100$ et $T_{CO} = (1 - S_{CO}/S_{CO \text{ ini.}}) \times 100$ de façon à éviter les problèmes dus à la détection de NO en présence d'oxygène.

Les taux de conversion partiels de NO en N_2O et N_2 s'expriment ainsi:

$$T_{N_2O}(\%) = \frac{2k \times S_{N_2O}/R_{N_2O}}{(S_{NO})_0/R_{NO}} \times 100$$

$$T_{N_2}(\%) = \frac{2S_{N_2}/R_{N_2}}{(S_{NO})_0/R_{NO}} \times 100$$

Les sélectivités en produits azotés calculées de la façon suivante/

$$S_{N_2O} = T_{N_2O} / T_{NO} \text{ et } S_{N_2} = T_{N_2} / T_{NO}$$

D BILAN DE MATIERE

a Bilan de Carbone

On calcule le bilan de carbone initial de la façon suivante $(B_C)_0 = (S_{CO})_0 / R_{CO}$

A un temps quelconque, on calcule $B_C = k S_{CO_2} / R_{CO_2} + S_{CO} / R_{CO}$

b Bilan d'Azote

Le bilan d'azote initial est calculé ainsi:

$$(B_N)_0 = (S_{NO})_0 / R_{NO}$$

En cours d'expérience, on le calcule de la manière suivante:

$$B_N = 2k S_{N_2O} / R_{N_2O} + k S_{N_2} / R_{N_2} + S_{NO} / R_{NO}$$

Le bilan en azote sera toujours déficitaire. En effet, si il y a de l'oxygène dans le mélange réactionnel, NO va se combiner avec O₂. Ils seront alors tous deux retenus sous la forme de NO₂ sur le tamis moléculaire 5A. Par ailleurs la forme traînante du pic de NO entraîne une sous-évaluation de celui-ci, ce qui fausse le bilan d'azote.

c Bilan d'Oxygène

Si le mélange réactionnel initial ne contient pas d'oxygène gazeux alors on applique les relations suivantes:

$$(B_O)_0 = (S_{CO})_0 / R_{CO} + (S_{NO})_0 / R_{NO}$$

$$B_O = 2k S_{CO_2} / R_{CO_2} + k S_{N_2O} / R_{N_2O} + S_{NO} / R_{NO} + S_{CO} / R_{CO}$$

Dans le cas où le mélange initial contient de l'oxygène gazeux, on applique alors:

$$(B_0)_0 = (S_{CO})_0/R_{CO} + (S_{NO})_0/R_{NO} + (S_{O_2})_0/R_{O_2}$$

$$B_0 = 2k S_{CO_2}/R_{CO_2} + k S_{N_2O}/R_{N_2O} + S_{NO}/R_{NO} + S_{CO}/R_{CO} + 2S_{O_2}/R_{O_2}$$

E DETERMINATION DES VITESSES INITIALES DE LA REACTION

Les vitesses initiales de la formation des produits N_2 , N_2O et CO_2 et de disparition des réactifs O_2 , CO et NO , mesurées dans différentes conditions expérimentales à température ou pressions de réactifs variables, sont calculées à partir des taux de conversion obtenus à partir des courbes $T_i = f(t)$ après extrapolation à temps $t=0$, (figure II.4).

La désactivation réversible ou irréversible du catalyseur impose une correction supplémentaire sur la valeur des taux de conversion. Ainsi le taux de conversion corrigé T_i^0 déduit à partir de la relation suivante:

$$T_0^n = T_0^{n-1} \times \frac{T_t^n}{T_t^{n-1}}$$

- T_0^n : taux de conversion, pour le $n^{\text{ième}}$ segment, extrapolé à temps nul
- T_0^{n-1} : taux de conversion, pour le $(n-1)^{\text{ième}}$ segment, extrapolé à temps nul
- T_t^n : taux de conversion, pour le $n^{\text{ième}}$ segment, à temps t
- T_t^{n-1} : taux de conversion, pour le $(n-1)^{\text{ième}}$ segment, à temps t

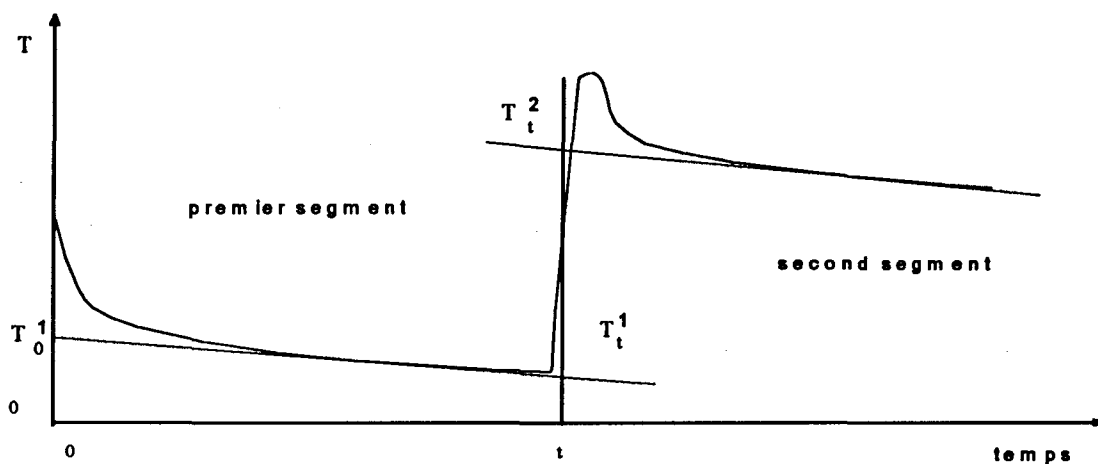


Figure II.4: Exemple de courbe d'encrassement

F CALCUL DES VITESSES INITIALES A PARTIR DES TAUX DE CONVERSION

Les vitesses initiales associées à la formation ou à la disparition des produits ou des réactifs sont calculés à partir de la relation suivante:

$$v_i = \frac{T_j^0 \times [i] \times D_T}{24,4 \times m} \quad (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$$

T_j^0 : taux de conversion du $j^{\text{ème}}$ palier extrapolé à temps nul

$[i]$: concentration de l'espèce i à temps nul

D_T : débit total des effluents gazeux

m : masse de catalyseur

II.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

II.2.1 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

A GENERALITES

L'échantillon étudié est bombardé par un faisceau de rayon X, provenant de l'émission $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Sous l'effet de cette irradiation, les électrons

des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont émis et analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié.

Il est possible de calculer l'énergie de liaison des électrons des différentes orbitales considérées, grandeur caractéristique de la nature de l'élément analysé, en utilisant la relation suivante:

$$h\nu = E_c + E_l + \phi_{sp}$$

ϕ_{sp} : énergie d'extraction ou fonction de travail du spectrophotomètre

E_l : énergie de liaison de l'électron dans son orbitale atomique

E_c : énergie cinétique du photoélectron

Cette technique est en général bien adaptée à l'étude de surface, cependant notons que l'épaisseur analysée est de l'ordre de quelques nanomètres.

a Analyse qualitative

L'énergie de liaison d'un électron dépend de son environnement chimique et donc de la structure de l'élément étudié. La position des pics de même que leur allure permet l'analyse élémentaire de tout élément excepté l'hydrogène.

b Analyse quantitative

L'intégration de la surface des différents pics permet de déterminer la teneur superficielle de l'élément analysé. Néanmoins, l'atténuation du signal par différents facteurs perturbateurs conduit à une incertitude importante quant aux concentrations superficielles. Il est donc préférable de considérer des rapports de concentrations atomiques.

B CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le spectromètre utilisé est produit par Leybold-Hereaus. Il est équipé d'une source de rayons X produits soit par une anticathode d'aluminium (Al $K\alpha = 1486,6$ eV) soit par une anticathode de magnésium (Mg $K\alpha = 1253,6$ eV), celle-ci est portée à une intensité de 20mA et une différence de potentiel de 20kV.

Afin d'éviter toute perte de détection par absorption par la matière et toute pollution de l'échantillon, les analyses sont effectuées sous un vide au moins égal à 10^{-10} mbar. Le

système d'acquisition et de traitement des données permet d'obtenir pour chaque échantillon analysé un premier spectre de survol représenté fig. II.5 puis un spectre de détail dont un exemple est représenté fig. II.6.

L'appareillage est équipé d'une chambre d'introduction sous atmosphère contrôlée qui permet de réaliser divers prétraitement sur l'échantillon préalablement à son introduction dans la chambre d'analyse.

a Spectre de survol

L'enregistrement de ce spectre, dont un exemple est représenté figure II.5, est rendu possible dans la mesure où les électrons éjectés, caractérisés par une énergie cinétique sont soumis à un potentiel retardateur. Sa variation permet ainsi d'enregistrer les électrons par tranches d'énergie et par conséquent, on peut obtenir un balayage complet du spectre énergétique.

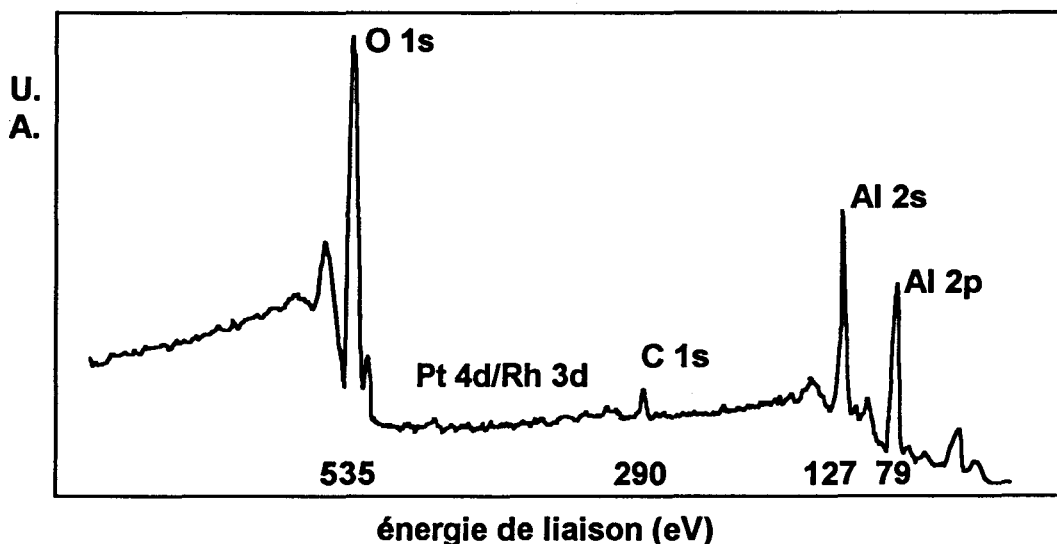


Figure II.5: Spectre de survol de PtRh/Al₂O₃

Notons que l'axe des abscisses est gradué en énergie cinétique tandis que l'axe des ordonnées est graduée en nombre de coups, fonction de la concentration de l'élément analysé et de la durée d'accumulation du signal.

b Spectre de détail

L'appareillage utilisé permet de choisir le domaine énergétique qui va être balayé et donc d'étudier les parties du spectre qui apparaissent les plus intéressantes. Ainsi, dans le cadre de cette étude, les photopics associés aux niveaux d'énergies 1s de l'oxygène, 2p et

2s de l'aluminium, 1s du carbone, 4d du platine et 3d du rhodium ont fait l'objet d'un intérêt particulier.

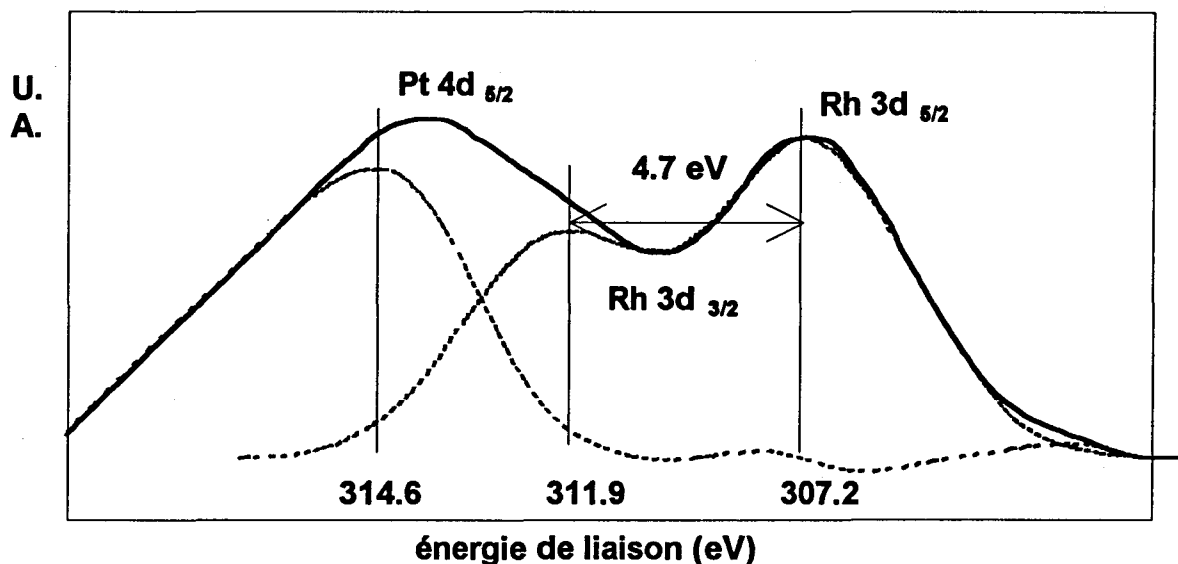


Figure II.6: Exemple de déconvolution

La faible intensité du signal et la superposition des différents photopics Rh 3d_{3/2}, Rh 3d_{5/2}, et Pt 4d_{5/2} restreint l'exploitation de nos résultats. Les énergies qui correspondent aux maximums des photopics et la surface de ceux-ci sont déterminées à partir d'un spectre simulé. Les contraintes introduites pour obtenir un spectre correctement déconvolué sont les suivantes:

- L'écart énergétique entre les transitions Rh 3d_{3/2} et Rh 3d_{5/2} est maintenu constant et égal à 4,7 eV.
- Le rapport des hauteurs des photopics Rh 3d_{3/2} et Rh 3d_{5/2} est proportionnel au rapport des sections de captures $\sigma_{\text{Rh } 3d_{3/2}}$ et $\sigma_{\text{Rh } 3d_{5/2}}$.

La figure II.6 montre un exemple de la déconvolution des photopics caractéristiques du rhodium et du platine.

Le degré d'oxydation du platine et du rhodium en surface sont obtenus respectivement à partir de l'énergie de liaison de la composante 4d_{3/2} du platine et 3d_{5/2} du rhodium. Les valeurs déduites du spectre sont référencées par rapport à l'énergie de liaison du niveau 2p de l'aluminium.

II.2.2 CHIMISORPTION

A MONTAGE EXPERIMENTAL

Les mesures de chimisorption ont été réalisées dans un montage volumétrique à volume constant représenté figure II.a. Ce montage réalisé en verre est équipé de vannes à vide SVT *Mécaverre*. Le réacteur est placé dans un four régulé électroniquement par un régulateur *Coreci*. Les mesures de pression faites à l'aide d'une jauge de type Bourdon de la société *Texas Instrument* dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-2} Torr. Le vide est réalisé par un groupe de pompage équipé d'une pompe turbomoléculaire qui permet d'établir un vide d'environ 10^{-5} Torr.

Les gaz utilisés sont l'hydrogène N55, l'hélium N55 et le monoxyde de carbone N34. Chaque gaz est purifié lors du chargement des ballons-réservoirs par piégeage des impuretés à l'aide de pièges froids (soit par azote liquide soit par mélange carboglace-acétone).

Le réacteur utilisé est en quartz. L'échantillon de catalyseur est placé entre deux tampons de laine de silice préalablement dégraissée.

La partie principale du montage est comprise dans la limite des vannes grisées du schéma. Le volume ainsi fixé est déterminé avec précision lors d'une manipulation séparée (détente d'hélium du volume considérée).

Le volume étalon peut être évacué et rempli d'un gaz quelconque, puis mis en communication avec la cellule contenant le catalyseur.

Les variations de pression permettent de calculer les quantités de gaz adsorbé.

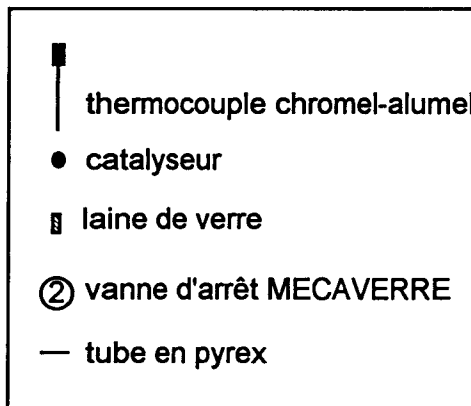
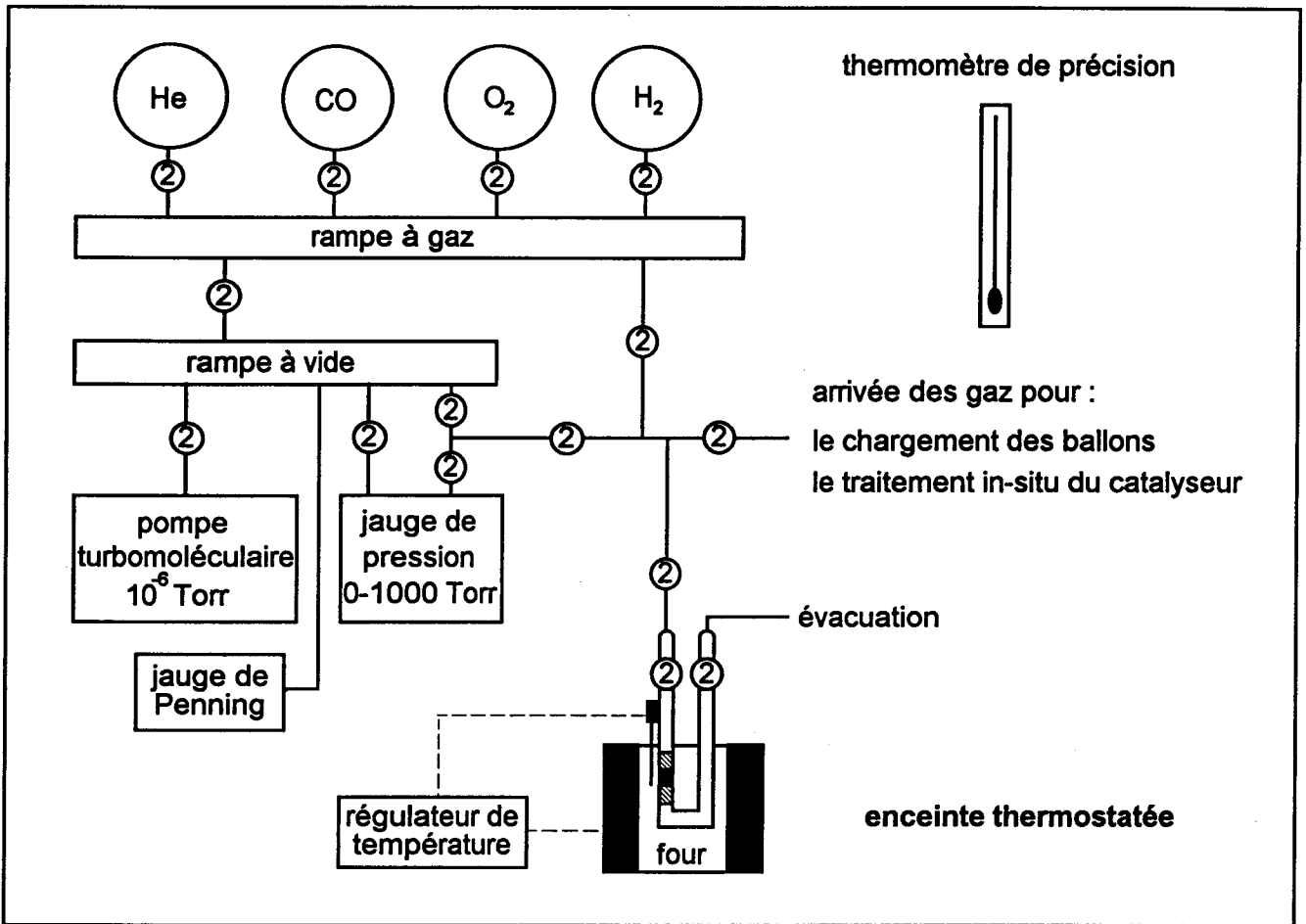


Figure II.7: montage expérimental de chimisorption

B MISE EN OEUVRE D'UNE CHIMISORPTION

Après une réduction de l'échantillon sous flux d'hydrogène U à 500°C pendant 12 heures suivie de l'évacuation sous un vide de l'ordre de 10^{-4} Torr, on procède alors à la détermination de l'isotherme d'adsorption à la température de travail choisie. Pour ce faire, on remplit un volume étalon V_0 avec une pression P_0 de CO puis on met en contact V_0 avec le catalyseur, ensuite on mesure la P_1 régnant dans le volume V_1 (volume de référence + volume de la cellule - volume mort).

Connaissant P_0 , V_0 , P_1 et V_1 , on peut calculer n_{CO} chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression P_1 .

$$n_{CO} = \frac{1}{mR} \left(\frac{P_0 V_0}{T_0} - \frac{P_1 V_1}{T_1} \right)$$

On fait d'autres mesures et ainsi on peut tracer une isotherme d'adsorption $A = f(P)$ à température constante.

II.2.3 ANALYSE INFRAROUGE

Une étude infrarouge de CO et NO adsorbés sur nos catalyseurs a été réalisée à l'institut de recherche sur la catalyse de Lyon.

Le protocole opératoire mis en oeuvre est le suivant. Une pastille de catalyseur pur est réduite « in-situ » sous hydrogène en dynamique à 500°C pendant 6 heures. A l'issue de ce traitement, la cellule est isolée puis mise sous vide à 350°C pendant 1 heure afin d'éliminer l'hydrogène adsorbé. Un premier spectre est enregistré après traitement. Celui-ci, constituant le spectre de référence, sera par la suite soustrait des autres dans le but d'obtenir les bandes de vibration de CO (ou de NO) adsorbé.

On admet ensuite dans la cellule 12 Torr de CO (ou de NO) à 25°C pendant une heure. Ces conditions expérimentales suffisent en effet à saturer les sites d'adsorption de CO (ou de NO). Un deuxième spectre est alors réalisés dans ces conditions, ensuite un troisième après évacuation totale du CO (ou de NO) contenu dans la phase gazeuse.

La stabilité des espèces adsorbées à 25°C est ensuite étudiée après dégazage sous vide à différentes températures. Un spectre est enregistré après une heure de traitement dans les conditions de températures suivantes: 100°C, 200°C et 300°C.

Bibliographie

- 1 R.N. Dietz, Anal. Chem., vol 40 n°10 (1968) 1576
- 2 R.M. Betha and M.C. Meador, J. Chromatogr. Sci. 7 (1969) 635
- 3 W.E. Addison and R.M. Barrer, J. Chem. Soc. (1955)
- 4 A. Amirazmi, J.E. Benson and M. Boudart, J. Catal. 30 (1973) 55
- 5 D.M. Rosie, A.E. Messmer, J. Amy, P.A. Argabrighe, Anal. Chem. Vol. 31 n°2 (1959)
231

1^{ERE} PARTIE

REACTION CO+NO

A partir de la bibliographie, il apparaît qu'il peut être intéressant d'associer la recherche sous un aspect fondamental à celui d'une recherche plus appliquée à l'échelle industrielle. Par exemple la connaissance du mécanisme des réactions constitue un outil important permettant une approche plus rationnelle des problèmes liés à l'optimisation des conditions de fonctionnement d'un procédé industriel.

Dans le cas particulier des pots catalytiques, il est intéressant de simuler les principaux processus réactionnels intervenant sur un catalyseur trois voies, dans ses conditions réelles de fonctionnement à température élevée ($T > 500^\circ\text{C}$). Jusqu'à présent, les modèles cinétiques développés dans la littérature [1-2] ont été établis de façon empirique. Les expressions des vitesses de transformation de polluants, tels que NO et CO, sont souvent complexes en raison de limitations associées, d'une part à la désactivation du catalyseur, d'autre part aux phénomènes de transports de matière et de chaleur. Or ces différentes perturbations peuvent être isolées et caractérisées à l'échelle du laboratoire. Dans ces conditions un modèle cinétique peut être établi, il sera par la suite intéressant d'un point de vue industriel de vérifier sa validité dans les conditions réelles de température de fonctionnement d'un pot catalytique.

Jusqu'à présent, la cinétique de la réduction de NO par CO a été étudiée principalement sur des catalyseurs monométalliques à base de platine ou de rhodium. Les mécanismes proposés dans la littérature sur ces deux métaux sont décrits ci-dessous.

Pt [3]	Rh [4]
$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$	$\text{NO} + * \rightleftharpoons \text{NO}^*$
$\text{NO} + * \rightleftharpoons \text{NO}^*$	$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
$\text{NO}^* + * \rightarrow \text{N}^* + \text{O}^*$	$\text{NO}^* + * \rightarrow \text{N}^* + \text{O}^*$
$\text{N}^* + \text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + 2^*$	$\text{NO}^* + \text{N}^* \rightarrow \text{N}_2 + * + \text{O}^*$
$\text{N}^* + \text{NO}^* \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2^*$	$\text{CO} + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2 + *$
$\text{N}^* + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + *$	
$\text{CO} + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2 + *$	

Au regard de la littérature, d'autres mécanismes ont été proposés essentiellement sur des catalyseurs à base de métaux nobles. En revanche, peu d'études ont été menées sur des catalyseurs bimétalliques. L'originalité de cette étude, développée dans cette première partie, est d'établir un mécanisme réactionnel sur des catalyseurs bimétalliques à base de rhodium et de platine, et par la suite modifiés par un ajout de cérine. Cette étude cinétique a également pour but de quantifier les effets de la nature du support ainsi que d'ajouts de rhodium et de cérine sur les propriétés catalytiques du platine.

Parallèlement, nous avons caractérisé l'état de surface des catalyseurs, à l'aide de différentes techniques d'analyse, dans le but d'établir des corrélations entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et leurs performances catalytiques.

Ainsi cette première partie sera divisée en quatre grands chapitres.

- ❶ Le premier chapitre sera consacré à la caractérisation physico-chimique des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh, par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, et par infrarouge de NO et CO adsorbés. Cette étude a été menée dans le but de caractériser l'état de surface du catalyseur, ainsi que la nature de l'interaction métal-adsorbat.
- ❷ Dans le second chapitre sera développée l'étude cinétique des réactions de transformation de CO et NO sur des catalyseurs à base de platine. Celle-ci nous permettra d'établir un mécanisme réactionnel. Nous essaierons également, à partir des comparaisons faites sur les valeurs des constantes cinétiques, déterminées sur différents catalyseurs, d'expliquer l'effet du support sur les propriétés du platine.
- ❸ Dans ce chapitre nous vérifierons si le mécanisme défini sur des catalyseurs à base de platine décrit correctement la réaction CO+NO étudiée sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh. La comparaison des paramètres cinétiques obtenus sur ces deux types de catalyseurs permettra de mettre en lumière le rôle du rhodium sur leurs propriétés catalytiques.
- ❹ Une démarche semblable à celle suivie précédemment sera développée dans ce dernier chapitre, pour tenter d'expliquer les modifications apportées par la cérine sur les propriétés des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh.

CHAPITRE III

REACTION CO + NO



CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS A BASE DE PLATINE ET RHODIUM

Chapitre III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS A BASE DE PLATINE ET RHODIUM

Une étude des propriétés physico-chimiques des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al₂O₃ après avoir subi différentes modifications, soit par traitement thermique, soit par un ajout de cérium a été entreprise en vue de préciser l'effet de ces modifications sur les propriétés physico-chimiques des métaux en surface. Deux techniques d'analyse ont été mises en oeuvre, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) et la spectroscopie d'absorption infrarouge. Cette dernière technique permet de suivre l'adsorption et la désorption de molécules sondes telles que CO et NO.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- les concentrations relatives en platine et en rhodium,
- le degré d'oxydation des métaux en surface.

Malgré l'intérêt de cette technique dans le domaine de la catalyse, elle comporte certains inconvénients associés d'une part à la nécessité d'opérer sous vide poussé ($\cong 10^{-6}$ atm.), d'autre part à l'épaisseur de la couche analysée qui est de l'ordre de 100 Å. Ainsi un aspect important à prendre en compte dans la suite de cette étude est que cette technique n'apporte pas une information précise sur la composition chimique de la première couche impliquée dans les processus catalytiques.

En revanche, la spectroscopie infrarouge fait partie des quelques techniques d'analyse qui permettent d'obtenir des informations sur la nature des sites d'adsorption en surface ainsi que sur la nature des interactions métal-adsorbat susceptibles de se produire au cours de la réaction.

Cette étude a été réalisée sur le catalyseurs Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ et les catalyseurs Pt-Rh/Al₂O₃ neuf, puis vieilli après traitement à 800°C sous atmosphère H₂O(10%)/N₂. Ces deux derniers catalyseurs seront nommés respectivement Pt-Rh/I et Pt-Rh/F dans la suite de cette étude.

Les caractéristiques des catalyseurs étudiés sont reportées dans le tableau III.1.

catalyseur	disp. %	aire m ² /g	teneur massique (%)					(Rh/Rh+Pt) _M
			O	Al	Pt	Rh	Ce	
Pt-Rh/I	64	96,5	49,8	47,2	1,1	0,17	-	0,226
Pt-Rh/F	27-28	71	46,3	48,8	1,09	0,17	-	0,228
Pt-Rh-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	-	111	42	41,8	1,09	0,2	9,25	0,257

tableau III.1 : Caractéristiques des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh étudiés.

(Rh/Rh+Pt)_M : fraction atomique massique en rhodium

Les caractérisations par SPX et infrarouge de nos catalyseurs ont été réalisées sur des échantillons ayant subi une réduction durant leur traitement d'activation, puis stockés à l'air ambiant.

III.1 CARACTERISATION DES CATALYSEURS Pt-Rh PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.

Une analyse a été réalisée sur chaque catalyseur, à l'issue des opérations suivantes

- ① ⇒ après introduction directe dans la chambre d'analyse sans traitement préalable.
- ② ⇒ après réduction "in-situ" à 425°C sous flux d'hydrogène dilué à 10% dans l'azote pendant quatre heures.

En exemple, nous avons reporté sur la figure III-1 le spectre de survol enregistré après analyse du catalyseur Pt-Rh/I sans réduction « in-situ ». Celui-ci présente les différents photopics caractéristiques des éléments présents dans les premières couches. Aux valeurs d'énergie cinétique voisines de 1363 et 1408 eV, on distingue respectivement les photopics Al 2s et Al 2p caractéristiques de l'aluminium dans Al₂O₃. La forte intensité du photopic Al 2p masque les photopics 4 f_{7/2} et 4 f_{5/2} caractéristiques du platine. On observe également la présence d'un pic centré aux valeurs d'énergie cinétique voisines de 1197 eV anormalement intense soulignant la contamination de l'échantillon par du carbone.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des photopics correspondant aux niveaux 3 d_{3/2}, 3 d_{5/2} du rhodium et 4 d_{3/2}, 4 d_{5/2} du platine. La faible intensité du signal et la superposition des photopics Rh 3d_{3/2}, Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{5/2} constitue

une limite dans l'exploitation de nos résultats. Les maximums d'énergie cinétique et les surfaces de chaque photopic sont déterminés à partir d'un spectre simulé dont le traitement est détaillé dans la partie expérimentale. Néanmoins, rappelons que l'obtention d'un spectre correctement déconvolué nécessite l'introduction des contraintes suivantes :

- L'écart énergétique entre les niveaux Rh 3d_{5/2} et Rh 3d_{3/2} est maintenu constant et égal à 4,7 eV (dans le cas où le rhodium est à l'état métallique).
- Le rapport des hauteurs des photopics Rh 3d_{5/2} et Rh 3d_{3/2} est proportionnel au rapport des sections de capture $\sigma_{R3d5/2}/\sigma_{Rh3d3/2} = 1,45$.

III.1.1 ETUDE PAR SPX DU CATALYSEUR Pt-Rh/I

La figure III-2 montre les composantes 3d et 4d respectivement du rhodium et du platine obtenues après analyse des échantillons, initial (a), et réduit « in-situ » (b). Les valeurs des énergies de liaison mesurées au maximum des photopics Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{3/2}, sont reportées dans le tableau III-2. Elles sont référencées par rapport à l'énergie de liaison du niveau Al 2p dans l'alumine, égale à 74,7 eV. Leur comparaison avec les valeurs des niveaux d'énergie Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{3/2}, observées dans la littérature [5] (Cf. tableau III-2), montre que le rhodium et le platine sur les deux échantillons analysés se retrouvent à l'état métallique.

Il est possible d'estimer la composition superficielle relative en rhodium et en platine par intégration des photopics Pt 4d_{3/2}, Rh 3d_{5/2}, Rh 3d_{3/2} et du photopic Al 2p. La comparaison des rapports atomiques Pt/Al et Rh/Al, reportés dans le tableau III-2 montre l'effet d'un traitement réducteur sur la composition des métaux en surface. Nous remarquons une légère diminution du rapport Pt/Al après réduction du catalyseur. Celle-ci serait responsable de l'augmentation de la fraction atomique superficielle en rhodium.

Enfin quelle que soit l'histoire du catalyseur, la fraction atomique en rhodium (Rh/Rh+Pt)_M déduite de l'analyse élémentaire est toujours inférieure à celle calculée à partir des analyses SPX, ce qui montre que la surface des catalyseurs est enrichie en rhodium.

Figure III.1: Spectre de survol de PtRh/I

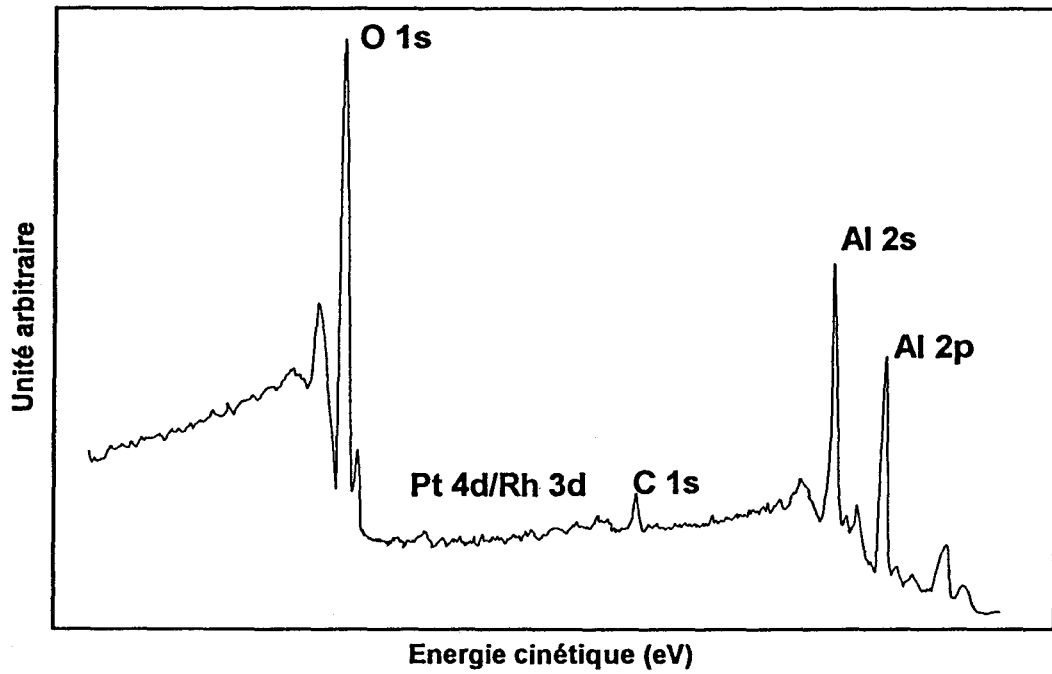
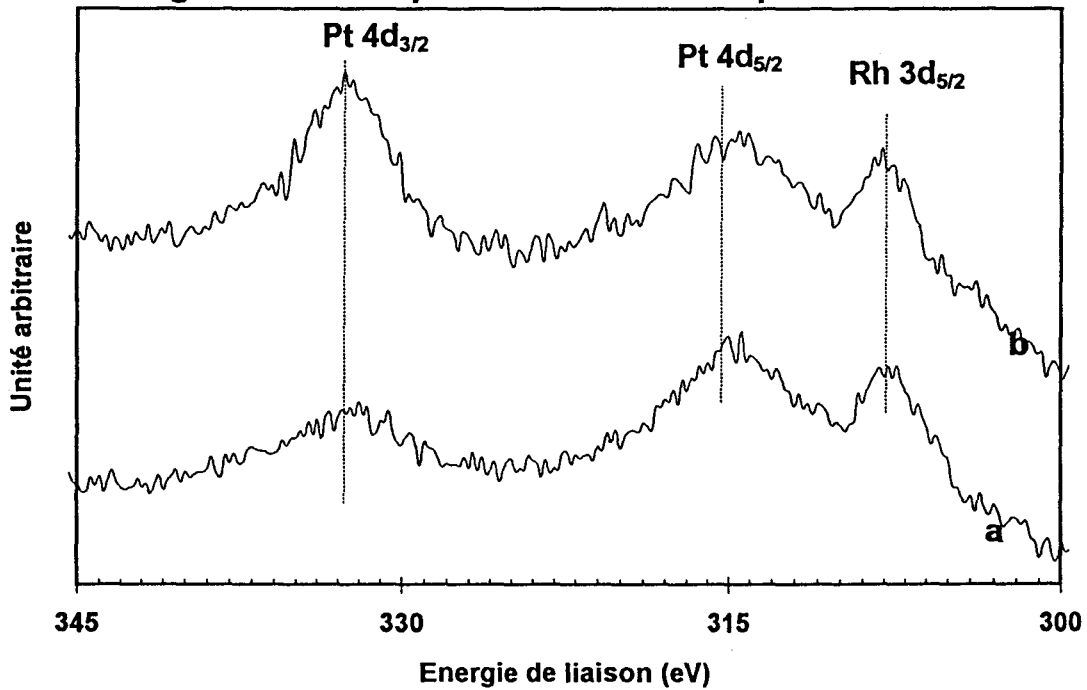


Figure III.2: Photopics du rhodium et du platine sur PtRh/I



catalyseur	Energie de liaison (eV)		Analyse quantitative			
	Pt 4d _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	[O/Al] _s	[Pt/Al] _s	[Rh/Al] _s	(Rh/Rh+Pt) _s
- Initial	331,3 → Pt ⁰	307,9 → Rh ⁰	0,71	2,72.10 ⁻³	2,51.10 ⁻³	0,48
- Réduit à 300°C	332,3 → Pt ⁰	307,7 → Rh ⁰	0,69 ₅	2,04.10 ⁻³	2,51.10 ⁻³	0,55
Référence [5] pour Rh ⁰ et Pt ⁰	331,6	307,2				

tableau III-2 : Analyse SPX du catalyseur Pt-Rh/I initial et après réduction sous hydrogène.

[]_M : teneur relative en surface

III.1.2 ETUDE PAR SPX DU CATALYSEUR Pt-Rh/F

Le catalyseur Pt-Rh/F a été obtenu à partir du catalyseur Pt-Rh/I réduit, traité à 800°C sous atmosphère humide. La comparaison des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh/F (Cf. tableau III-1) montre que ce traitement s'accompagne d'un frittage, mis en évidence par une perte d'aire BET du catalyseur Pt-Rh/F. Corrélativement on observe une diminution de la dispersion du métal.

Les spectres des niveaux 3d du rhodium et 4d du platine, représentés sur la figure III-3A, sont obtenus après introduction directe (a) ou après préréduction "in situ" à 425°C (b) de l'échantillon. Ils présentent une allure différente de celle observée après analyse du catalyseur Pt-Rh/I. On détecte une composante supplémentaire, vers 310 eV, encore présente après réduction sous hydrogène à 425°C. Ce signal est également présent sur le spectre obtenu sur un précurseur Rh/Al₂O₃ calciné à 500°C (Cf. figure III-3B), il caractérise la présence d'espèces Rh³⁺. Remarquons que l'énergie de liaison du niveau Rh 3d_{5/2} pour Rh³⁺, voisines de 310 eV (Cf. Tableau III-3), est légèrement supérieure aux valeurs couramment observées pour l'oxyde Rh₂O₃ proches de 309 eV [6].

Ainsi un traitement du catalyseur Pt-Rh/I à 800°C sous atmosphère H₂O(10%)/N₂ réoxyderait une fraction du rhodium à l'état d'espèces Rh³⁺. L'analyse SPX ne permet pas d'identifier la nature de ces espèces Rh³⁺, en revanche elle montre qu'une fraction d'entre elles constituerait une phase difficilement réductible. Cette phase ne semble pas correspondre à la présence exclusive de Rh₂O₃ reconnu pour être facilement réduit à l'état Rh⁰ à des températures inférieures à 200°C [37,38].

Figure III.3A: Photopics du rhodium et du platine sur PtRh/F

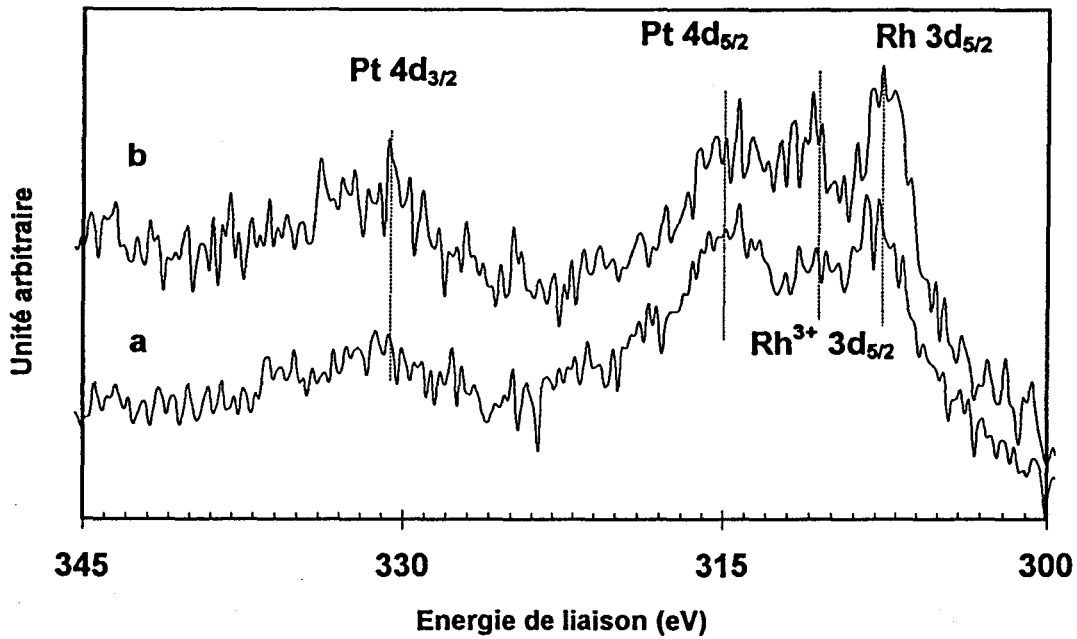


Figure III.4: Photopics du rhodium et du platine sur PtRh/Al₂O₃-CeO₂

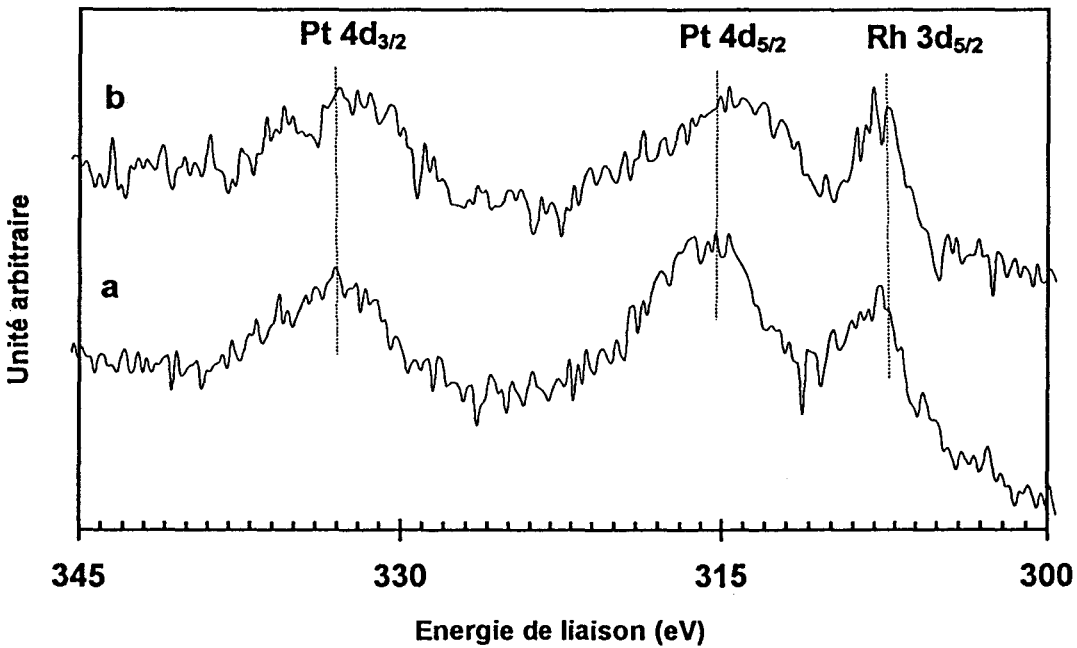
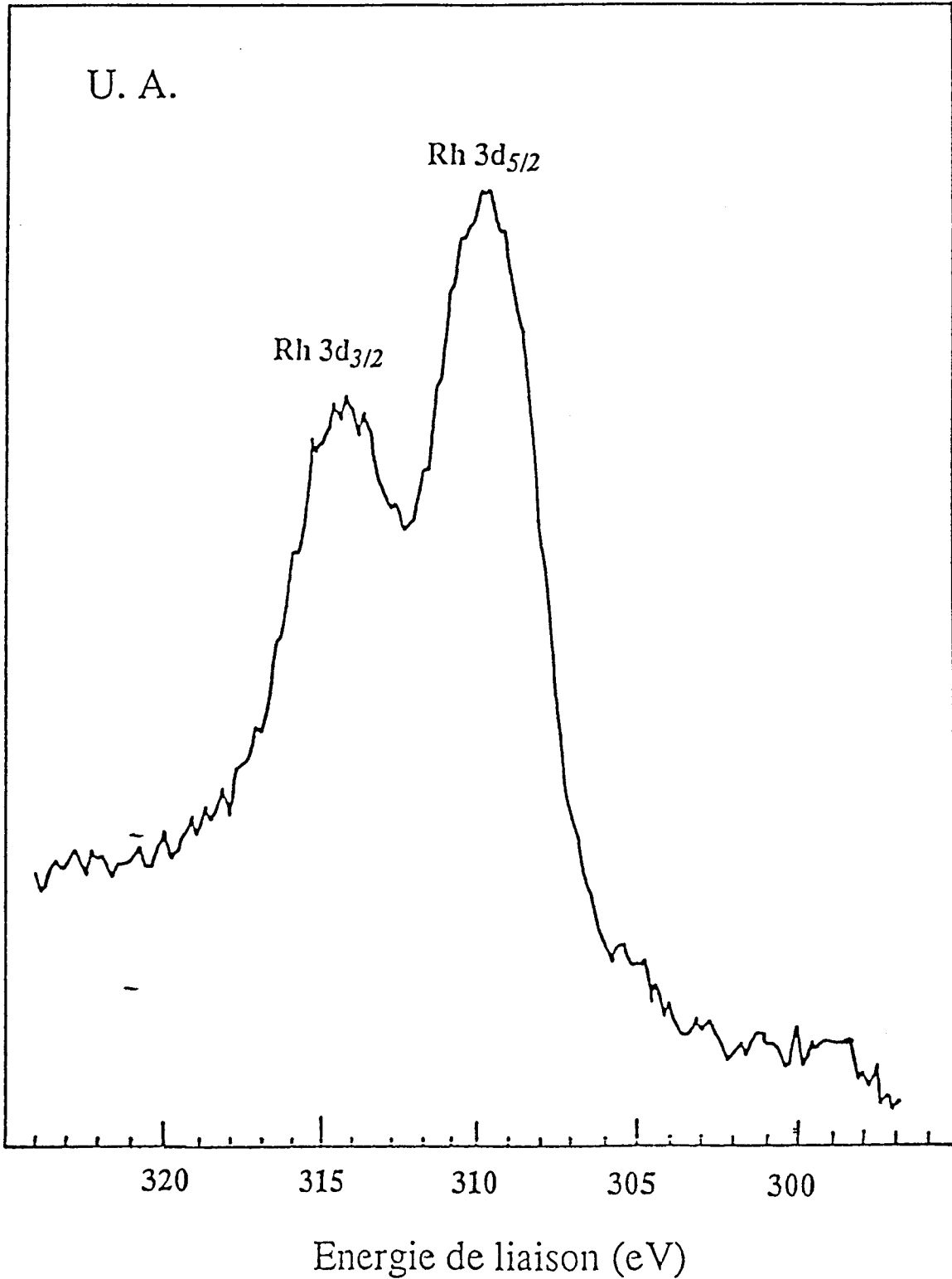


Figure III.3B: Photopics du rhodium sur Rh/Al₂O₃ calciné à 500°C



Ces conditions de traitement ne semblent pas altérer le degré d'oxydation du platine qui demeure à l'état métallique (Cf tableau III-3).

Les rapports atomiques Pt/Al et Rh/Al, déduits de l'analyse des spectres (a) et (b) sont reportés dans le tableau III-3. Leur comparaison montre, conformément aux résultats obtenus sur Pt-Rh/I, un frittage du platine occasionné au cours de la réduction sous hydrogène. Les valeurs des rapports atomiques obtenus peuvent également être comparées à celles déterminées sur le catalyseur Pt-Rh/I. On constate que le frittage sous atmosphère humide à 800°C affecte plus particulièrement la teneur superficielle en platine $[Pt/Al]_s$. Ainsi l'enrichissement superficiel en rhodium, mis en évidence par l'augmentation de la fraction atomique $(Rh/Rh+Pt)_s$, pourrait être relié à la sensibilité du platine au frittage sous atmosphère réductrice, cependant rien ne nous permet d'affirmer qu'une redispersion du rhodium en surface n'intervient pas.

catalyseur	Energie de liaison (eV)		Analyse quantitative			
	Pt 4d _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	[O/Al] _s	[Pt/Al] _s	[Rh/Al] _s	(Rh/Rh+Pt) _s
- Initial	330,9 → Pt ⁰	307,6 / 310	0,69	1,54.10 ⁻³	2,14.10 ⁻³	0,58
- Réduit à 300°C	330,6 → Pt ⁰	307,5 / 310,8	0,67	1,01.10 ⁻³	2,25.10 ⁻³	0,69

tableau III-3 : Analyse SPX du catalyseur Pt-Rh/F initial et après réduction sous hydrogène.

[]_s : teneur relative en surface

III.1.3 ETUDE PAR SPX DU CATALYSEUR Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃

De la même manière que précédemment, le signal des photopics 3d et 4d du rhodium et du platine ont fait l'objet d'une attention particulière. Sur ce catalyseur, nous étudierons également les niveaux d'énergie 3d du cérium.

Les valeurs des énergies de liaison des niveaux Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{3/2}, relevées aux maximums des photopics représentés sur la figure III-4, sont reportées dans le tableau III-4. Elles sont comparables à celles obtenues sur le catalyseur Pt-Rh/I. Ainsi, l'ajout de cérium au catalyseur ne semble pas affecter le degré d'oxydation des métaux. Le platine et le rhodium seraient maintenus principalement à l'état métallique.

La comparaison des valeurs des rapports atomiques, $[Pt/Al]_s$, $[Rh/Al]_s$ et des fractions atomiques superficielles en rhodium, issues de l'analyse du catalyseur avant et après réduction permet les commentaires suivants :

- on observe après réduction une augmentation significative des rapports atomiques $[Pt/Al]_s$. Ce résultat est en contradiction avec les mesures obtenues sur les catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh/F où la tendance inverse est observée.
- on constate une augmentation du rapport $[Rh/Al]_s$ après réduction, cependant dans des proportions plus faibles que pour $[Pt/Al]_s$. Globalement, ces variations observées sur les rapports $[Pt/Al]_s$ et $[Rh/Al]_s$ traduisent une légère diminution de l'enrichissement superficiel en rhodium après réduction.

Les fractions atomiques $[Pt/Al]_s$ et $[Rh/Al]_s$ mesurées, après réduction "in situ", sur les catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃, sont aux erreurs expérimentales, près comparables.

Enfin, la comparaison des fractions atomiques en rhodium superficiel et massique sur l'ensemble des échantillons analysés conduit systématiquement à la conclusion d'un enrichissement superficiel en rhodium.

catalyseur	Energie de liaison (eV)		Analyse quantitative			
	Pt 4d _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	[O/Al] _s	[Pt/Al] _s	[Rh/Al] _s	(Rh/Rh+Pt) _s
Initial	333,1 → Pt ⁰	307,8 → Rh ⁰	0,65	1,09.10 ⁻³	1,58.10 ⁻³	0,59
Réduit à 300°C	332 → Pt ⁰	307,6 → Rh ⁰	0,67	2,26.10 ⁻³	2,25.10 ⁻³	0,50

tableau III-4 : Analyse SPX du catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ initial et après réduction sous hydrogène.

[]_s : teneur relative en surface

La figure III-5 représente l'allure des photopics Ce 3d sur le catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ directement introduit dans la chambre d'analyse (a) puis après réduction "in situ" sous hydrogène à 425°C (b). On observe un signal complexe caractérisé par deux massifs larges vers 885 eV et 903 eV. Ces deux signaux sont constitués de plusieurs composantes qui ont été isolées et identifiées par Roméo et coll. [7]. Ces auteurs ont montré que l'intensité relative de ces différentes bandes varie suivant le degré d'oxydation de la cériine entraînant des modifications profondes sur l'allure générale du spectre (Cf. figure III-6.B).

Figure III.5: Photopics du cérium sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

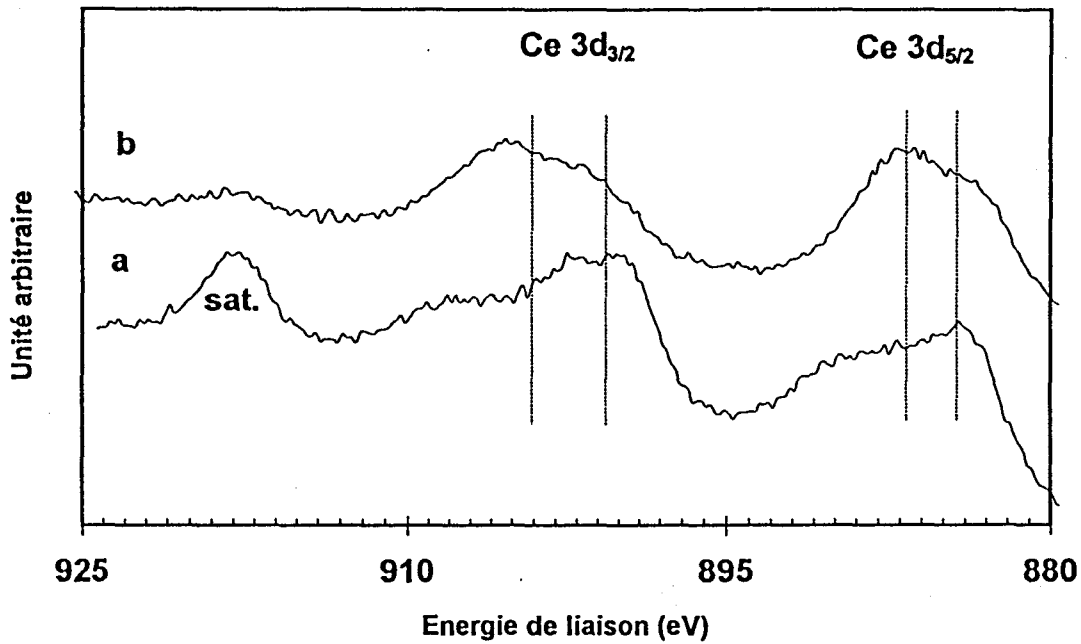


Figure III.6A: Spectre SPX obtenu sur un échantillon de cériine pure [41]

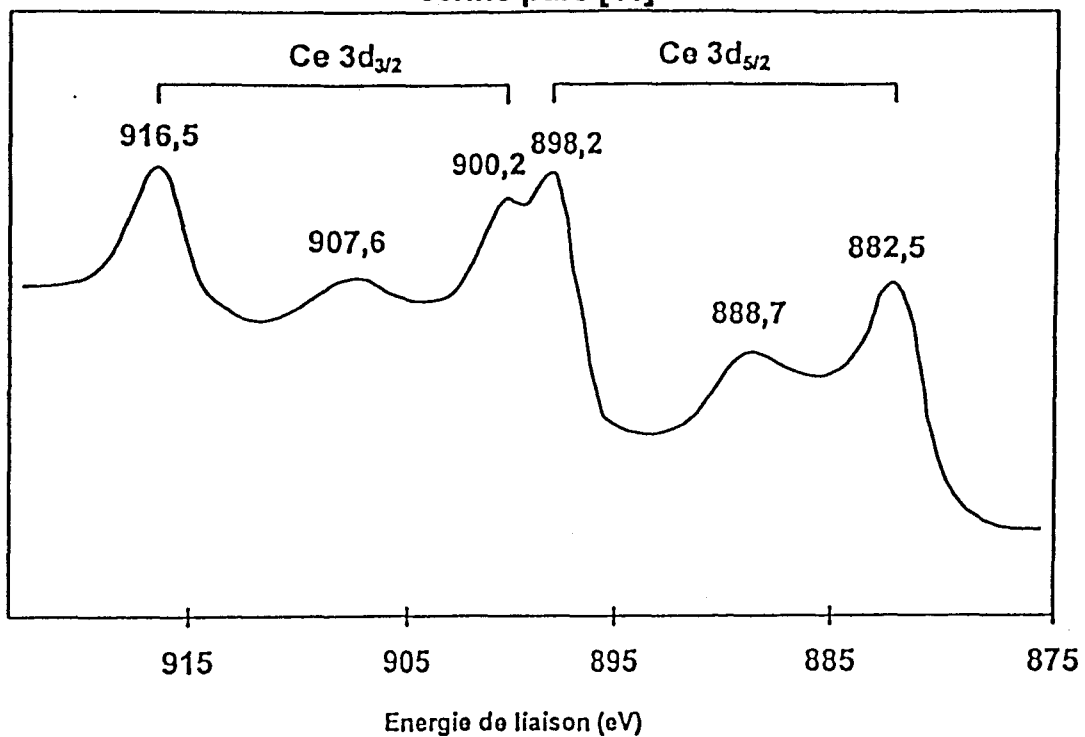
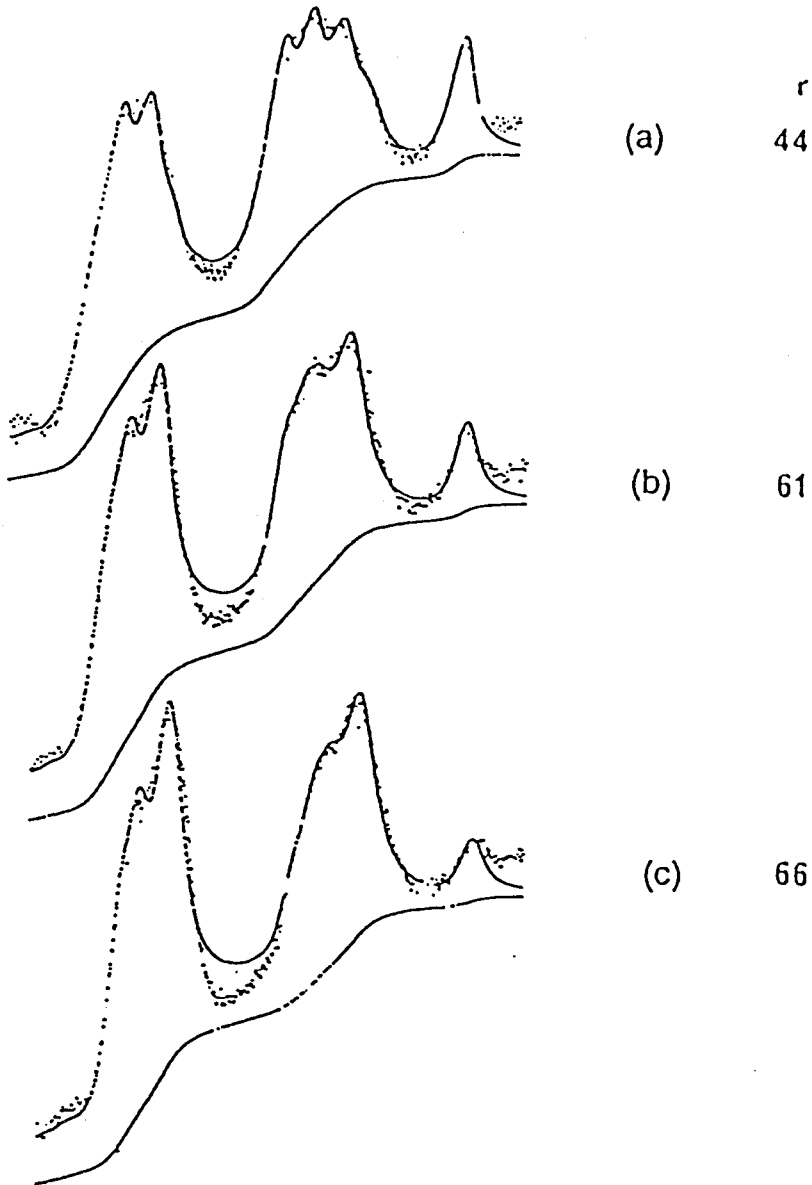


Figure III.6B: Spectres SPX et pourcentage de Ce(III) pour un échantillon de CeO₂/Al₂O₃ (2% en masse)



(a): à l'état initial
 (b): après réduction à 400°C
 (c): après réduction à 750°C
 r = % de Ce(III) par rapport à Ce(IV)

On distingue également sur le spectre de l'échantillon directement introduit (spectre *a*), un pic satellite vers 918 eV, caractéristique des espèces Ce^{4+} . Après traitement sous hydrogène, la diminution du pic satellite indique la réduction en surface des espèces Ce^{4+} à l'état Ce^{3+} (spectre *b*). Shyu et coll. [8] ont également démontré l'existence d'une relation entre l'intensité relative du pic satellite et la quantité de cérium (III) localisé sur les premières couches superficielles.

A partir de ces différentes observations, la présence d'un pic satellite de très forte intensité vers 918 eV sur le spectre *a*) indiquerait la formation prédominante de Ce^{4+} sur Pt-Rh- CeO_2/Al_2O_3 non réduit. Cependant la comparaison de l'allure du spectre expérimental (figure III-5 *a*) avec celles des spectres de référence reportés sur la figure III-6.A et III-6.B, montre qu'il n'est pas caractéristique des espèces Ce^{4+} dans CeO_2 . Une fraction du cérium serait stabilisée sur l'échantillon de catalyseur Pt-Rh- CeO_2/Al_2O_3 sous la forme d'espèces Ce^{3+} .

La comparaison des fractions atomiques $[Ce/Ce+Al]_M$ massique et de surface $[Ce/Ce+Al]_s$ montre une localisation de la cérium dans la masse. La valeur déterminée après réduction sous hydrogène semblerait indiquer une légère redispersion du cérium en surface.

catalyseur	Energie de liaison (eV)			Analyse quantitative	
	Ce 3d _{5/2}	Ce 3d _{3/2}	Pic Satellite	$[Ce/Ce+Al]_s$	$[Ce/Ce+Al]_M$
- Initial	884,8	902,8	917,9	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
- Réduit à 300°C	886,8	905,3	918,4	$3,3 \cdot 10^{-2}$	

tableau III-5 : Analyse SPX du niveau Ce 3d sur le catalyseur Pt-Rh- CeO_2/Al_2O_3 initial et après réduction sous hydrogène.

III.1.4 DISCUSSION

Nous avons étudié trois catalyseurs bimétalliques, Pt-Rh/I, Pt-Rh/F et Pt-Rh- CeO_2/Al_2O_3 . Rappelons que les analyses ont été effectuées sur des échantillons réduits sous hydrogène à 500°C, puis ensuite stockés à l'air, ce qui pourrait occasionner une réoxydation superficielle des métaux.

L'analyse de ces trois catalyseurs par SPX permet d'obtenir des informations sur la composition de surface, et sur le degré d'oxydation des métaux. La comparaison de ces différents paramètres sur ces trois catalyseurs fournit des informations sur le rôle de différents traitements subis par les catalyseurs dans le spectromètre ou au cours de leur préparation.

Ainsi, cette discussion s'articulera autour de deux parties, la première sera consacrée à l'effet d'un prétraitement réducteur "in situ" du catalyseur, tandis que la seconde partie traitera des conséquences dues au frittage du catalyseur, ou à l'ajout de cérium sur la composition de surface et le degré d'oxydation des métaux.

A ROLE DU TRAITEMENT REDUCTEUR

La comparaison du degré d'oxydation des métaux et de leur composition, avant et après réduction des catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh/F, montre principalement une recristallisation du platine métallique en surface. En revanche, le rhodium semble peu perturbé par ce traitement.

L'étude du catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ montre un comportement différent du platine et du rhodium lors de la réduction. Bien qu'ils soient stabilisés à l'état métallique, les variations occasionnées par ce traitement sur la composition de surface en platine et rhodium traduisent une redispersion des métaux sur le catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃. Cette observation semble en bon accord avec la littérature, montrant qu'une des fonctions de la cérine est d'accroître la dispersion des métaux nobles [19].

Une étude des photopics du cérium a été menée en parallèle sur le catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃. Avant réduction "in situ" une fraction du cérium est stabilisée à l'état Ce³⁺, à l'issue de la réduction on observe principalement la formation des espèces Ce³⁺. Parallèlement, on observe un léger enrichissement superficiel en cérium après réduction "in situ".

Nos résultats ne permettent pas, à l'heure actuelle d'établir une corrélation entre l'enrichissement de surface en rhodium et platine et l'enrichissement en cérium. Plusieurs travaux [20,21] montrent que la formation d'une interaction entre les métaux et la cérine réduite est régie par l'étendue de l'interface entre les métaux et la cérine réduite [22]. Elle dépendrait donc de l'état de dispersion des métaux et du cérium. Ainsi l'augmentation des teneurs superficielles en métaux nobles (Pt et Rh) avec celle du cérium pourrait conduire à

la formation d'une interaction entre les métaux nobles et le cérium sur le catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃. Cependant la formation d'une interaction forte entre la cérine et les métaux au cours de la réduction du catalyseur, fondée simplement sur les résultats des analyses SPX, reste très spéculative.

B EFFET DU FRITTAGE ET DE L'AJOUT DE CERIUM

Il s'agit de comparer les mesures SPX obtenues sur Pt-Rh/F et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ réduits "in situ", avec celles obtenues sur Pt-Rh/I dans les mêmes conditions d'analyse.

a Effet du frittage à 800°C sous atmosphère H₂O/N₂

Un traitement thermique sous atmosphère humide altère la composition de surface. On observe sur Pt-Rh/F, par rapport au catalyseur Pt-Rh/I, une diminution de la teneur superficielle en platine, alors que celle du rhodium reste inchangée. Ces variations traduisent un enrichissement de surface en rhodium. Cependant la nature de ces espèces rhodium reste très controversée. Le frittage conduit vraisemblablement à une réoxydation partielle du rhodium Rh⁰ à l'état Rh³⁺, sans doute provoquée par la présence d'eau. Ces espèces Rh³⁺ ne correspondraient pas à la formation ultime d'une phase Rh₂O₃. En effet, l'oxyde Rh₂O₃ peut être facilement réduit de nouveau sous hydrogène à des températures inférieures à 425°C (\cong 200°C) [37,38]. Dans ces conditions on devrait observer après réduction "in situ" uniquement la présence de rhodium métallique, ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux. Ainsi cette dernière considération ne permet pas de rendre compte de la présence des espèces Rh³⁺ non réduites à 425°C. Des observations semblables aux nôtres ont déjà été relatées dans la littérature [6,38], ces espèces Rh³⁺ difficilement réductibles sont souvent associées à la formation d'une phase oxyde "diffuse". Sa formation est expliquée par la migration d'espèces Rh³⁺ (initialement sous la forme Rh₂O₃) dans le réseau de l'alumine, ce processus intervenant à des températures supérieures à 600°C [40]. Ainsi dans les conditions de température du traitement, à 800°C, la diffusion de l'oxyde Rh₂O₃, produit par l'oxydation de Rh⁰, pourrait être activée.

b Effet dû à l'ajout de cérium

L'ajout de cérium est sans effet sur le degré d'oxydation des métaux. Par ailleurs, les teneurs relatives en rhodium et platine sont comparables à celles mesurées sur Pt-Rh/I.

L'introduction de cérium au catalyseur semble en revanche stabiliser la dispersion des métaux nobles.

III.2 CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE CO ET NO ADSORBES

Cette étude a été menée en collaboration avec le Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement et l'Institut de Recherche sur la Catalyse.

Le suivi de l'adsorption d'une molécule sonde sur une surface catalytique par spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'apporter des informations essentielles sur l'état du métal (degré de réduction, surface accessible aux molécules gazeuses, modifications électroniques éventuelles). En ce qui concerne le choix de la molécule sonde, de nombreux travaux dans la littérature ont montré que la préférence des auteurs allait vers CO [9,10]. Cette préférence s'explique d'une part par la grande stabilité de cette molécule et d'autre part par l'existence de différents modes de vibrations de CO [espèces CO diadsorbé (pontées) et/ou espèces CO monoadsorbé (linéaires)]. Par ailleurs, la configuration électronique des atomes de métal peut être considérée comme responsable du déplacement en fréquence de ces différentes espèces adsorbées. La rétrodonation des électrons vers les orbitales $2\pi^*$ de la molécule de CO va dépendre de l'environnement chimique de l'atome de métal et plus particulièrement des effets électrodonneurs ou accepteurs des atomes voisins. Cette étude s'est poursuivie par le choix d'une seconde molécule sonde. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la molécule NO.

Cette technique d'analyse apparaît bien adaptée à la caractérisation de l'état de surface des catalyseurs, elle permet en particulier de caractériser la nature des sites métalliques d'adsorption.

Nous verrons également à partir des études de désorption à température croissante qu'il est possible d'obtenir des informations sur la force des liaisons d'adsorption entre le métal et la molécule sonde. Ce dernier aspect revêt un intérêt important, en vue de confirmer la véracité de certaines hypothèses qui seront émises, dans la suite de ce travail, pour établir un modèle cinétique décrivant la réaction CO+NO.

III.2.1 RAPPEL DE LA PROCEDURE EXPERIMENTALE

L'échantillon de catalyseur avant analyse est systématiquement réduit sous flux d'hydrogène à 500°C. A l'issue de ce traitement, la cellule est isolée sous vide à 350°C durant une heure en vue d'éliminer l'hydrogène adsorbé. Un premier spectre est alors enregistré, il constitue le spectre de référence qui sera par la suite soustrait des autres pour obtenir les bandes de vibration de CO et NO adsorbés.

On admet ensuite dans la cellule 12 Torr de CO ou NO à 25°C pendant une heure. Ces conditions expérimentales sont suffisantes pour saturer les sites d'adsorption du catalyseur. Un second spectre est alors réalisé dans ces conditions expérimentales, puis un troisième après évacuation sous vide à 25°C du gaz contenu dans la cellule et réversiblement adsorbé à 25°C sur le catalyseur.

La stabilité des espèces CO et NO irréversiblement adsorbées est ensuite étudiée par dégazage sous vide dans les conditions de température suivantes: 100, 200 et 300°C pour CO et 50, 100, 150, 200 et 300°C pour NO.

III.2.2 ETUDE INFRAROUGE DE CO ADSORBE

A RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE CO SUR CATALYSEURS MONOMETALLIQUES A BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM

Les relations existant entre les fréquences de bandes d'absorption et les modes de vibration des différentes espèces CO adsorbé sur Pt et Rh ont été établies à partir de spectres de référence obtenus sur des catalyseurs monométalliques à base de platine et de rhodium [11]. Les différentes bandes de vibration sont identifiées à partir des nombres d'onde observés aux maximums, les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau III-6.

CATALYSEUR	MODE DE VIBRATION		
	<i>Espèce I:</i> CO ponté	<i>Espèce II:</i> CO linéaire	<i>Espèce III:</i> CO <i>gem</i> -dicarbonyle
Pt/Al ₂ O ₃	1850 cm ⁻¹	2070 cm ⁻¹	-
Rh/Al ₂ O ₃	1890 cm ⁻¹	2060 cm ⁻¹	sym. : 2100 cm ⁻¹ antisym: 2030 -2040 cm ⁻¹

tableau III-6 : nombres d'onde des différentes espèces CO adsorbé sur Pt et Rh.

Le spectre de CO adsorbé sur Pt métallique (Pt^0) présente deux bandes à 1850 cm^{-1} (faible intensité - large) et 2070 cm^{-1} (très intense) associées respectivement aux espèces CO ponté et CO linéaire.

Ces deux bandes de vibration sont identifiées également sur le spectre du catalyseur Rh/ Al_2O_3 mais à des fréquences de vibration un peu différentes, les bandes CO ponté et linéaire sur Rh métallique (Rh^0) apparaissent respectivement à 1890 et 2060 cm^{-1} . La principale différence dans l'allure du spectre est liée à la contribution d'une troisième espèce CO *gem*-dicarbone résultant de l'adsorption de CO sur des sites de rhodium oxydé (Rh^I). Elle est caractérisée par deux bandes de vibration symétrique et antisymétrique centrées à 2040 et 2100 cm^{-1} .

La formation de ces espèces *gem*-dicarbone peut être expliquée à partir de la comparaison des énergies de liaison Rh-Rh et Rh-CO, respectivement égales à $44,5$ et 185 kJ . L'adsorption de CO provoquerait une cassure oxydante des particules de rhodium métallique. Ce processus a largement été étudié sur des catalyseurs monométalliques à base de rhodium supporté sur différents matériaux [12,13,14]; ces études ont permis de caractériser l'effet de dispersion du métal et de la nature du support montrant que ces phénomènes de restructuration de surface interviennent préférentiellement sur des petites particules de rhodium métallique supportés sur alumine.

B RESULTATS EXPERIMENTAUX

a *Pt-Rh/I*

Le spectre obtenu après adsorption de CO (12 Torr) à 25°C (cf figure III-7) présente deux domaines d'absorption. Un premier domaine où on distingue différentes bandes d'absorption de fortes intensités vers 1230 , 1440 et 1655 cm^{-1} caractéristiques d'espèces hydrogénocarbonate sur le support Al_2O_3 . Les bandes de vibration de CO adsorbé sur le métal apparaissent dans un domaine de nombres d'onde supérieurs à 1800 cm^{-1} . On distingue principalement une bande large de faible intensité à 1840 cm^{-1} et une bande très intense vers 2070 cm^{-1} . La comparaison des valeurs des fréquences de vibration avec celles déterminées sur les catalyseurs monométalliques permet d'identifier la nature des sites d'adsorption de CO. Les bandes observées sur Pt-Rh/I caractérisent principalement les espèces CO adsorbé sur Pt^0 (CO linéaire à 2070 cm^{-1} , CO ponté à 1840 cm^{-1}).

Figure III.7: Adsorption de CO sur PtRh/I

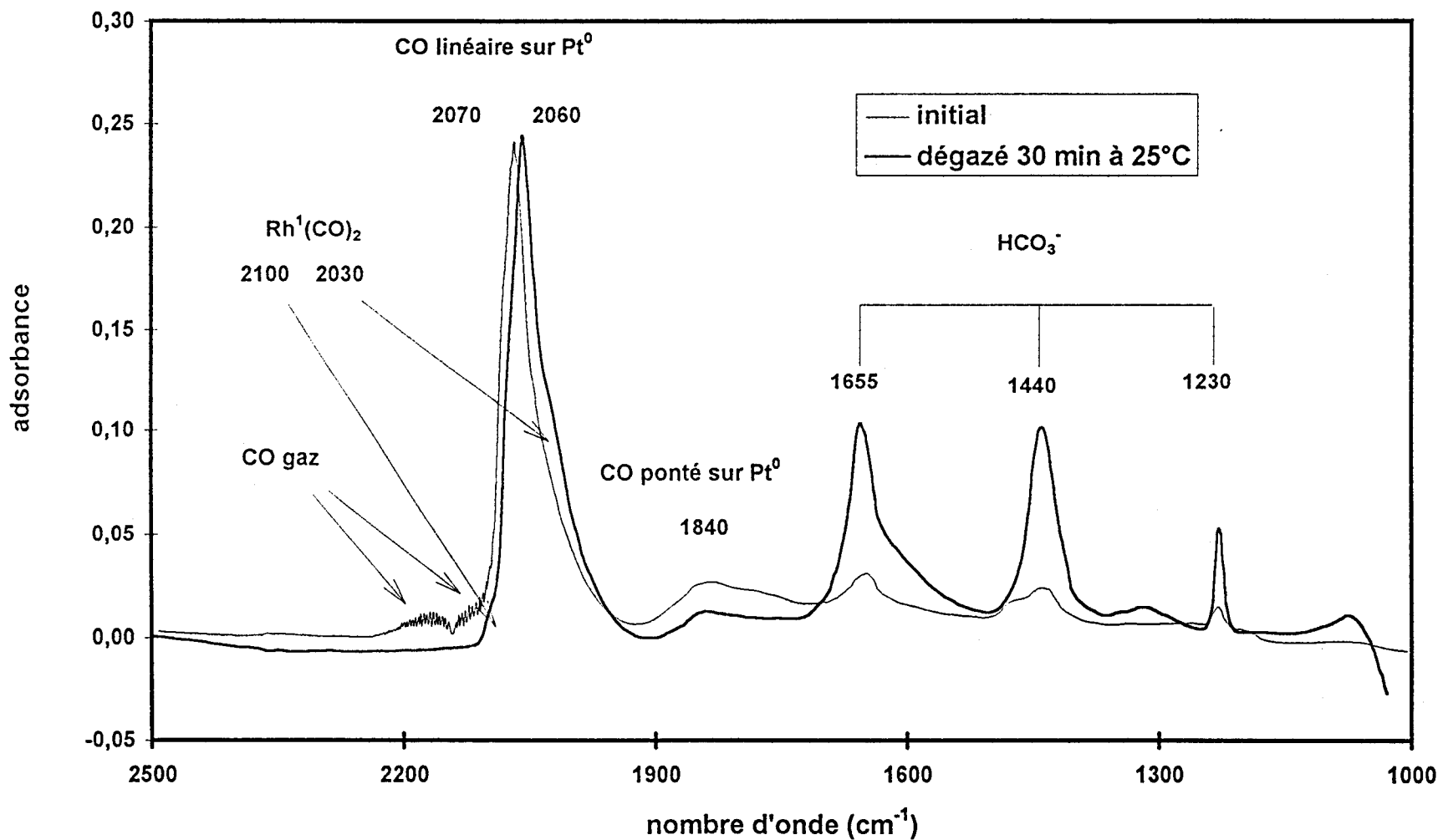
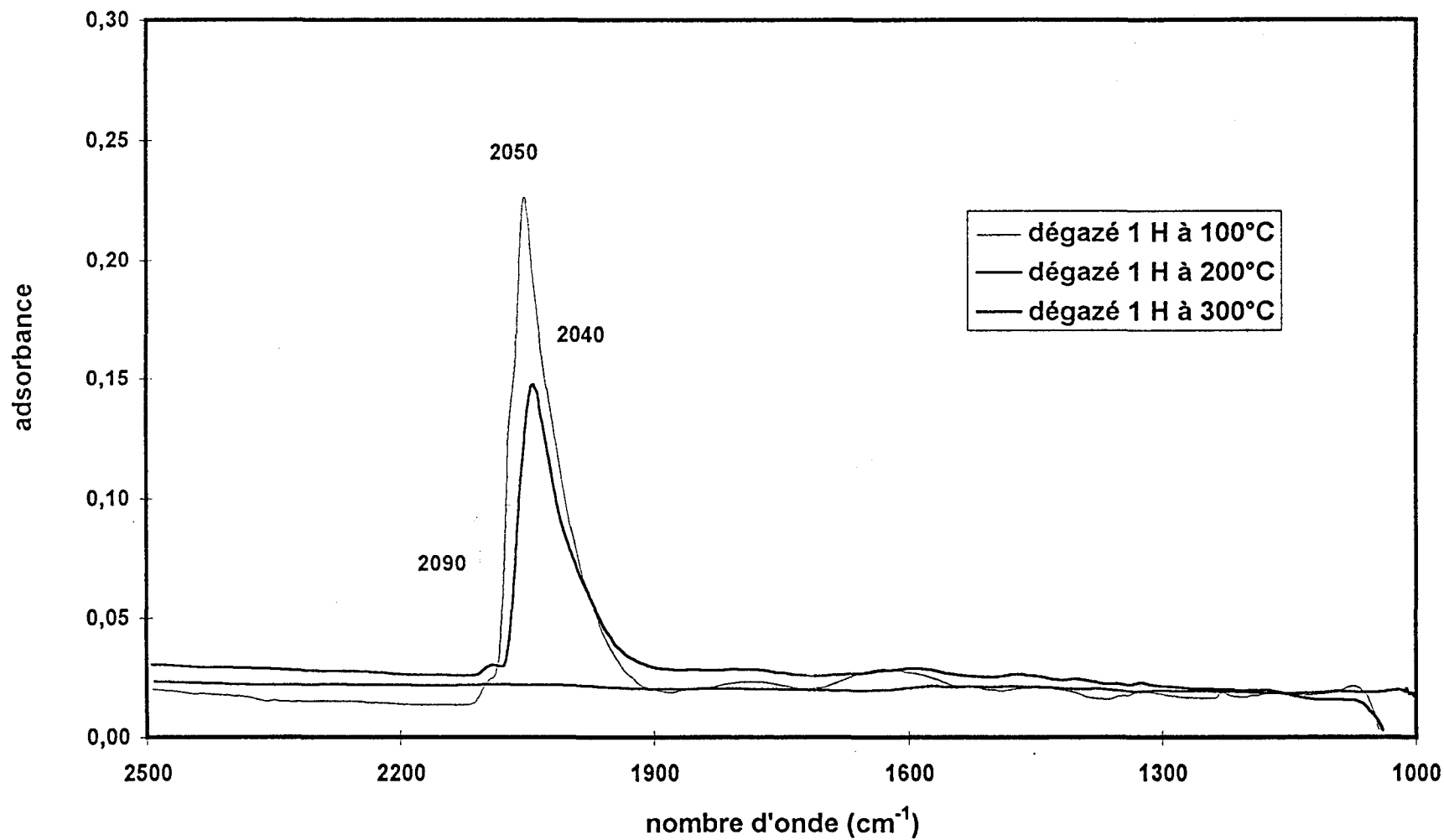


Figure III.8: spectres IR d'adsorption de CO sur PtRh/I après évacuations



L'élargissement important de la bande à 2070 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde pourrait être lié à la contribution de la bande de vibration de CO linéaire sur Rh métallique.

Après évacuation sous vide à 25°C , l'intensité du signal attribué aux espèces CO adsorbé sur le métal diminue faiblement, CO serait quasi-irréversiblement adsorbé. On observe parallèlement un déplacement du maximum de la bande CO linéaire vers des nombre d'onde plus faibles (2060 cm^{-1}). D'autre part, l'élimination de CO en phase gaz permet la détection d'un signal de très faible intensité vers 2100 cm^{-1} correspondant à la vibration symétrique des espèces gem-dicarbonyle. On observe corrélativement un épaulement difficilement discernable vers 2030 cm^{-1} , associé à la vibration antisymétrique.

L'étude des spectres, obtenus après évacuation sous vide à 100 , 200 et 300°C , sont reportés sur la figure III-8. Un dégazage à 100°C et 200°C confirme la tendance observée précédemment, corrélativement à la diminution de l'intensité du signal, on observe un déplacement de la bande CO linéaire vers les faibles nombres d'onde. Après évacuation à 300°C , aucun signal n'est détecté, soulignant la désorption complète des espèces CO adsorbé.

b Pt-Rh/F

Le spectre obtenu après mise en contact de 12 Torr de CO à 25°C pendant 2 heures est représenté sur la figure III-9. La faible capacité d'adsorption de ce catalyseur par rapport au catalyseur Pt-Rh/I est mise en évidence par une diminution importante de l'intensité des bandes d'absorption d'un facteur voisin de 20.

Quelques modifications de l'allure du spectre sont décelables par rapport à celui enregistré dans des conditions semblables sur Pt-Rh/I. Elles sont liées à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption de faible intensité situées entre 2300 et 2400 cm^{-1} caractéristiques de la présence de CO_2 dans la phase gaz. D'autre part, on remarque un déplacement de la bande CO ponté vers des fréquences de vibration plus élevées ($\cong 1890\text{ cm}^{-1}$) qui pourrait être attribué à la présence majoritaire des espèces CO ponté sur Rh^0 .

Le spectre obtenu après dégazage à 25°C apporte des informations supplémentaires. Il présente trois bandes d'absorption intenses à 1230 , 1445 et 1655 cm^{-1} déjà soulignées précédemment dans le cas du catalyseur Pt-Rh/I. Ces bandes caractérisent la présence d'espèces hydrogénocarbonate sur Al_2O_3 . De la même façon, les espèces carbonate apparaissent vers 1785 , 1345 1325 et 1290 cm^{-1} .

Figure III.9: Adsorption de CO sur PtRh/F

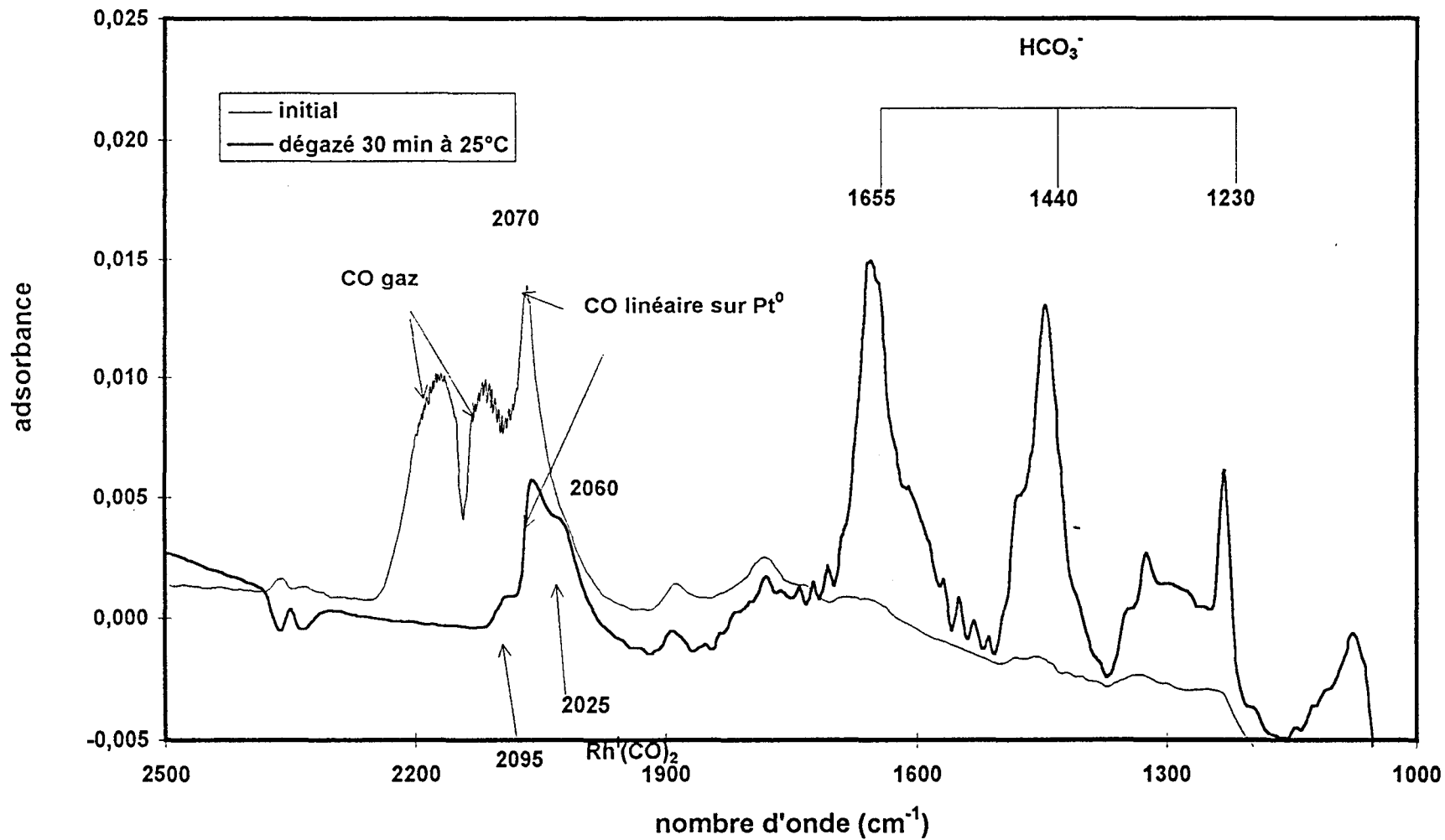
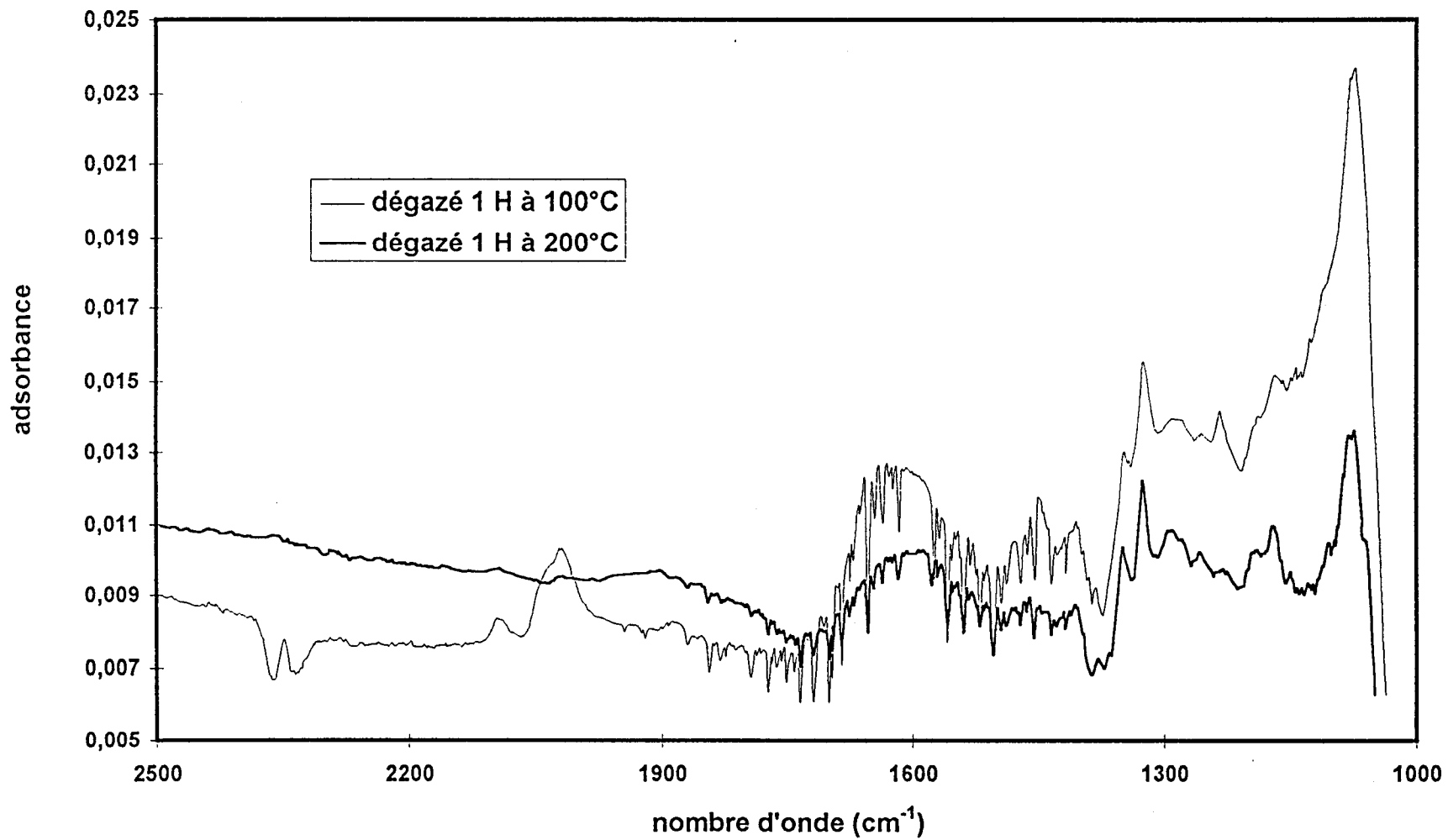


Figure III.10: Spectres I.R. de CO sur PtRh/F après évacuations



L'information principale est donnée par l'analyse du domaine spectral compris entre 1800 et 2100 cm^{-1} . Dans ce domaine, la structure CO gem-dicarbonyle à 2025 et 2095 cm^{-1} associée à l'adsorption de CO sur Rh^+ , apparaît très distinctement.

L'étude de la désorption des espèces CO adsorbé sur les métaux montre qu'une température égale à 200°C suffit pour les désorber totalement (Cf. figure III-10).

c *Pt-RhCeO₂/Al₂O₃*

Après mise en contact de CO (26 Torr) à 25°C le spectre représenté sur la figure III-11 révèle une bande intense vers 2350 cm^{-1} liée à la présence de CO_2 en phase gaz. La bande CO linéaire, vraisemblablement sur Pt^0 , apparaît très nettement à 2080 cm^{-1} . On distingue également un épaulement à 2030 cm^{-1} correspondant à la bande de vibration antisymétrique des espèces CO gem-dicarbonyle.

On remarque aussi un signal complexe lié à la contribution d'espèces carbonate sur cériine dans un domaine de nombres d'onde inférieurs à 1800 cm^{-1} .

- CO_2 sur O^{2-}

Carbonate bidenté	1590-40 et 1370-20 cm^{-1}
" monodenté	1480-40, 1385-60 et 1070 cm^{-1}
" ponté	1750-10, 1100 et 1040-20 cm^{-1}
" ionique	1440-30 cm^{-1}

- CO_2 sur sites cationiques n^+

Carboxylate	1585-40 et 1440-10 cm^{-1}
-------------	-------------------------------------

- CO_2 avec groupes hydroxyles

Hydrogénocarbonate	1645-40, 1460-45 et 1230-10 cm^{-1}
--------------------	----------------------------------------------

- Insertion de CO dans les groupements hydroxyles

Formation de formiates	1590-75, 1380, 1370-40 cm^{-1} (2970, 2880, 2740 cm^{-1})
------------------------	---------------------------------------------------------------------------------

Figure III.11: Adsorption de CO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

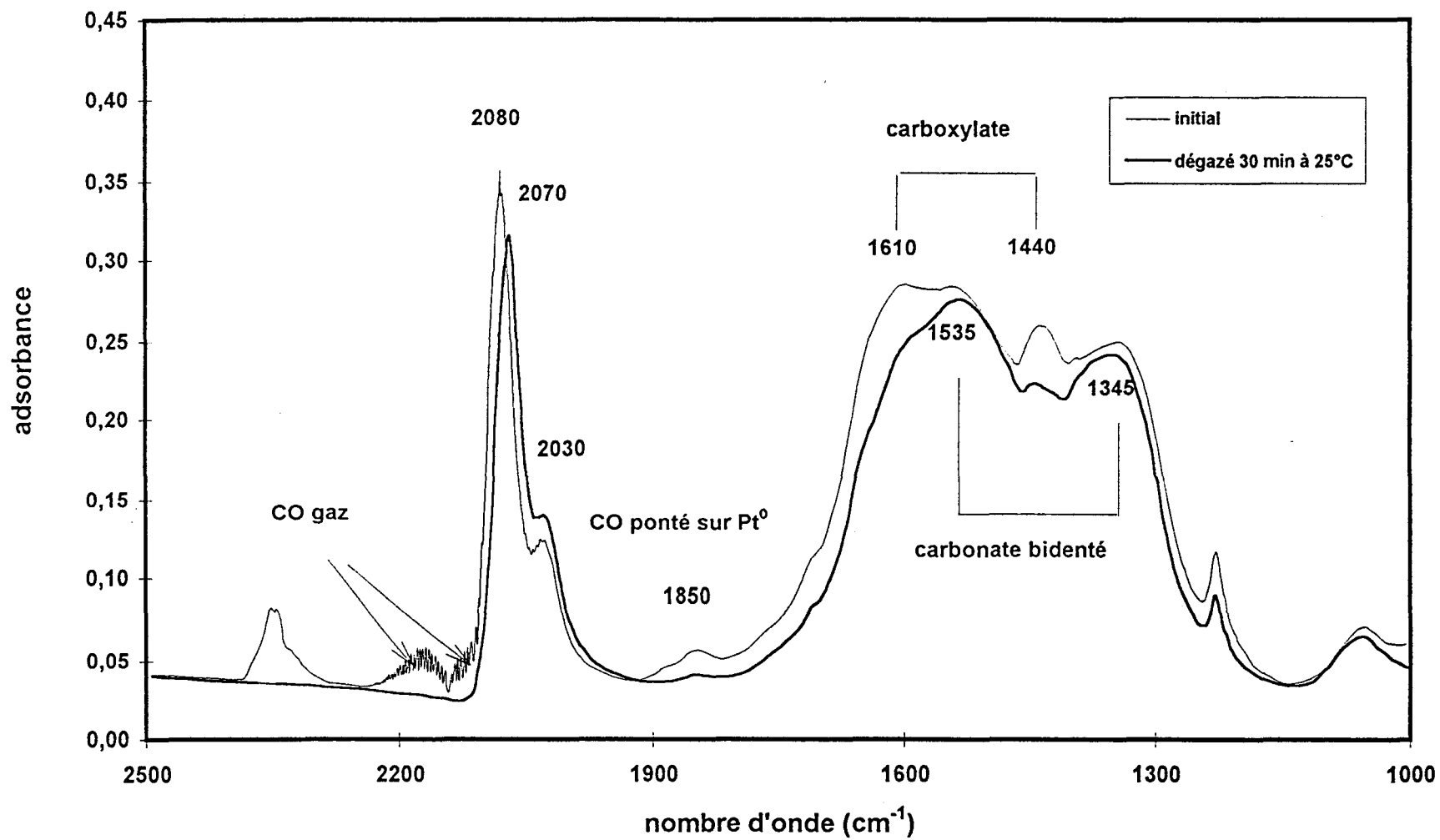
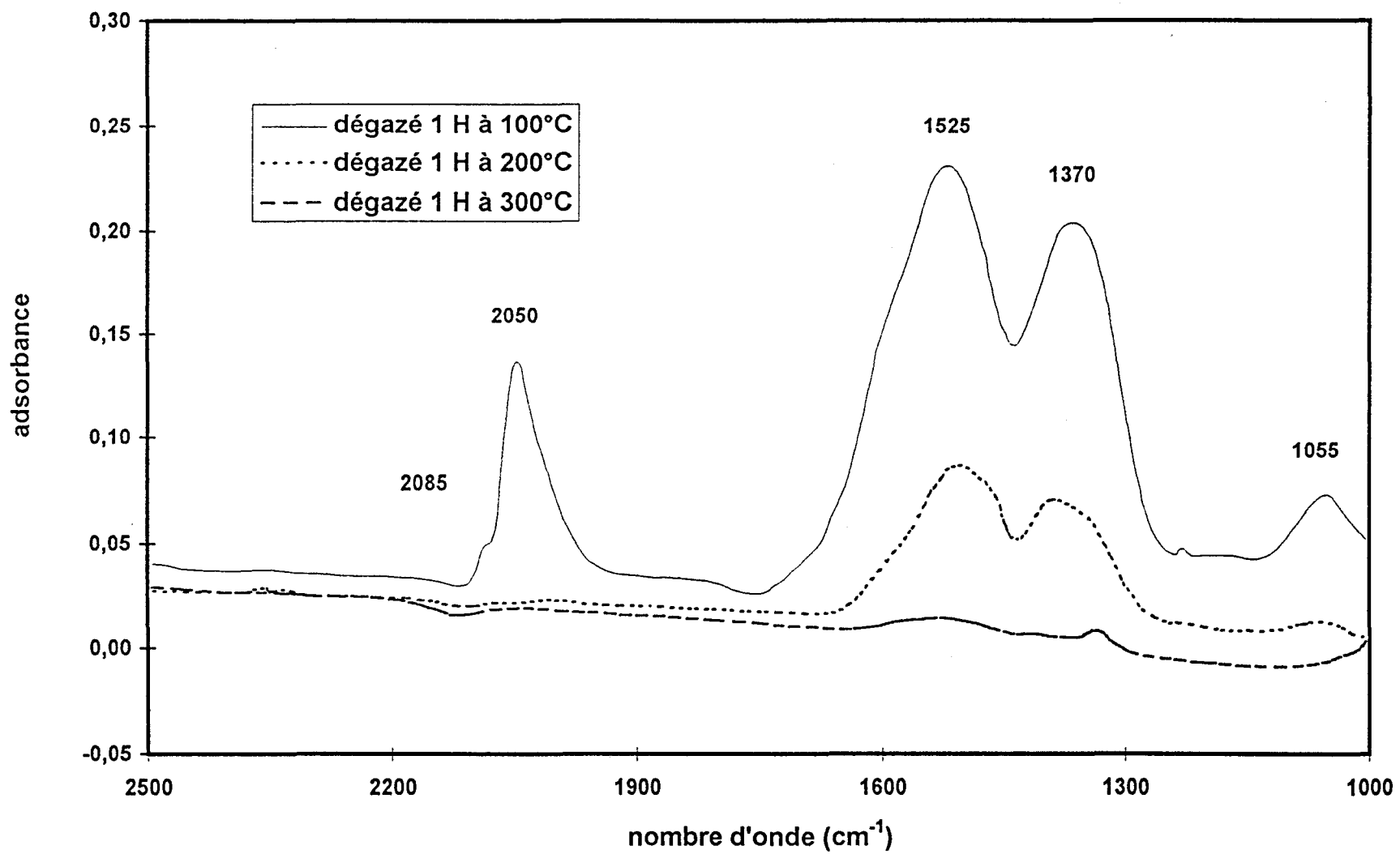


Figure III.12: Spectre I.R. après évacuations sous vide de CO adsorbé sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



Les fréquences de vibration de ces différentes espèces dépendent de la nature du support. Leur identification sur le spectre apparaît donc complexe, cependant la présence de CO₂ en phase gaz permet d'envisager leur formation.

Une évacuation sous vide à 25°C permet de découvrir la bande CO ponté vers 1850 cm⁻¹ dans un domaine de fréquences compris entre les fréquences de vibration des espèces CO ponté sur Pt et Rh à l'état métallique. On distingue clairement la bande de vibration antisymétrique des espèces CO gem-dicarbonyle sur rhodium oxydé (Rh^I) vers 2030 cm⁻¹, par contre la vibration symétrique est masquée par la bande CO linéaire très intense vers 2070 cm⁻¹.

Après évacuation sous vide à 100°C (Cf. figure III-12), on désorbe préférentiellement les espèces CO ponté et linéaire, permettant ainsi l'observation de la vibration symétrique des espèces CO gem-dicarbonyle. Une température égale à 200°C suffit pour totalement désorber CO, en revanche, ces conditions de température sont insuffisantes pour désorber totalement les carbonates sur support, témoignant ainsi de leur grande stabilité.

C DISCUSSION

La comparaison des spectres infrarouge de CO adsorbé sur les échantillons de catalyseurs Pt-Rh/I, Pt-Rh/F et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ permet d'apporter différentes informations sur les caractéristiques des espèces métalliques en surface et sur la nature de l'interaction entre CO et le métal.

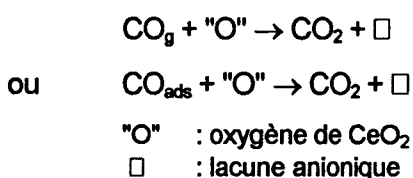
a Pt-Rh/F

Sur l'ensemble des échantillons on distingue les bandes CO gem-dicarbonyle caractéristiques de la présence de rhodium en surface, cependant dans des rapports d'intensité différents. La comparaison des spectres IR des catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh/F montre une structure gem-dicarbonyle bien définie sur le catalyseur Pt-Rh/F contrairement au catalyseur Pt-Rh/I, où elle est à peine discernable. Cette observation pourrait indiquer une fraction superficielle en rhodium sur le catalyseur Pt-Rh/F supérieure à celle du catalyseur Pt-Rh/I. En revanche il est difficile à partir de ces analyses de définir le degré d'oxydation du rhodium avant admission de CO dans la cellule sur le catalyseur. Bien que la littérature soit unanime pour attribuer ces espèces gem-dicarbonyle à l'adsorption de CO sur des sites Rh⁺, leur provenance peut être très diverse. En effet ces sites Rh^I peuvent résulter indifféremment d'une coupure oxydante de petites cristallites de rhodium métallique [14] lors de l'adsorption de CO, ou d'une réduction

d'espèces Rh^{3+} non réduites, par CO. Il semble difficile d'expliquer formellement la présence de sites de rhodium Rh^+ en surface du catalyseur Pt-Rh/F. Néanmoins, rappelons que le catalyseur Pt-Rh/F est obtenu par frittage du catalyseur Pt-Rh/I à 800°C. La diminution de la dispersion observée après ce traitement semblerait en contradiction avec la formation de petites cristallites de rhodium métallique sur Pt-Rh/F qui seraient en proportion plus grande que sur le catalyseur Pt-Rh/I. Par ailleurs, la faible intensité de la structure gem-dicarbonyle sur Pt-Rh/I, témoignant d'une faible quantité de Rh^+ , montrerait que la ségrégation de petites particules de rhodium métallique sur ce catalyseur est déjà très hypothétique. Une information supplémentaire est apportée par la présence de CO_2 dans la cellule après admission de CO sur Pt-Rh/F, sa formation pourrait être associée à la réduction d'espèces Rh^{3+} , initialement présentes sur le catalyseur, sous l'action de CO, à l'état Rh^+ . La confrontation de ces différentes considérations permettrait de penser que les sites d'adsorption Rh^+ proviennent de la réduction par CO d'une partie de Rh^{3+} non réduites après réduction sous hydrogène. Bien que ce résultat soit en bon accord avec les analyses SPX, il reste néanmoins à démontrer.

b Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃

Le spectre IR de CO adsorbé à 25°C sur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ caractérise la présence de CO₂ en phase gaz. Son origine pourrait être expliquée comme précédemment par la présence simultanée de la structure gem-dicarbonyle. Cependant une autre interprétation peut être formulée faisant intervenir la réactivité des atomes d'oxygène de la cérine, ainsi la formation de CO₂ pourrait être décrite par les réactions suivantes :



On observe sur le spectre de l'échantillon Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ un déplacement des fréquences de vibration des bandes CO ponté et CO linéaire vers des valeurs plus faibles (d'environ 10 cm⁻¹) par rapport aux valeurs déterminées sur Pt-Rh/I. Dans la mesure où le taux de recouvrement de CO sur ces deux catalyseurs n'est pas contrôlé, l'origine de ce déplacement en nombre d'onde peut être attribuée indifféremment à une interaction dipole-dipole, à taux de recouvrement en CO élevé, ou à une modification des propriétés électroniques des métaux. A partir de ce résultat nous ne pouvons pas conclure sur un effet de la cérine sur les propriétés d'adsorption des métaux. En revanche, l'étude de la désorption des espèces CO adsorbées à

température croissante suivie par infrarouge permet de discriminer l'hypothèse la plus vraisemblable.

Les espèces CO_{ads} sont totalement désorbées à 200°C sur le catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃, contrairement au catalyseur Pt-Rh/I où une température supérieure (proche de 300°C), est nécessaire pour désorber totalement CO. Par conséquent, CO s'adsorberait plus fortement sur le métal en absence de cérine dans le catalyseur, ce qui peut être relié à une valeur moins négative pour l'enthalpie d'adsorption de CO pour Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ par rapport à Pt-Rh/I. De telles variations peuvent être occasionnées par un effet de la cérine sur la nature de l'interaction métal-CO.

III.2.3 ETUDE INFRAROUGE DE NO ADSORBE

Nous avons étudié dans des conditions expérimentales identiques l'adsorption de la molécule NO avec les mêmes objectifs : d'une part, caractériser l'interaction entre NO et les sites d'adsorption du catalyseur; d'autre part, collecter des informations sur la stabilité thermique des espèces NO adsorbé.

A ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'identification des différentes espèces NO adsorbé correspondant aux différentes bandes de vibration identifiées sur les spectres des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh est obtenue à partir de comparaisons faites avec les spectres IR obtenus sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Rh/Al₂O₃. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne. Nous rapporterons les principales données spectrales issues de spectres de référence [11] qui ne sont pas reportés dans ce travail.

Les principales bandes de vibration, associées aux différentes espèces NO adsorbé sur rhodium et platine à l'état métallique, sont reportées dans le tableau III-7.

Le spectre obtenu sur Pt/Al₂O₃ présente deux bandes d'absorption. La première bande de forte intensité centrée vers 1775 cm⁻¹ correspond à la vibration d'espèces NO adsorbées linéairement sur des particules de platine métallique. L'accumulation d'oxygène à la surface du platine peut entraîner un déplacement de cette bande vers des nombres d'onde plus élevés (1800 cm⁻¹). Un épaulement vers 1610 cm⁻¹ est caractéristique d'espèces nitrosyle (NO coudé) également sur Pt⁰ et/ou nitrate sur support.

Espèces NO _{ads}	Pt ⁰ -NO (l)	Pt ⁰ -NO (c)	Rh ⁰ -NO ⁺	Rh ⁰ (NO) ₂	Rh ⁰ -NO(c)
(Nombres d'onde, cm ⁻¹)					
Pt/Al ₂ O ₃	1775 (F)	1610			
Rh/Al ₂ O ₃			1900	sym. 1830 (f) asym. 1745 (f)	1665 (f)

Tableau III-7 : Données spectrales issues de mesures réalisées à l'irc [11]

(c) : Métal-NO coudé ou nitrate sur support

(l) : linéaire

(f) : faible intensité

(F) : forte intensité

L'allure du spectre de NO adsorbé sur rhodium est plus complexe. Elle est caractérisée par la superposition de quatre composantes parmi lesquelles on distingue la bande de vibration des espèces Rh⁰-NO coudé et/ou nitrate sur support (1665 cm⁻¹). Les trois autres composantes sont associées à la formation d'espèces gem-dinitrosyle (deux bandes correspondant aux vibrations symétrique et asymétrique), et nitrosyle présentant un caractère ionique partiel sur des sites de rhodium métallique [Rh⁰-NO]⁺.

Une seule bande d'absorption vers 1920 cm⁻¹ est observée sur rhodium à l'état oxydé.

La présence de nitrate et de nitrite sur support alumine est caractérisée par quatre bandes d'absorption à 1650, 1550, 1320 et 1230 cm⁻¹.

Contrairement aux études IR de CO adsorbé, peu de travaux dans la littérature rendent compte d'études de l'adsorption de NO suivie par cette technique. La complexité de telles études, liée principalement aux difficultés rencontrées dans l'identification de ces espèces NO adsorbé sur métal, pourrait être à l'origine du peu de travaux publiés jusqu'à présent.

Nous avons regroupé dans le tableau III-8 les principales informations spectrales obtenues à partir de différents travaux focalisés sur la caractérisation des espèces NO adsorbé sur platine et rhodium. L'analyse des différentes valeurs de fréquences de vibration caractéristiques des espèces NO adsorbé sur métal, montre qu'il est très difficile de différencier avec certitude les espèces gem-dinitrosyle, des espèces nitrosyle neutres (Rh⁰-NO) ou ioniques [Rh⁰-NO]⁻. Dictor [15] montre néanmoins qu'il est possible d'identifier correctement ces deux dernières espèces en modifiant notamment certains paramètres expérimentaux tels que la température ou le temps de contact de NO avec le catalyseur.

M-NO	Dictor et al [15]	Arai et al [16]	Liang et al [17]	Nieuwenhuys et al [18]
Pt ^o -NO ⁵⁺				1760
Pt ^o -NO (l)				1690
Pt ^o -NO (c)				1605
Rh ^o -NO (c)			1648	[1645] - 1680
Rh ^o -NO (l)	1817	1830		[1790] - 1800
Rh ^o (NO) ₂			1743-1825	
Rh ^o -NO ⁻	1716	1740		
Rh ^o -NO ⁺	1890	1910	1912	1920 (77 °C)

Tableau III-8 : caractéristiques spectrales relevées dans la littérature

[] : valeurs observées à partir de l'analyse d'un spectre obtenu sur un alliage Pt_{0,5} Rh_{0,5}

B RESULTATS EXPERIMENTAUX

a Pt-Rh/l

Le spectre enregistré après introduction de 10 Torr de NO dans la cellule à 25°C (cf. figure III-13) est caractérisé par différents domaines d'absorption correspondant principalement à la formation d'oxydes d'azote en phase gaz et d'espèces NO adsorbé sur des sites métalliques de platine et de rhodium. L'analyse plus fine du spectre conduit aux observations suivantes :

- apparaissent trois bandes de faible intensité vers 2215-2240 cm⁻¹ et 2080 cm⁻¹, une quatrième plus intense est repérée à 1875cm⁻¹.
- Un signal très intense caractérisé par un maximum à 1705 cm⁻¹, et présentant un épaulement vers 1795 cm⁻¹.

Après évacuation sous vide à 25°C (Cf. figure III-13) les bandes situées à 2215-2240 cm⁻¹ et 1875 cm⁻¹ disparaissent, elles sont caractéristiques des gaz N₂O et NO présents dans la cellule avant dégazage. La bande à 2080 cm⁻¹, toujours présente n'a pas été identifiée. La désorption d'une partie de NO réversiblement adsorbé sur le métal permet l'observation de bandes d'absorption supplémentaires à 1900 cm⁻¹ (faiblement intense) et à 1640 cm⁻¹. L'allure du spectre obtenu présente certaines similitudes avec celle observée sur le spectre enregistré après analyse d'un catalyseur Rh/Al₂O₃. Cependant, la comparaison

des fréquences de vibration observées aux maximums des bandes de vibration des espèces NO adsorbées sur métal avec celles obtenues respectivement sur platine et rhodium ne permet pas d'identifier formellement les espèces NO adsorbées sur ce catalyseur bimétallique. Une première attribution peut néanmoins être proposée :

- La bande à 1900 cm^{-1} correspond vraisemblablement aux espèces NO, présentant un caractère cationique, adsorbé linéairement sur rhodium métallique $[\text{Rh}^{\circ}\text{-NO}]^+$.
- La bande signalée à 1640 cm^{-1} peut résulter indifféremment de la vibration d'espèces nitrate sur le support ou nitrosyle (NO coudé) sur des sites de platine ou de rhodium métallique.
- Dans le domaine de nombres d'onde compris entre 1650 et 1900 cm^{-1} , sont attendues les deux bandes de vibration symétrique et asymétrique des espèces $\text{Rh}(\text{NO})_2$. On observe effectivement deux composantes à 1705 et 1795 cm^{-1} . Le maximum à 1705 cm^{-1} n'est pas situé dans le domaine de fréquences de vibration habituelles de la bande asymétrique; d'autre part, la bande correspondant à la vibration symétrique n'apparaît pas sur le spectre. Le maximum d'absorption à 1795 cm^{-1} pourrait alors résulter de la formation d'espèces NO linéairement adsorbé sur platine métallique; cependant, les observations suivantes montrent que cette attribution est imparfaite.

En effet, on observe, après dégazage à 25°C , une augmentation de l'intensité de la bande de vibration située à 1795 cm^{-1} au détriment de la bande située à 1705 cm^{-1} . Cette tendance s'accroît lorsqu'on augmente la température de dégazage à 50°C (cf fig. III.14). Après dégazage à 150°C , la composante située à 1705 cm^{-1} disparaît, on distingue alors sur le spectre la bande de vibration à 1800 cm^{-1} et celle auparavant mentionnée à 1640 cm^{-1} déplacée vers des nombres d'onde plus faibles ($1615\text{-}20\text{ cm}^{-1}$). Un traitement à 200°C conduit à la désorption totale des espèces NO sur métal.

Ces variations en intensité et en nombre d'onde ne sont pas associées simplement à la désorption de NO sur le métal. Nous pouvons soupçonner la présence d'un processus d'interconversion entre deux espèces adsorbées mises en évidence par les variations concomitantes des intensités des bandes à 1705 et 1795 cm^{-1} . Ce phénomène serait favorisé au cours du dégazage et au cours d'une augmentation de température.

Figure III.13: spectre I.R. d'adsorption de NO sur PtRh/I

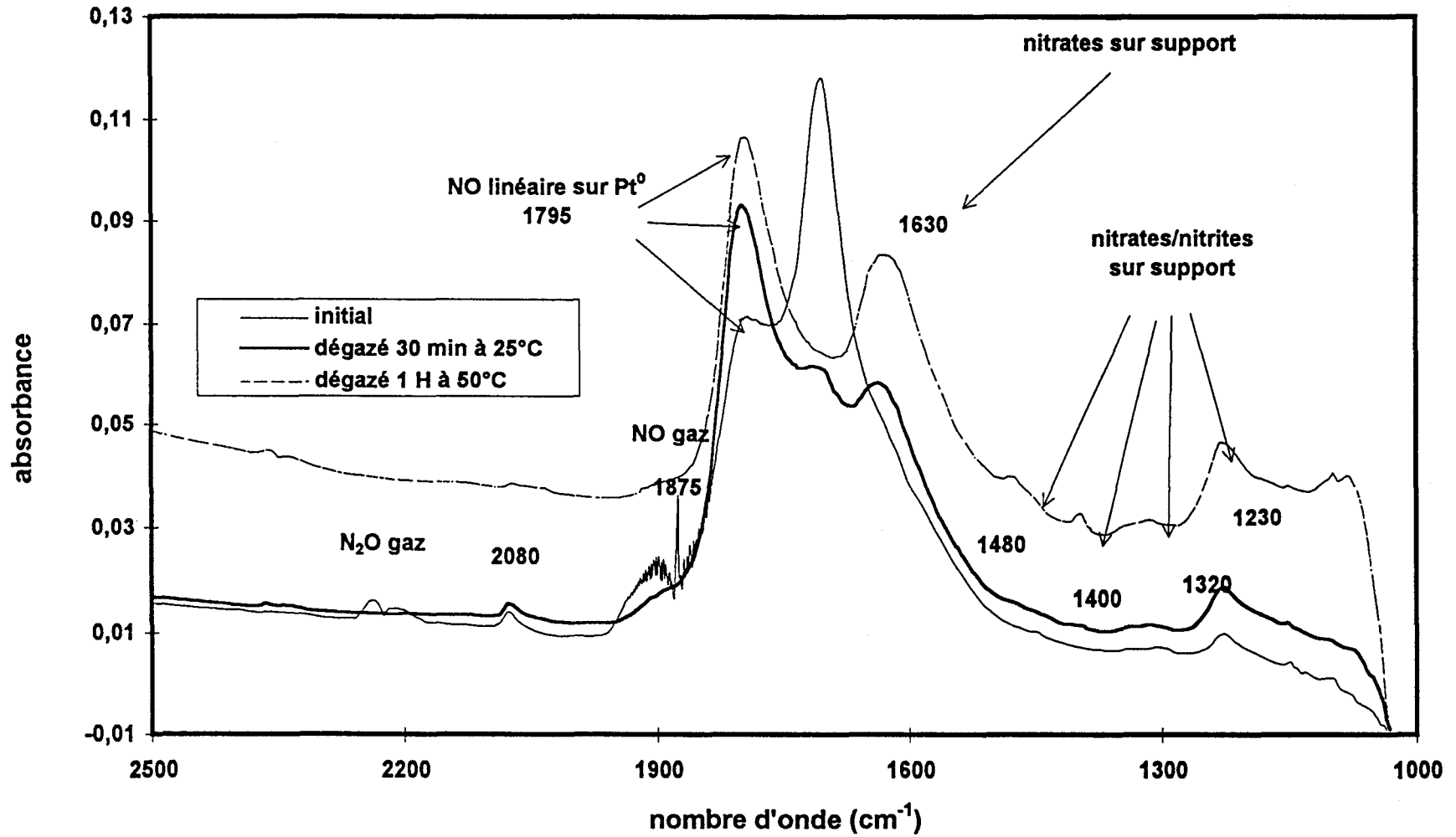
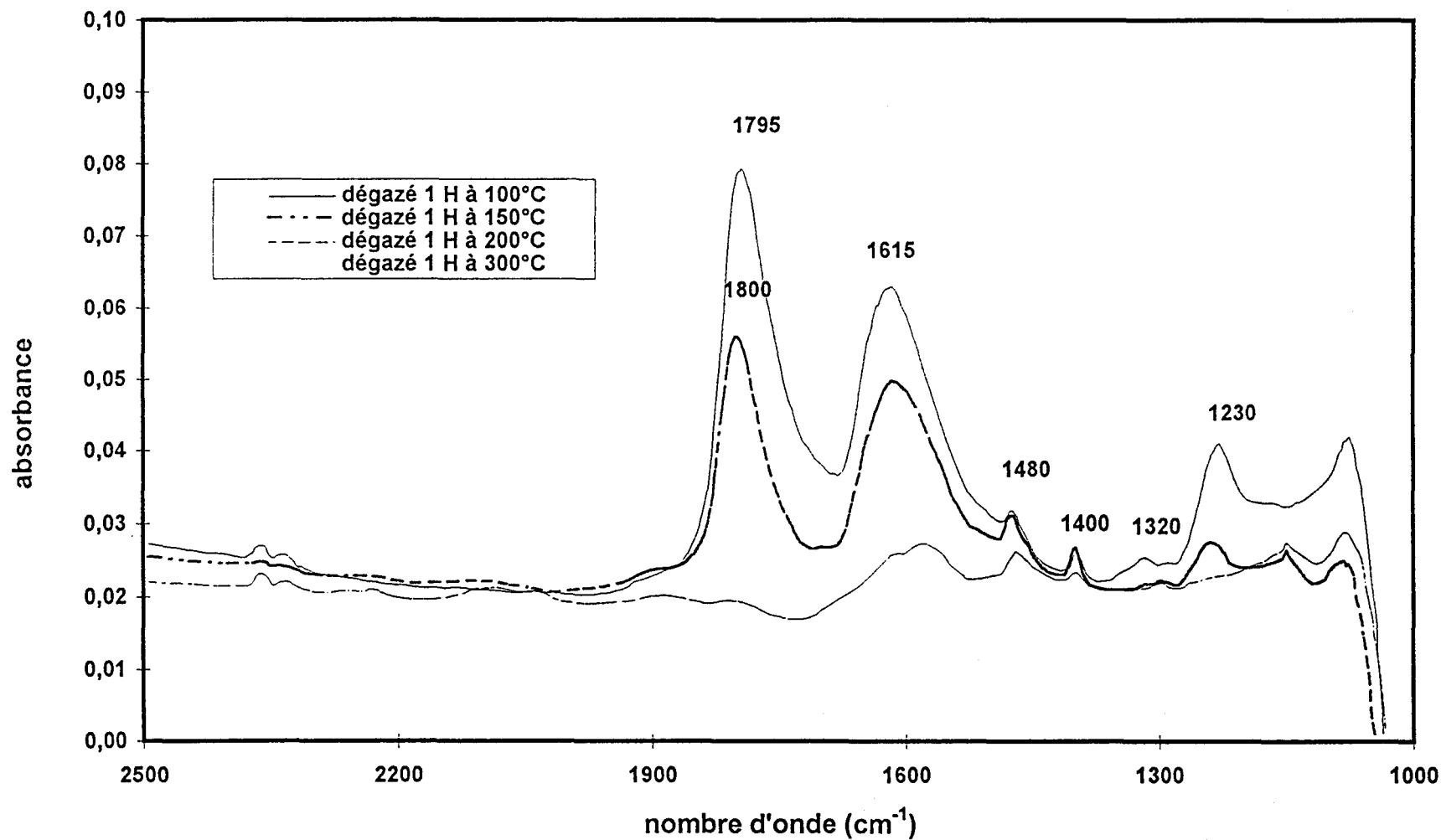


Figure III.14: Spectre I.R. après évacuations de NO adsorbé sur PtRh/I



L'attribution des bandes situées à 1705 et 1795 cm^{-1} n'apparaît pas évidente à la lumière des différentes études évoquées précédemment sur des systèmes catalytiques semblables aux nôtres. Cependant, sur la base des conclusions des travaux de Liang et coll. [17], nous devons exclure la formation d'espèces $\text{Rh}(\text{NO})_2$.

En effet, la structure dinitrosyle apparaît lors de l'adsorption de NO sur des sites de rhodium isolés. Dans ces conditions, les positions en nombres d'onde des deux bandes de vibration et leur intensité ne devraient pas varier. On n'observe pas de déplacements significatifs en nombres d'onde sur les bandes situées à 1705 et 1795 cm^{-1} . En revanche, les variations d'intensité observées sur ces deux bandes, au cours de l'augmentation de la température, sont en contradiction avec la formation d'espèces gem-dinitrosyle.

En accord avec les travaux de Dictor [15], une autre attribution peut être proposée : ces deux bandes d'absorption situées à 1705 et 1795 cm^{-1} pourraient être associées aux espèces NO^- et NO adsorbées linéairement sur des sites constitués de rhodium métallique. Ces deux espèces sont identifiées sur $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivement à 1716 et 1817 cm^{-1} [15]. Les variations en nombres d'onde sur chacune de ces deux espèces par rapport à nos résultats, respectivement égales à 11 et 22 cm^{-1} , pourraient être justifiées indifféremment par la présence, en surface du bimétallique, d'une proportion importante de platine à l'état métallique capable d'adsorber NO, ou à l'existence d'une interaction entre platine et rhodium modifiant leur propriétés d'adsorption respectives.

Dans un domaine de nombres d'onde compris entre 1200 et 1650 cm^{-1} , on retrouve les bandes caractéristiques des nitrate et nitrite sur support.

b Pt-Rh/F

Les spectres obtenus pour ce catalyseur sont présentés sur la figure III-15 et 15 bis. Aucun signal dû à l'absorption de NO adsorbé sur le métal n'est décelé sur le spectre. On distingue la présence de N_2O en phase gaz vers 2220-2235 cm^{-1} . Après dégazage à 25°C, on distingue une bande d'absorption centrée vers 1660 cm^{-1} correspondant à la formation de nitrate et nitrite sur support et/ou NO coudé sur le métal.

Figure III.15: Spectre I.R. d'adsorption de NO sur PtRh/F

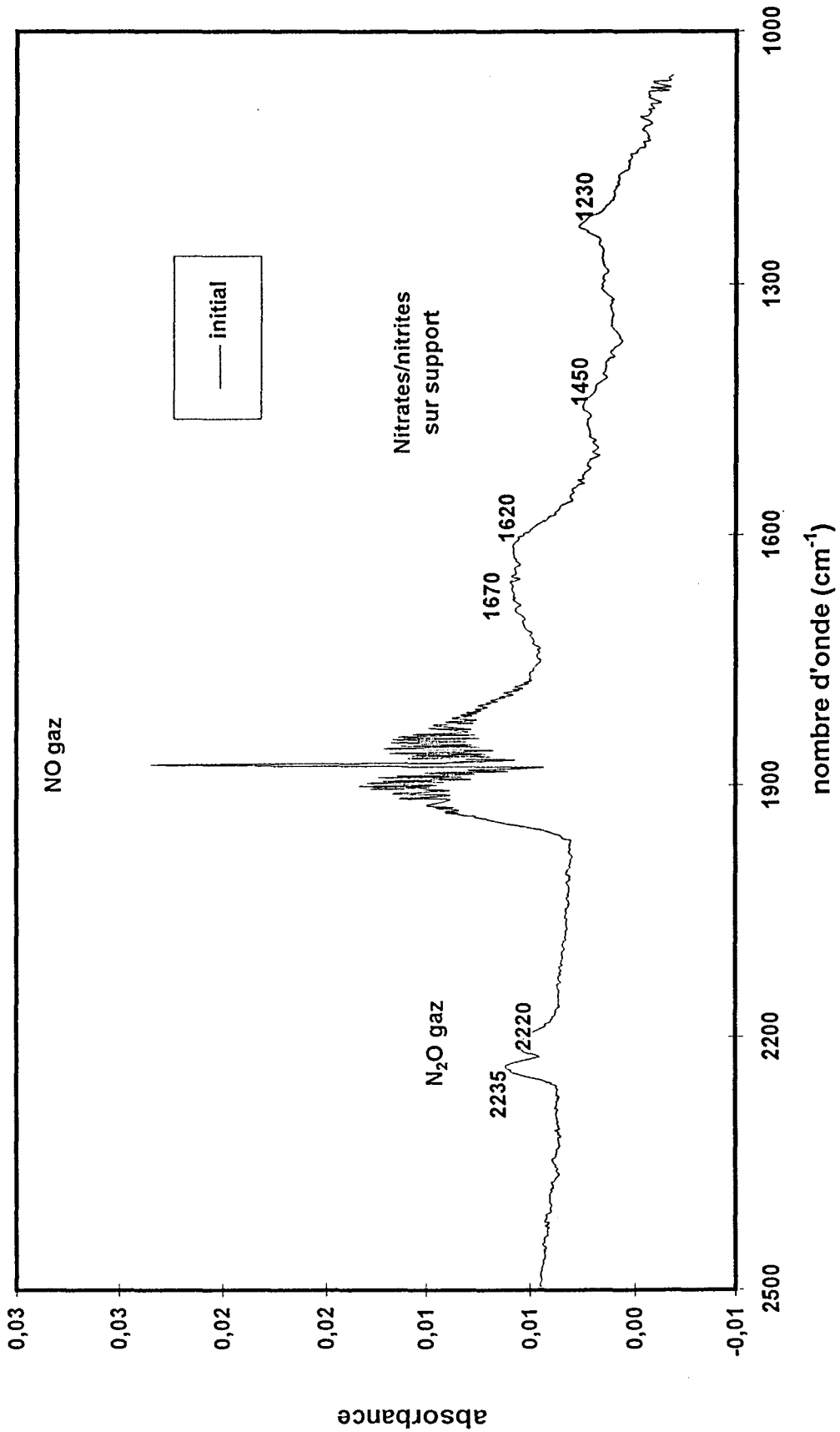
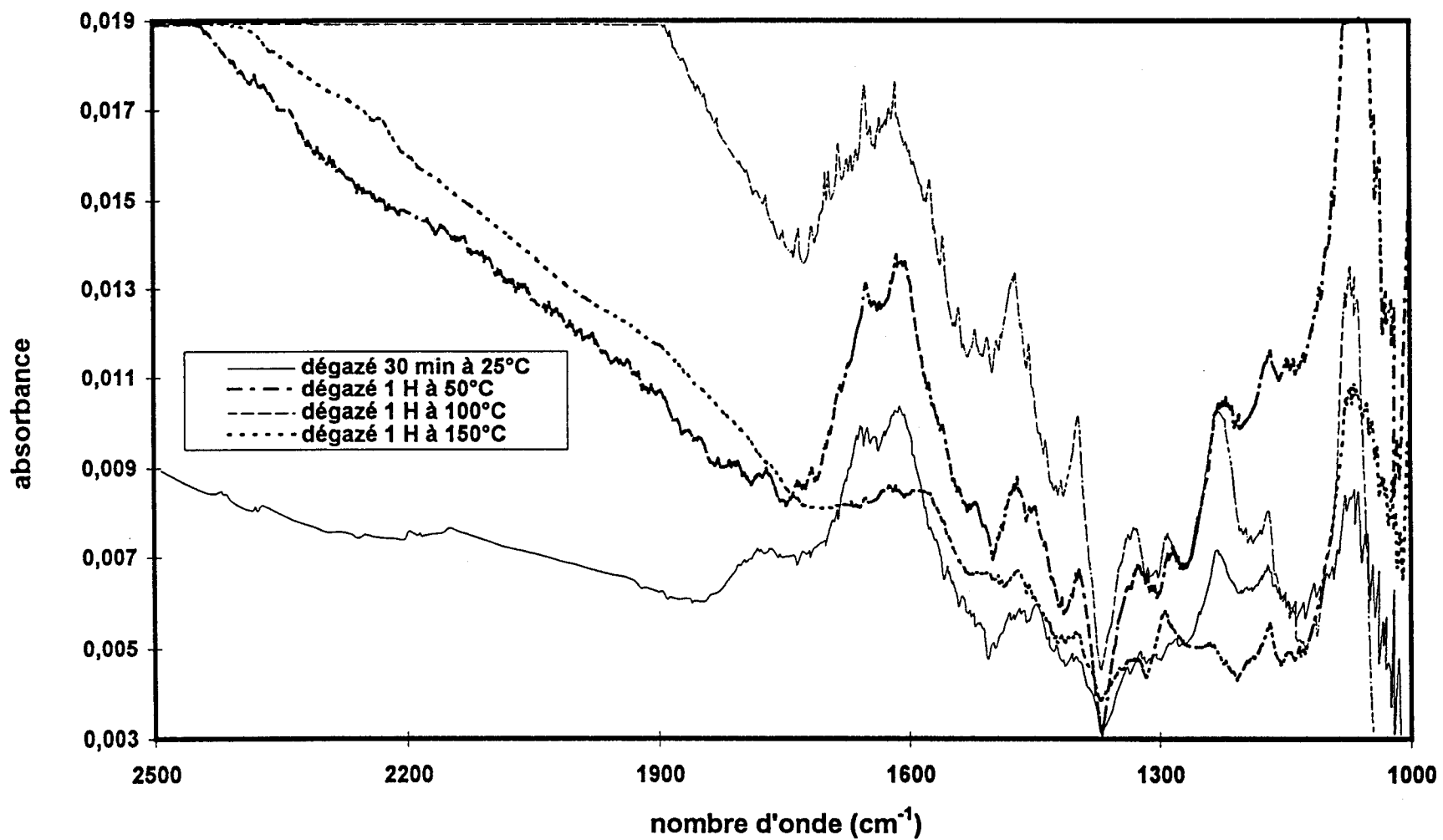


Figure III.15 bis: Spectres I.R. après évacuation de NO adsorbé sur PtRh/F



c Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃

Le spectre obtenu après admission de NO dans la cellule (cf. figure III-16) présente une allure générale semblable à celle observée sur le catalyseur Pt-Rh supporté sur alumine, à l'exception du domaine des faibles nombres d'onde où l'on trouve une bande très intense à 1190 cm⁻¹ non décelée sur Pt-Rh/l. Martinez et coll. [39] observent au cours de l'adsorption de NO sur cérine réduite trois bandes à 1505, 1305 et 1060 cm⁻¹ qu'ils attribuent à la formation de nitrate sur cérine et une bande supplémentaire à 1174 cm⁻¹ reliée à la présence de NO⁻ ou (nitrite chélaté) précurseurs de la formation de N₂O [39]. La bande d'absorption à 1190 cm⁻¹ relevée sur le spectre pourrait être associée à la formation de telles espèces sur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃, bien que cette attribution semble très hypothétique, la formation de N₂O dans la phase gaz (2200-2250 cm⁻¹) en quantité plus importante que pour Pt-Rh/l permettrait d'envisager leur formation.

On retrouve dans le domaine correspondant à l'absorption des espèces NO sur métal les trois contributions soulignées lors de l'étude du catalyseur Pt-Rh/l. Elles apparaissent sur le spectre du catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ à 1705, 1790, et 1900 cm⁻¹ et seraient associées respectivement aux espèces [Rh-NO]⁻, Rh-NO et [Rh-NO]⁺ sur rhodium métallique.

Après dégazage à 25°C, on observe le même phénomène décrit précédemment sur Pt-Rh/l. L'intensité de la bande à 1705 cm⁻¹ diminue alors que celle de la bande à 1790 cm⁻¹ augmente. Ce processus d'interconversion pourrait être associé à la transformation d'espèces NO⁻ en NO neutre sur des sites de rhodium métallique.

L'analyse des spectres obtenus après traitement du catalyseur sous vide à différentes températures (Cf. figure III-17) montre :

- Qu'une fraction des espèces nitrate et nitrite sur le support n'est pas désorbée à 300°C.
- En revanche, dans ces mêmes conditions de température, aucune espèce NO adsorbée sur le métal n'est détectée.

Figure III.16: Spectre I.R. d'adsorption de NO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

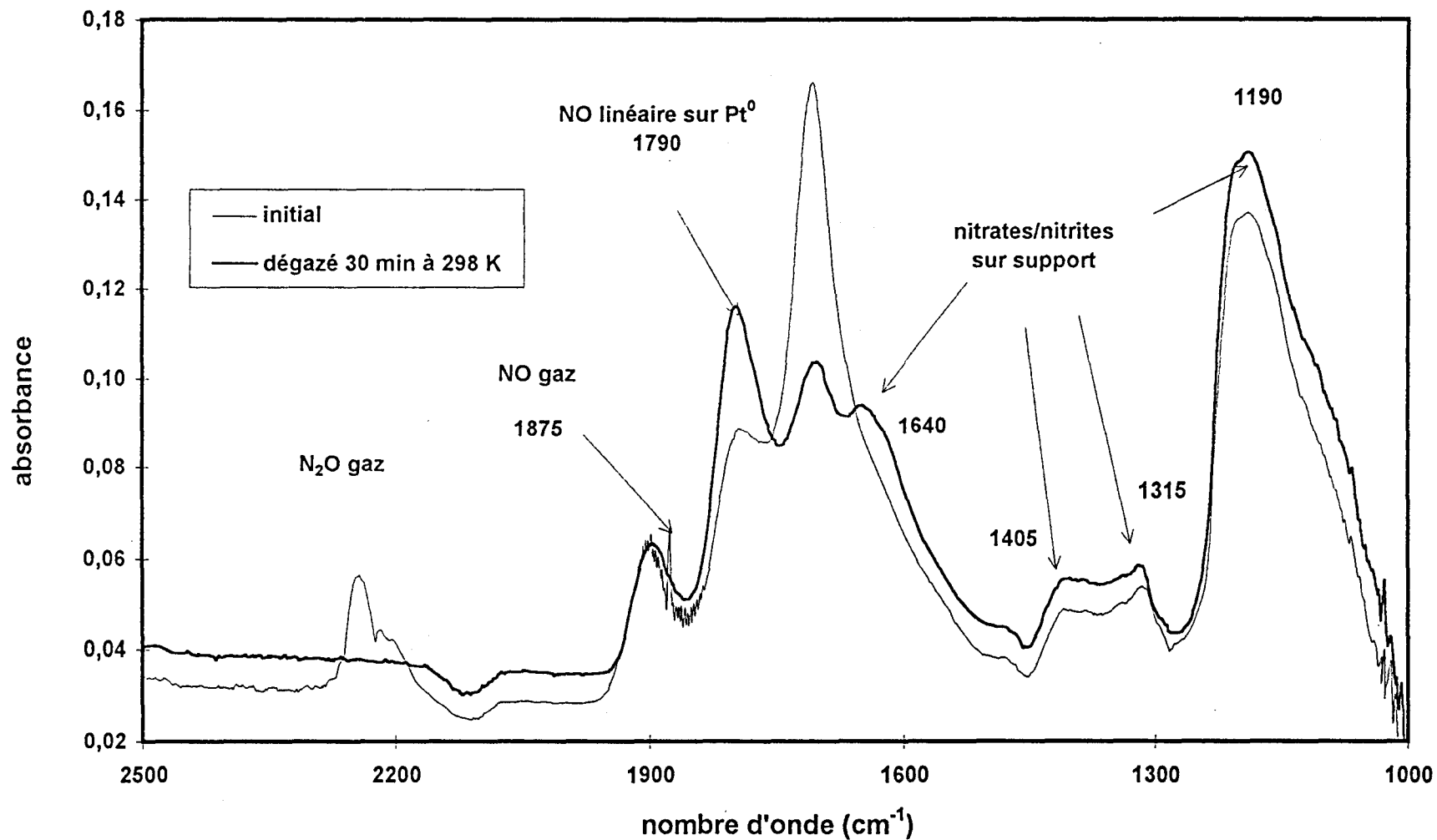
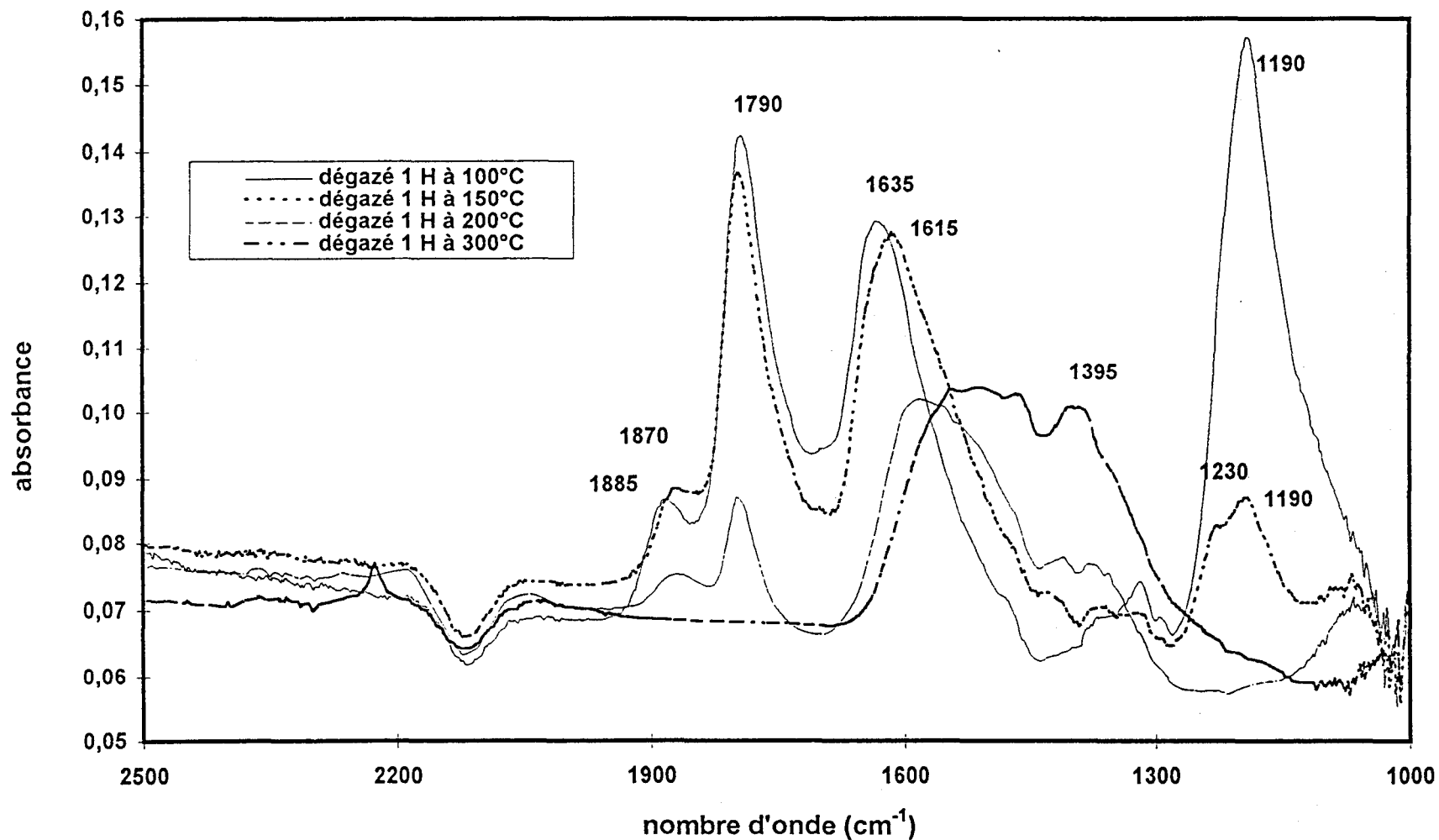


Figure III.17: Spectres I.R. après évacuation de NO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



Un autre point intéressant peut être dégagé de l'analyse de ces spectres enregistrés après désorption à température croissante. Nous avons étudié l'évolution du rapport d'intensité des bandes Rh-NO et $[\text{Rh-NO}]^+$, $I_{[\text{Rh-NO}]^+}/I_{\text{Rh-NO}}$ en fonction de la température de dégazage. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III-9.

Température (°C)	25	50	100	150	200
$I_{[\text{Rh-NO}]^+}/I_{\text{Rh-NO}}$	0.35	0.29	0.24	0.25	0.35

Tableau III-9 : Evolution du rapport d'intensité $I_{[\text{Rh-NO}]^+}/I_{\text{Rh-NO}}$ en fonction de la température de désorption

Une augmentation de la température entraîne une diminution du rapport d'intensité $I_{[\text{Rh-NO}]^+}/I_{\text{Rh-NO}}$. Pour des températures supérieures à 100°C, on observe l'évolution inverse. La variation de ce rapport pourrait être représentative de l'existence de deux processus compétitifs associés, d'une part à la désorption des espèces NO adsorbées sur rhodium, d'autre part au processus d'interconversion responsable de la disparition des espèces Rh-NO⁻ au profit des espèces Rh⁰-NO et vraisemblablement $[\text{Rh-NO}]^+$. Ces deux processus en compétition étant activés par la température, une augmentation de la température favoriserait le processus d'interconversion. Ce dernier processus contribuerait à la disparition des espèces $[\text{Rh-NO}]^-$ au profit des espèces Rh-NO et finalement $[\text{Rh-NO}]^+$.

C DISCUSSION

La comparaison des spectres obtenus sur les catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ avec ceux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sur les catalyseurs monométalliques Pt et Rh supportés sur alumine permet de faire les remarques suivantes :

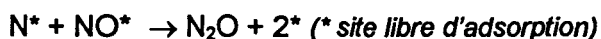
- on observe, après admission de NO dans la cellule, la formation de N₂O sur ces deux catalyseurs. La comparaison des intensités des bandes à 2200-2150 cm⁻¹ montrerait une formation plus importante de N₂O sur le catalyseur modifié par un ajout de cérine,
- on observe sur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ la présence d'espèces nitrite sur support (~1190 cm⁻¹) très stables qui désorbent à haute température (>300°C).

Dans le domaine de fréquences de vibration correspondant à l'adsorption de NO sur métal :



- Sur les deux spectres, on observe un processus d'interconversion entre deux espèces NO adsorbées sur le métal difficilement identifiables à 1705 et 1795 cm^{-1} . Elles pourraient correspondre à la formation de NO^- et NO sur Rh^0 . Par ailleurs, l'étude à température croissante montrerait que ces espèces Rh-NO formées évoluent également vers la formation d'espèces $[\text{Rh-NO}]^+$.
- L'étude de la stabilité thermique des espèces NO adsorbées sur métal sur Pt-Rh/I et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ montre une adsorption de NO sur le métal plus forte dans le cas du catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃, ou une dissociation plus importante de NO adsorbé sur PtRh/I.
- La faible intensité du signal observé sur le spectre obtenu sur Pt-Rh/F.

La formation de N₂O observée à 25°C sur les trois catalyseurs montre que ces conditions de température suffisent à activer la dissociation de NO. La formation consécutive de N₂O intervenant sur des sites métalliques résulterait alors de la combinaison d'un atome d'azote avec NO en phase adsorbée suivant la réaction.



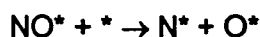
Bien qu'aucun signal relatif à la présence d'espèces NO adsorbées sur métal ne soit détecté sur le catalyseur Pt-Rh/F, la présence de N₂O semblerait démontrer l'aptitude de ce catalyseur à dissocier la molécule NO.

Dans le cas particulier du catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃, l'augmentation de l'intensité de la bande attribuée à N₂O en phase gaz par rapport à celle observée sur Pt-Rh/I pourrait être justifiée par un autre processus de formation de N₂O, mettant en jeu des espèces nitrite (NO^-) en interaction avec des sites d'adsorption ($\text{Ce}^{3+} - \square$) [39].

Les spectres IR de NO adsorbé obtenu sur les catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ montrent l'existence de deux espèces à 1705 et 1795 cm^{-1} difficiles à identifier. Des expériences supplémentaires sont actuellement en cours de réalisation dans le but de caractériser formellement ces deux espèces. A l'heure actuelle nous pouvons proposer une attribution très spéculative qui s'appuie notamment sur les travaux de Dictor et coll. [15]. On a associé les bandes à 1705 et 1795 cm^{-1} à la formation respective de NO^- et NO sur Rh^0 . Au cours du dégazage et/ou d'une montée en température intervient un processus d'interconversion entre ces deux espèces. Finalement, $[\text{Rh-NO}]$ disparaît au profit de Rh-NO linéaire et vraisemblablement $[\text{Rh-NO}]^+$. De tels phénomènes ont déjà été observés

notamment par Dictor qui note sur Rh/Al₂O₃ au contact de NO le grossissement de la bande [Rh-NO]⁺, avec l'augmentation de la température, aux dépens des espèces Rh-NO et [Rh-NO]⁻.

Ce processus serait favorisé par la désorption d'une fraction de NO sous l'effet d'une augmentation de température mais également au cours du dégazage sous vide. La libération de sites vacants favoriserait alors la dissociation de NO suivant la réaction :



L'accumulation d'atomes oxygène sur le métal serait à l'origine du processus d'interconversion. La molécule de NO, adsorbée sur le métal, présentant initialement un excédent d'électrons deviendrait neutre ou déficitaire en électrons sous l'effet inductif attracteur de l'oxygène. Dictor montre qu'en présence d'un agent réducteur dans la cellule tel que CO, l'oxygène en surface est éliminé. Dans ces conditions, le rhodium serait maintenu dans un état moins oxydé, conduisant à une inhibition du processus d'interconversion.

Cette étude se poursuit, il s'agit d'observer le comportement des différentes espèces NO adsorbées sur métal, chauffées sous atmosphère NO et CO+NO dans les buts respectifs d'étudier le grossissement de la bande Rh-NO⁺, et le rôle d'un agent réducteur (en présence de CO) sur le processus d'interconversion mis en évidence en absence de CO.

Enfin, l'étude de la désorption de NO à température croissante montre une adsorption plus forte de NO sur le métal déposé sur support alumine-cérine. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par analyse du catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ par IR de CO adsorbé et SPX. Ils apportent des informations supplémentaires tendant à démontrer un effet de la cérine sur les propriétés électroniques des métaux.

III.3 CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de caractériser la composition de surface, et le degré d'oxydation des métaux sur des catalyseurs bimétalliques platine rhodium. Deux techniques d'analyse ont été mises en oeuvre, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et la spectroscopie infrarouge de CO et NO adsorbés. Leur couplage permet notamment d'apprécier l'influence de différents traitements subis par le catalyseur Pt-Rh/I.

Un frittage du catalyseur Pt-Rh/I activé sous atmosphère H₂O(10%)/N₂ à 800°C entraîne un enrichissement de surface en rhodium. Celui-ci serait dû essentiellement à la plus grande sensibilité du platine au frittage. Ce traitement affecte également le degré d'oxydation du rhodium, une fraction serait stabilisée sous la forme Rh³⁺ difficilement réductible.

L'ajout de cérium n'a pas pour conséquence de modifier le degré d'oxydation des métaux, ceux-ci sont présents à l'état métallique. En revanche, on enregistre une différence de comportement singulière du platine et du rhodium lorsque le catalyseur est traité sous hydrogène. Ce traitement s'accompagne d'une redispersion des métaux en surface, on observe corrélativement une légère redispersion du cérium en surface. Ces deux processus pourraient coïncider avec la formation d'une interaction métal-cérium.

L'étude de la stabilité thermique des espèces NO et CO adsorbées sur Pt-Rh/I et Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ montre un comportement différent de ces espèces à la désorption. On observe une force d'adsorption plus grande des espèces CO_{ads} sur Pt-Rh/I par rapport au catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃, alors que l'inverse semblerait se produire pour les espèces NO_{ads}. Il faut admettre que la cérine modifierait les propriétés des métaux. Ainsi la confrontation de ces résultats, par étude infrarouge avec ceux obtenus par SPX vont dans le sens de la formation d'une interaction entre les métaux et la cérine susceptible de modifier les propriétés électroniques du platine et du rhodium.

Enfin, l'étude infrarouge de NO et CO adsorbés sur le catalyseur Pt-Rh-CeO₂/Al₂O₃ révèle la capacité de la cérine à activer les molécules NO et CO. Ce comportement singulier est dû principalement aux propriétés rédox de la cérine.

CHAPITRE IV

REACTION CO + NO



**ETUDE CINETIQUE SUR DES
CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES
À BASE DE PLATINE**

Chapitre IV : ETUDE CINÉTIQUE SUR DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES À BASE DE PLATINE

La cinétique de la réaction CO+NO a été largement étudiée dans des conditions expérimentales très variables. A partir de ces différentes études, il a été possible de sélectionner quatre mécanismes reportés ci-après.

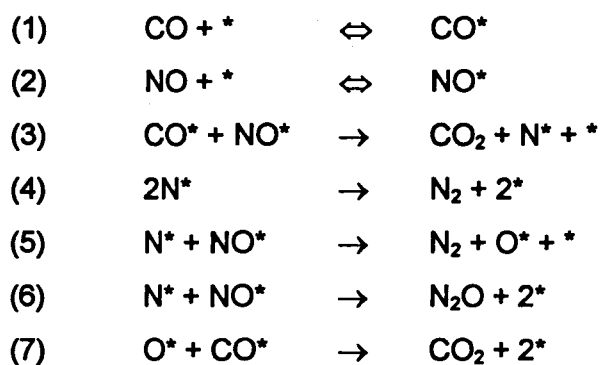
Ces quatre mécanismes considèrent une adsorption non dissociative de NO et CO sur un site métallique. La principale différence qui les caractérise est l'étape élémentaire de transformation des espèces NO adsorbées. Dans le premier mécanisme, la réaction bimoléculaire entre NO et CO en phase adsorbée (3), produisant en surface des espèces N adsorbées, constitue l'étape cinétiquement limitante de la réaction. La formation consécutive de N₂ peut-être décrite par la recombinaison de deux atomes d'azote (4) ou par une réaction entre N_{ads} et NO_{ads} (5). Ce dernier processus peut également être à l'origine de la formation de N₂O (6).

Dans le second mécanisme, les réactions de transformation de NO sont décrites par une réaction de décomposition bimoléculaire de NO (8 et 9) en phase adsorbée. Ces deux réactions élémentaires constituent les étapes lentes de la réaction.

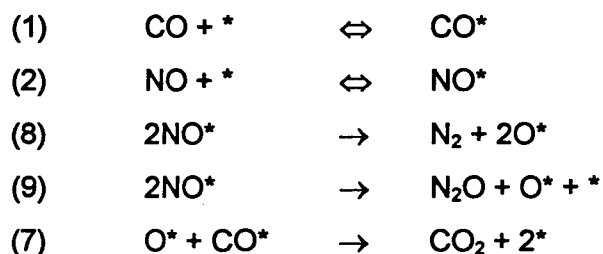
Enfin les deux derniers mécanismes sont semblables, dans lesquels la transformation de NO implique préalablement sa dissociation suivant les processus 10 et 10'. Ces deux étapes élémentaires sont les étapes lentes respectivement pour les mécanismes 3 et 4. Dans le dernier mécanisme un seul site est nécessaire pour dissocier la molécule de monoxyde d'azote contrairement au troisième mécanisme où cette réaction met en jeu deux sites adjacents.

Cette partie sera plus particulièrement consacrée à la sélection de l'un de ces quatre mécanismes. La réaction d'oxydation de CO par NO a été étudiée sur trois catalyseurs au platine supporté sur alumine (α -Al₂O₃), carbure de chrome (Cr₃C₂) et nitrure de silicium (Si₃N₄). L'utilisation de carbure ou nitrure de métaux de transition comme support catalytique présente d'un point de vue industriel un double intérêt. En effet, ils se singularisent par leurs propriétés mécaniques, telles que la résistance à l'attrition [23].

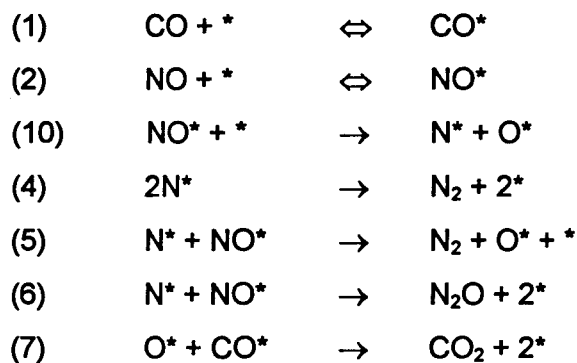
Mécanisme 1



Mécanisme 2



Mécanisme 3



Mécanisme 4



Mécanismes des réactions de transformation de NO et CO.

D'autre part, les métaux supportés sur ce type de matériau peuvent présenter des propriétés catalytiques particulières différentes de celles observées sur des supports conventionnels. Pour illustration, Astier et coll. [24,25] montre un effet de taille de particules du platine supporté sur des supports de type carbure, sur l'activité intrinsèque du platine dans la réaction d'hydrogénation du benzène [24] et dans l'oxydation anodique de l'hydrogène [25]. En revanche de tels effets ne sont pas décelés sur alumine et silice. L'emploi de ce type de support dans le domaine de la catalyse de post-combustion revêt donc un intérêt particulier.

Une étude préliminaire de la réaction CO+NO, menée dans notre laboratoire [34], a montré les propriétés intéressantes du platine lorsqu'il est supporté sur Cr_3C_2 et Si_3N_4 . Ces nouveaux catalyseurs sont plus sélectifs, et dans le cas particulier du catalyseur Pt/ Si_3N_4 , plus actif que Pt/ Al_2O_3 à des températures supérieures à 300°C. L'origine des propriétés catalytiques du Pt sur Si_3N_4 et Cr_3C_2 n'est pas clairement établie, elle pourrait dépendre de la nature de l'interaction métal-support différente de celle générée sur Pt/ Al_2O_3 .

Jusqu'à présent l'existence d'une interaction lors de l'utilisation de matériaux conventionnels comme supports des métaux nobles n'a pas été clairement démontrée. Dans le cas de la réaction de transformation de CO par NO une étude comparative de catalyseurs à base de rhodium sur alumine α et Θ et sur silice [8] ne permet pas d'identifier des effets notables de la nature du support. Cependant, une forte interaction entre le métal et le support est souvent évoquée dans le cas où le métal est déposé, par exemple, sur un support réductible [27]. Elle s'accompagne dans certains cas de variations importantes sur les vitesses des processus élémentaires de formation de N_2 et N_2O [28] et donc sur la sélectivité du catalyseur. Les variations d'activité et de sélectivité enregistrées sur Pt/ Si_3N_4 , Pt/ Cr_3C_2 et Pt/ Al_2O_3 pourraient donc être liées à la nature même du support.

Ainsi dans le but, d'une part, de sélectionner un mécanisme réactionnel parmi ceux proposés dans la littérature, et d'autre part, d'expliquer cette différence de comportement du platine suivant la nature du support nous avons entrepris une étude cinétique de la réaction CO+NO.

D'un point de vue expérimental, il s'agit dans un premier temps de déterminer l'énergie d'activation de la réaction et les ordres partiels en réactifs NO et CO en accord avec la loi de vitesse suivante :

$$V = A \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{NO}^\beta$$

α, β : ordres partiels par rapport aux pressions partielles en CO et NO

E_a : énergie d'activation apparente de la réaction

Dans ce but, nous avons étudié, sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄, l'effet de la variation d'un paramètre opératoire (température, pressions partielles des réactifs) sur les vitesses de réaction. Une exploitation quantitative de ces résultats a permis de calculer les paramètres cinétiques régissant la vitesse de réaction, ils seront détaillés ultérieurement dans le développement de cette étude. Leur variation permettra notamment de discuter de l'effet de la nature du support sur les propriétés d'adsorption du platine.

IV.1 ETUDE DE LA STABILITÉ DES CATALYSEURS A BASE DE PLATINE

Cette étude préliminaire a été entreprise afin de détecter d'éventuels processus entraînant une désactivation du catalyseur, et dans cette hypothèse d'essayer de les isoler. En effet, il est indispensable de réaliser une étude cinétique sur un catalyseur présentant des propriétés physico-chimiques qui n'évoluent pas au cours du temps.

IV.1.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS ÉTUDIÉS

La caractérisation des catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄ a fait l'objet d'une étude détaillée dans la thèse de C. Dathy [16]. Les principales caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs à base de platine, étudiés dans ce travail, sont résumées dans le tableau IV.1.

Catalyseur	Aire BET (m ² .g ⁻¹)	Dispersion de Pt (%)	ANALYSE SPX		
			En. de Liaison (eV)		rapport atom. Pt/M
			Pt4f7/2	Pt4f5/2	
Pt/Al ₂ O ₃	100	55	n.m	n.m.	n.m
Pt/Cr ₃ C ₂	<1	faible	71	74,3	0,35
Pt/Si ₃ N ₄	12,5	faible	71,8	75	0,01

Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs à base de platine -

M = (Al, Si, Cr) (n.m. : non mesuré)

L'étude de l'état de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) montre, à partir des valeurs des énergies de liaison Pt 4f_{7/2} et Pt 4f_{5/2}, que le platine est présent en surface essentiellement sous sa forme métallique.

Les mesures de chimisorption d'hydrogène réalisées sur Pt/Al₂O₃, Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄ montrent principalement une faible capacité d'adsorption d'hydrogène du platine sur Cr₃C₂ et Si₃N₄ contrairement à celle du Pt sur Al₂O₃.

L'étude de nos catalyseurs par diffraction des rayons X apporte des informations supplémentaires. Le diagramme, représenté sur la figure IV.1.a obtenu après analyse du catalyseur Pt/Cr₃C₂ présente les raies de diffraction caractéristiques du platine métallique, indiquant la formation d'une phase bien cristallisée. Dans ces conditions, le platine serait sous forme de grosses cristallites.

Ainsi, la confrontation des résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et DRX montrerait que la faible capacité d'adsorption d'hydrogène du platine supporté sur Cr₃C₂ pourrait être associée à un effet de taille de particules. En revanche, l'observation des diagrammes reportés sur la figure IV.1.b et IV.1.c, enregistrés après analyse des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/Si₃N₄ ne permet pas de distinguer les raies de diffraction dues à la présence d'une phase de platine métallique. Ce résultat pourrait être interprété par la formation de cristallites de platine métallique caractérisées par des tailles inférieures à 50 Å. Cette interprétation semble en bon accord avec la mesure de dispersion sur Pt/Al₂O₃, contrairement au catalyseur Pt/Si₃N₄. Pour ce dernier catalyseur, il est difficile d'apprécier l'état de dispersion du platine, la chimisorption indiquant une faible capacité d'adsorption du platine, mais l'analyse DRX ne signale pas la formation de grosses particules de Pt. Il faut cependant mentionner la faible sensibilité du diffractomètre à poudre dans la détection de composés présentant de faibles teneurs (<5%). Dans ces conditions, nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'avoir une phase métallique faiblement dispersée sur le support Si₃N₄. Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation de ces résultats, en effet la faible capacité d'adsorption d'un métal peut avoir d'autres origines que celles associées aux modifications de l'état de dispersion du métal [31,32].

Néanmoins, il est vraisemblable que la dispersion du platine diminue dans l'ordre : Pt/Al₂O₃, Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ compte tenu des aires spécifiques de ces trois supports.

IV.1.2 COMPARAISON DE L'ACTIVITÉ ET DE LA STABILITÉ DES CATALYSEURS À BASE DE PLATINE LORS DE LA RÉACTION CO+NO

A PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les tests catalytiques ont été menés à partir d'un mélange contenant 0,5% de CO et 0,56% de NO, sur 0,2 g de catalyseur, dilué dans 0,8 gramme d'alumine α . La conversion globale en NO (T_{NO}) et CO (T_{CO}) est mesurée dans un réacteur fonctionnant en régime intégral décrit dans la partie expérimentale.

En exemple, nous avons reporté, sur la figure IV.2, les évolutions du taux de conversion global en monoxyde d'azote (T_{NO}) et monoxyde de carbone (T_{CO}) sur Pt/Al₂O₃ en fonction du temps. Dans les conditions initiales de température ($T=303^{\circ}\text{C}$), on distingue deux domaines de variations des taux de conversion T_{NO} et T_{CO} :

- Dès les premiers instants de la réaction, on observe une diminution importante de T_{CO} et T_{NO} traduisant une désactivation du catalyseur.
- En régime stationnaire, atteint après environ 3 heures de réaction, les taux de conversion T_{NO} et T_{CO} se stabilisent autour d'une valeur proche de 7%.

A chaque palier observé correspond un changement de température. Après 27 heures de réaction, on travaille à nouveau dans les mêmes conditions expérimentales que celles observées initialement. La comparaison des taux de conversion en début et en fin d'expérience souligne une légère désactivation du catalyseur, celle-ci affecte plus particulièrement les réactions de transformation de CO en CO₂.

Une réaction supplémentaire de transformation de CO est mise en évidence, celle-ci, déjà observée dans d'autres travaux, pourrait avoir pour origine les processus suivants:

- réaction de dismutation de CO [29]
- intervention des hydroxyles du support [30]

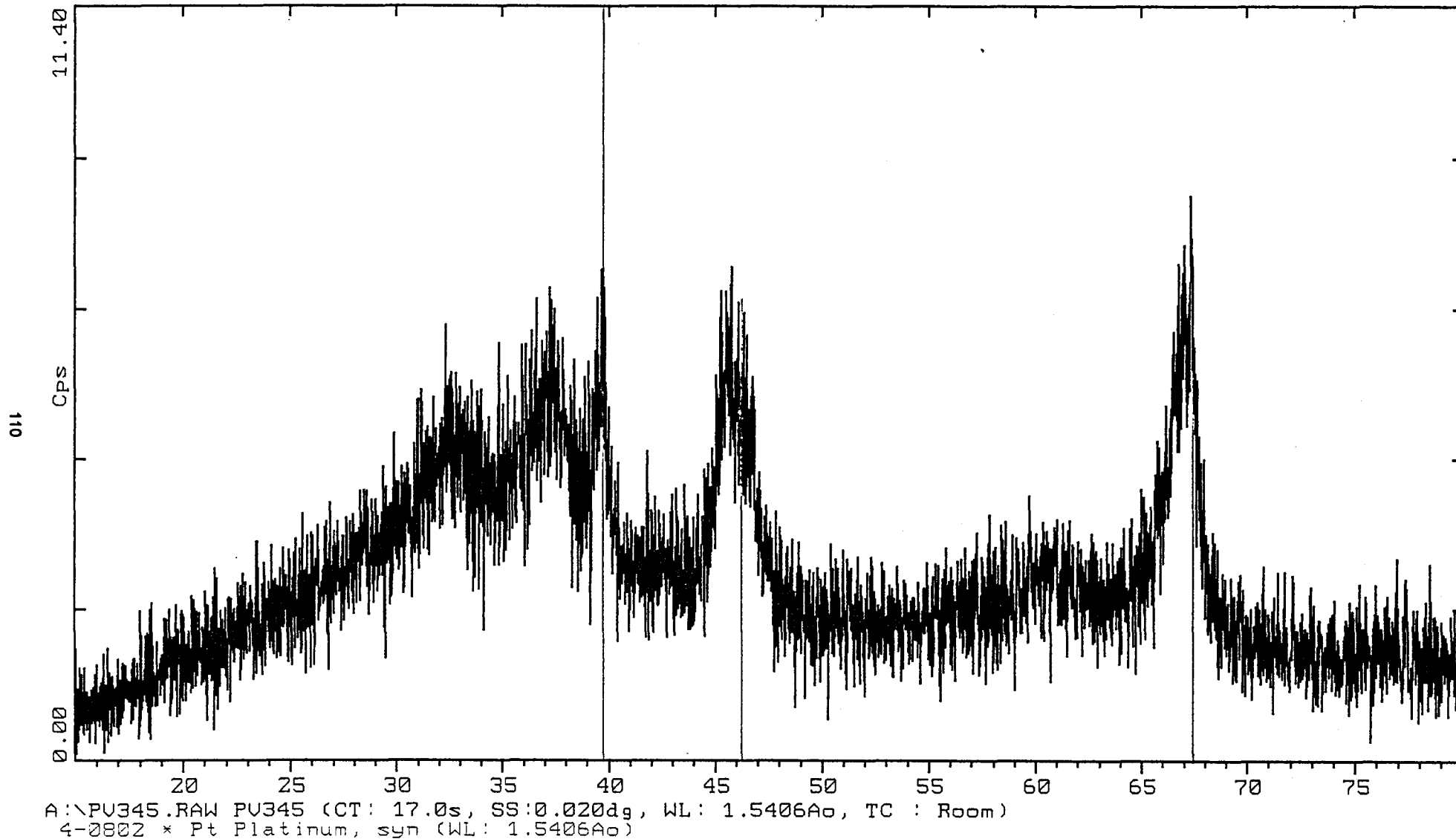


Figure IV.1B: Diagramme DRX du catalyseur Pt/Al₂O₃

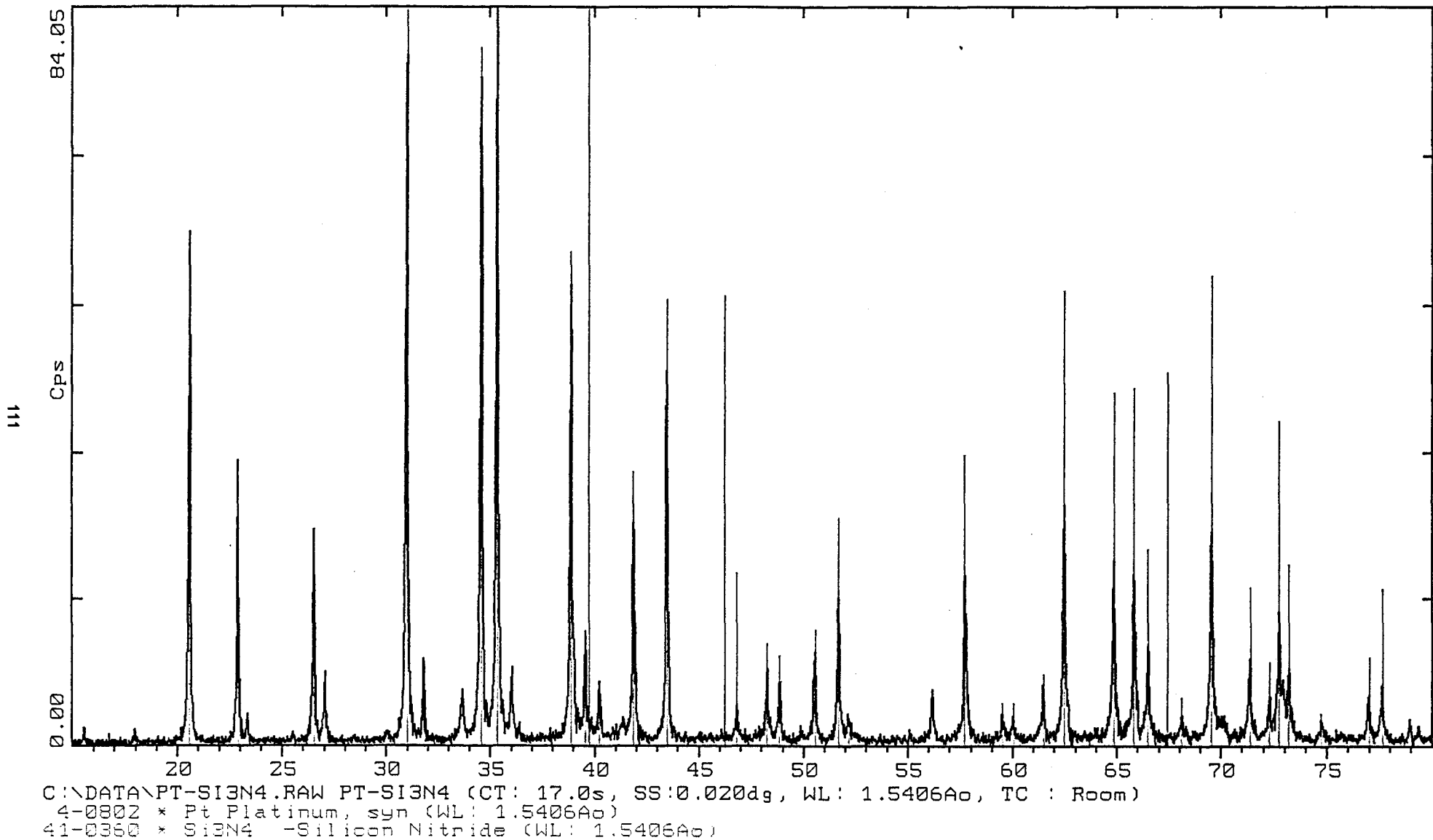


Figure IV.1C: Diagramme DRX du catalyseur Pt/Si₃N₄

La contribution de cette réaction supplémentaire sur la conversion globale de CO, T'_{CO} peut être estimée à partir de la relation suivante:

$$T'_{CO} = T_{CO} - T_{1CO}$$

Le taux de transformation de CO T_{1CO} , associé à la réaction d'oxydation de CO par NO, peut être calculé à partir des taux de formation en N_2 (T_{N_2}) et N_2O (T_{N_2O}) produits (Cf. fig. IV.4) au cours de la réduction de NO.

$$T_{1CO} = T_{N_2} + \frac{T_{N_2O}}{2}$$

Sur la figure IV.3 sont représentées les évolutions en fonction du temps, du taux de transformation T_{1CO} , correspondant à la réaction d'oxydation de CO par NO, et T'_{CO} décrivant le processus supplémentaire de conversion de CO. Les phénomènes de désactivation, mentionnés précédemment en début de réaction, sont mis en évidence par une diminution importante des taux de conversion T_{1CO} et T'_{CO} . Après environ 12 heures de réaction, le taux de conversion T'_{CO} tend vers des valeurs proches de zéro. Un retour aux conditions initiales de température ($\approx 300^\circ\text{C}$) en fin d'expérience ne restaure pas l'activité du catalyseur associée au processus supplémentaire de transformation de CO en CO_2 . La suppression de la réaction supplémentaire de transformation de CO en CO_2 pourrait être à l'origine des variations enregistrées sur les valeurs de T_{CO} en fin de réaction par rapport aux valeurs mesurées initialement. Cette observation pourrait être une des causes de la faible désactivation du catalyseur signalée en régime stationnaire.

Les courbes de vitesse globale de transformation de CO (V_{CO}) en fonction du temps obtenues à 300°C sur ces trois catalyseurs sont reportées sur la figure IV.5.A. Quant à la figure IV.5.B, représentant la variation du rapport de vitesse V_{CO}/V_{CO}^0 , (où V_{CO}^0 représente la vitesse mesurée après 10 minutes de réaction), en fonction du temps, elle permet d'estimer la désactivation des catalyseurs.

La comparaison de l'allure des courbes observées sur les figures IV.5.A et IV.5.B permet de faire les remarques suivantes :

- Le catalyseur Pt/Cr₃C₂ présente une plus grande résistance à la désactivation que les deux autres catalyseurs.
- La vitesse globale de la réaction CO+NO mesurée, en régime stationnaire, sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ est la plus grande.

Figure IV.2: Effet de la température sur les taux de conversion de CO et NO avec Pt/Al₂O₃

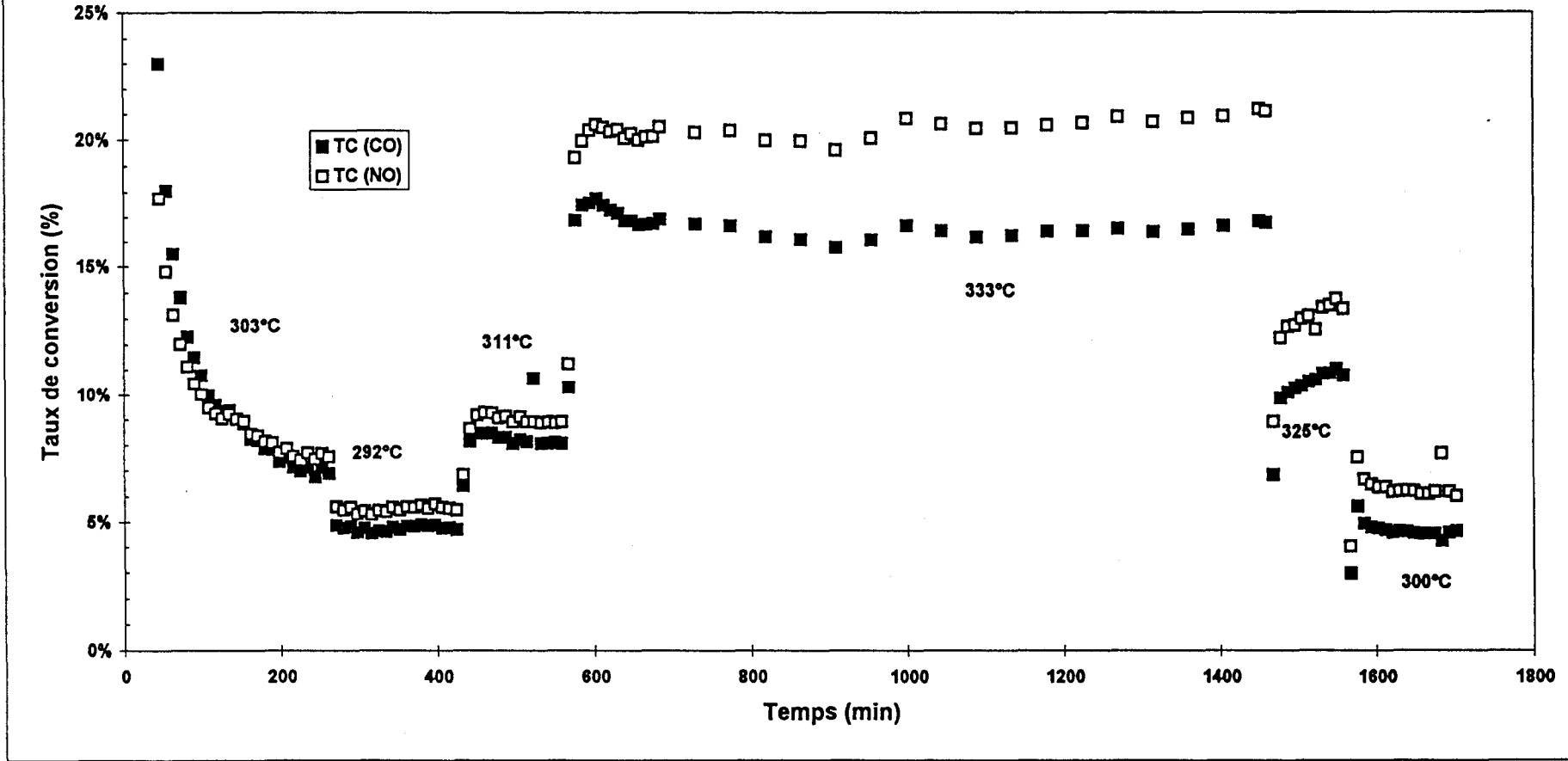


Figure IV.3: Effet de la température sur TC_{1,co} et TC'_{co} sur Pt/Al₂O₃

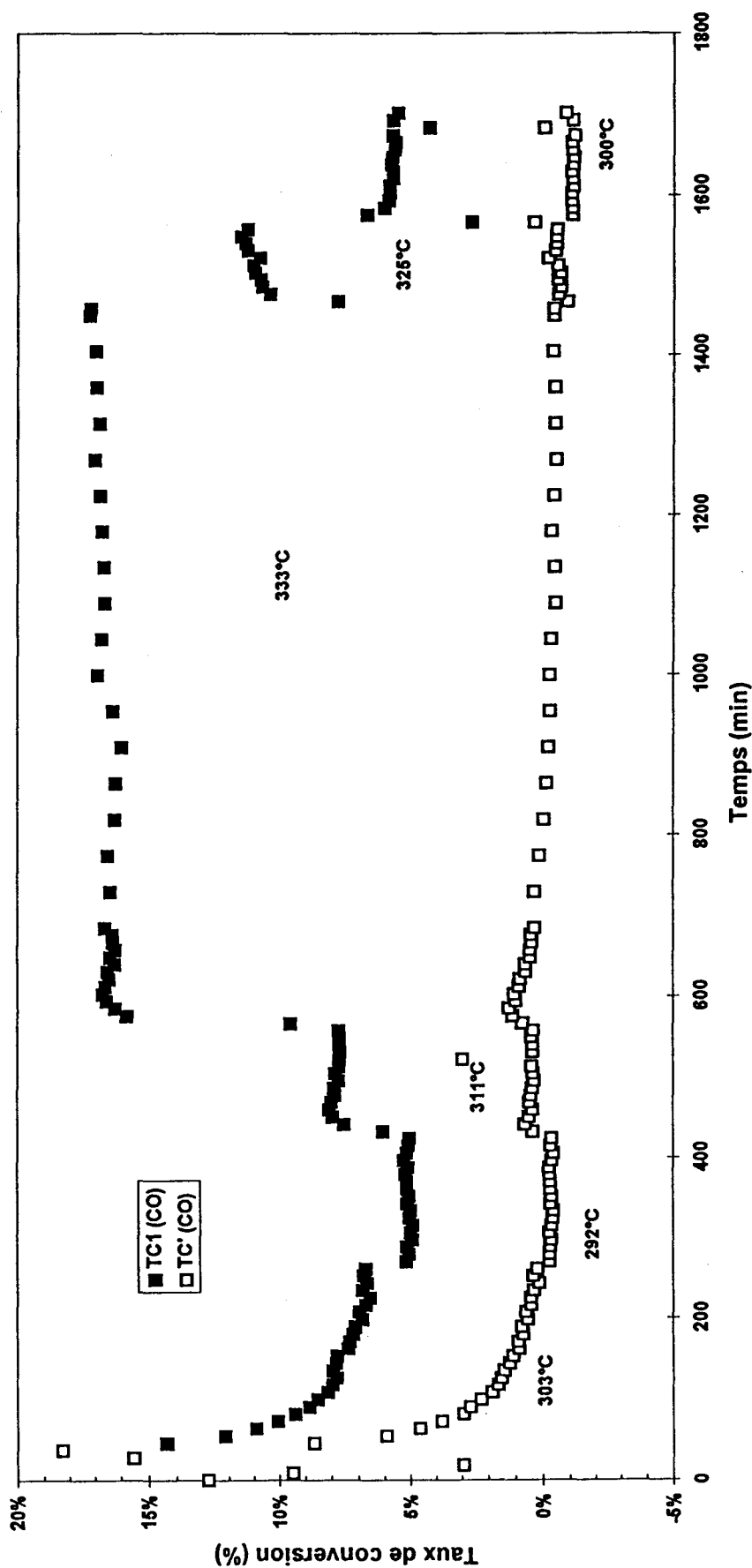


Figure IV.4: Effet de la température sur TC_{N_2} et TC_{N_2O} dans le cas de Pt/Al_2O_3

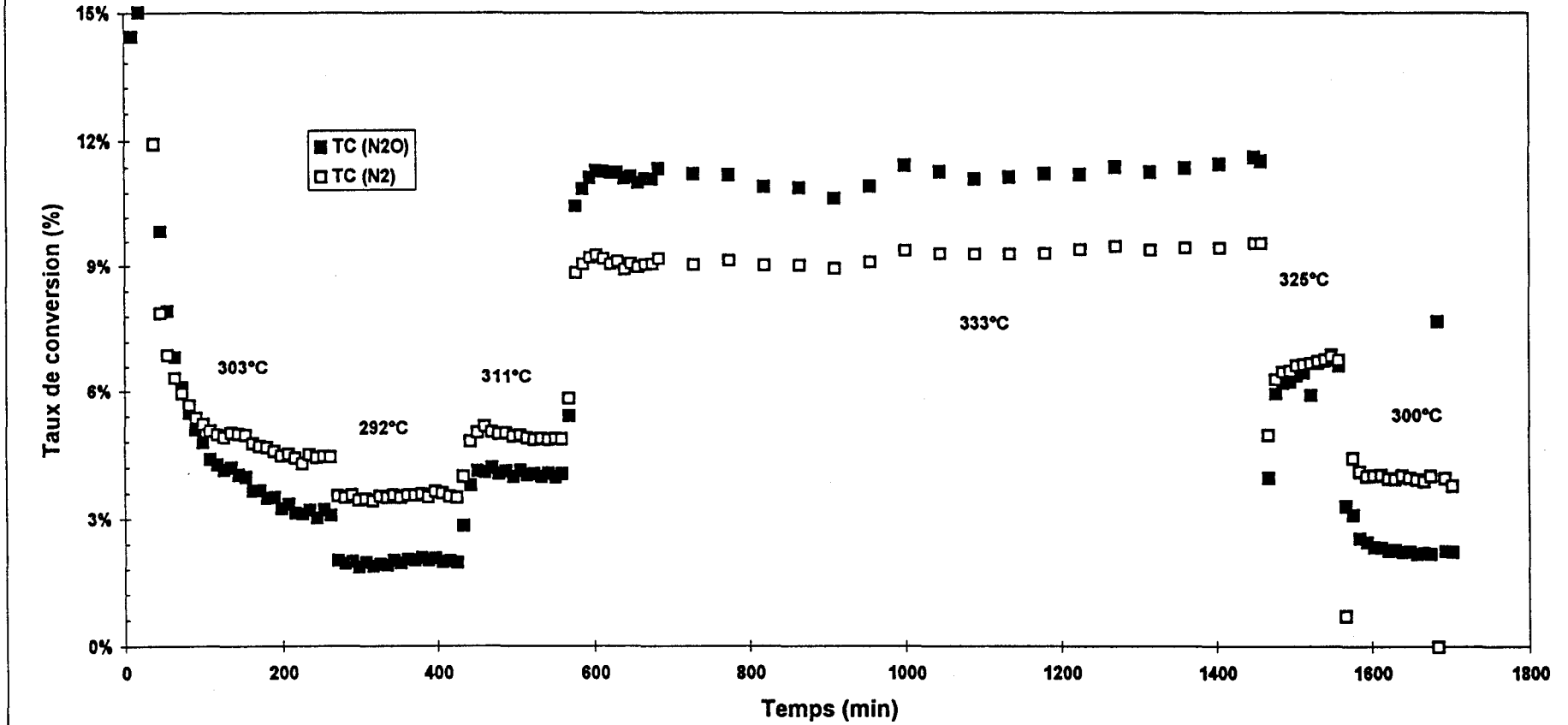


Fig IV.5A: Vitesses de transformation de CO mesurées à 300°C sur des catalyseurs à base de platine

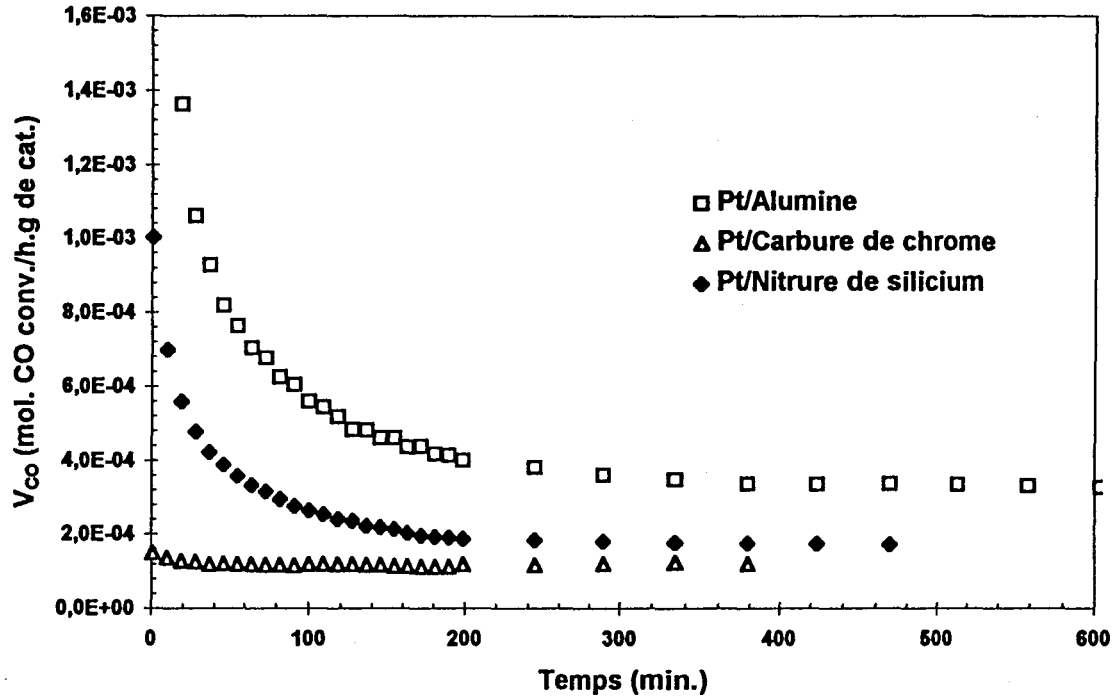
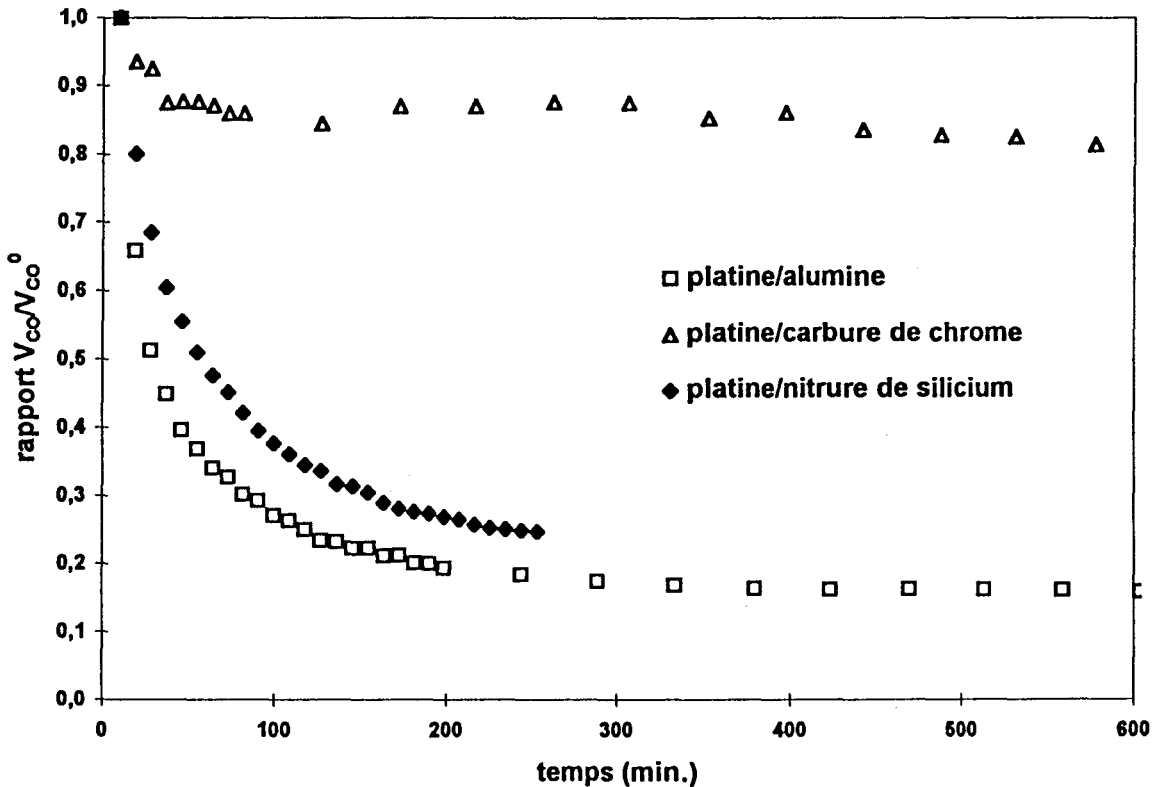


Figure IV.5B: rapport V_{CO}/V_{CO}^0 en fonction du temps sur des catalyseurs à base de platine



B DISCUSSION

Lorimer et Bell [3] soulignent, dans le cadre d'une étude cinétique sur Pt/SiO₂, une exploitation difficile des mesures cinétiques en milieu oxydant. Une des raisons invoquées, à l'origine de ces difficultés d'exploitation, est liée à la forte conversion de CO entraînant une incertitude trop importante sur l'estimation de la pression résiduelle en CO. Afin de s'affranchir de telles difficultés, nous avons choisi d'étudier la réaction CO+NO dans des conditions proches de la stoechiométrie, puis dans la suite de cette étude en milieu réducteur. Cependant dans ces conditions expérimentales, la désactivation du catalyseur constitue un problème crucial qui peut être à l'origine d'une mauvaise définition du mécanisme réactionnel.

Ces phénomènes de désactivation sont mis en évidence lors de l'étude de la réaction CO+NO sur les catalyseurs au platine. Ils interviennent principalement sur le catalyseur Pt/Al₂O₃, dès les premiers instants de la réaction. Cette désactivation initiale est décelée également sur les catalyseurs au platine supporté sur nitrure de silicium et carbure de chrome. Cependant l'amplitude de ces phénomènes est plus faible, notamment dans le cas particulier du catalyseur Pt/Cr₃C₂.

Plusieurs causes peuvent être à l'origine de la désactivation. Elles sont souvent associées, dans le cadre de l'étude des réactions de transformation de NO et CO, à la formation d'isocyanates sur le catalyseur [3] ou au frittage du métal [33]. Nos observations expérimentales ne permettent pas d'identifier formellement le mécanisme de la désactivation. Cependant à la lumière des résultats obtenus sur Pt/Al₂O₃, Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le catalyseur Pt/Al₂O₃ présentant une grande dispersion est sensible à la désactivation. Au contraire, le catalyseur Pt/Cr₃C₂, caractérisé par une faible dispersion en platine, est plus stable.
- En régime stationnaire, on observe une faible désactivation du catalyseur Pt/Al₂O₃ contrairement au catalyseur Pt/Cr₃C₂. Une des causes responsables de la diminution de l'activité du catalyseur Pt/Al₂O₃ en conversion de CO en CO₂ pourrait être la disparition du processus supplémentaire d'oxydation de CO. Parmi les différentes interprétations proposées, en introduction de cette partie, pour expliquer l'existence

de cette réaction supplémentaire, nous pouvons invoquer l'intervention des propriétés oxydo-réductrices des groupements hydroxyles de l'alumine. La faible contribution de ce processus sur la formation totale de CO₂ sur Pt/Cr₃C₂ serait liée à la faible quantité d'hydroxyle sur le support décelé à partir des analyses SPX [34]. Cette dernière observation pourrait expliquer la meilleure stabilité du catalyseur Pt/Cr₃C₂ en régime stationnaire.

C CONCLUSION

Ces phénomènes de désactivation sont d'une grande complexité en raison de l'existence de plusieurs processus qui peuvent interagir mutuellement. Nous avons montré qu'ils conduisent à une désactivation initiale rapide des sites actifs du catalyseur. Par contre en régime stationnaire, la vitesse d'oxydation de CO par NO en fonction du temps est relativement stable. Nous pouvons supposer dans cet intervalle de temps que la nature des sites actifs du catalyseur, pour cette réaction considérée, n'évolue plus. Ces conditions permettent donc une étude cinétique des réactions de transformation de NO et CO.

IV.2 ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION CO+NO

IV.2.1 EFFET DE LA TEMPÉRATURE.

L'influence de la variation de la température sur la réaction CO+NO a été étudiée, avec un mélange réactionnel contenant 0,56% de NO et 0,5% de CO dilué dans l'hélium. Les variations de T_{CO} et T_{NO} en fonction de la température sur Pt/Al₂O₃ sont représentées sur la figure IV.3.

Sur la figure IV.4 sont reportées les évolutions, en fonction du temps, des taux de formation de N₂ (T_{N_2}) et N₂O (T_{N_2O}) sur Pt/Al₂O₃, dans des conditions variables de température. On observe principalement une augmentation de T_{N_2O} aux dépens de T_{N_2} avec une augmentation de la température.

Les vitesses de transformation de NO (v_{NO}), et CO (v_{CO}), de formation de N₂ (v_{N_2}), et de (v_{N_2O}) sont calculées à partir des valeurs des taux de conversion extrapolés à $t=0$. Nous

avons reporté en exemple, dans le tableau IV.2, les valeurs des vitesses mesurées sur Pt/Al₂O₃.

Température (°C)	V _{CO} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{NO} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂O} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂} /V _{N₂O}
292	0,49	0,62 ₅	0,23	0,41	1,80
300	0,51	0,74	0,26	0,46	1,75
303	0,69	0,81	0,34	0,49	1,46
311	0,86	1,06	0,48	0,58 ₅	1,21
325	1,03	1,59	0,68	0,72	1,07
333	1,68	2,32	1,27	1,04	0,82

Tableau IV.2 : Effet de la température sur les vitesses de transformation de NO et CO et de formation de N₂ et N₂O mesurées sur Pt/ Al₂O₃.

L'effet de la température a également été étudié sur les catalyseurs Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ dans des conditions expérimentales identiques à celles employées lors de l'étude de la réaction CO+NO sur Pt/Al₂O₃. Les valeurs des vitesses V_{NO}, V_{CO}, V_{N₂O} et V_{N₂} déterminées à différentes températures sur les catalyseurs Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ sont reportées dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Température (°C)	V _{CO} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{NO} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂O} mol./h.g de cata*10 ³	V _{N₂} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂} /V _{N₂O}
310	0,57	0,60	0,34	0,36	1,06
319	0,78	0,79	0,46	0,36	0,78
320	0,73	0,82	0,46	0,37	0,80
322	0,98	0,90	0,73	0,42	0,57 ₅
330	1,19	1,125	0,82	0,45	0,55
342	1,55	1,48	1,35	0,52	0,385
350	2,59	2,06	2,52	0,65	0,26

Tableau IV.3 : Effet de la température sur les vitesses de transformation de NO et CO et de formation de N₂ et N₂O mesurées sur Pt/ Si₃N₄.

Température (°C)	V _{CO} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{NO} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂O} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂} mol. /h.g de cata*10 ³	V _{N₂} /V _{N₂O}
350	0,365	0,385	0,14	0,27	0,27
380	0,54	0,56	0,215	0,50	0,50
389	0,82	0,93	0,33	0,69	0,69
381	1,22	1,36	0,55	0,98	0,98
389	1,82	2,15	0,89	1,26	1,26

Tableau IV.4 : Effet de la température sur les vitesses de transformation de NO et CO et de formation de N₂ et N₂O mesurées sur Pt/ Cr₃C₂.

Les variations de vitesse de réaction avec la température permettent d'estimer sur ces différents catalyseurs, l'énergie d'activation apparente, d'une part de formation de N₂ et N₂O, et d'autre part de disparition de NO et CO. Les valeurs des énergies d'activation de formation de N₂ et de disparition de CO déterminées à partir des coefficients directeurs des droites d'Arrhénius, représentées sur les figures IV.6 et IV.7, sont reportées dans le tableau IV.5 avec les valeurs des énergies d'activation de transformation de NO et de formation de N₂O.

CATALYSEUR	ENERGIE D'ACTIVATION (kcal.mol ⁻¹)			
	CO	NO	N ₂ O	N ₂
Pt/Al ₂ O ₃	19	22	27	15
Pt/Si ₃ N ₄	26	21	35	11
Pt/Cr ₃ C ₂	34	36	39	32

Tableau IV.5 : Énergies d'activation apparentes estimées sur des catalyseurs à base de platine.

L'ordre de grandeur des valeurs des énergies d'activation montre que, dans l'intervalle de température de l'étude, les phénomènes de transport de matière ne sont probablement pas prépondérants. Les valeurs des énergies d'activation de transformation

Figure IV.6: $\ln(V_{N_2})$ en fonction de $1/T$ sur Pt/Cr_2C_3

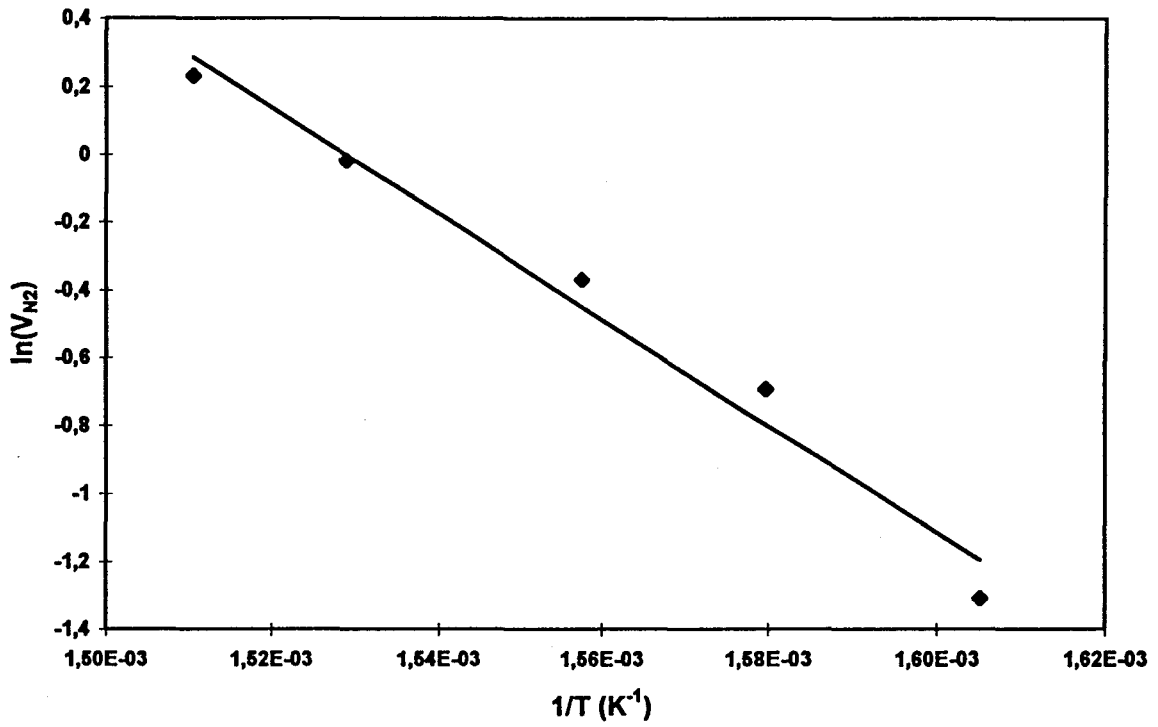
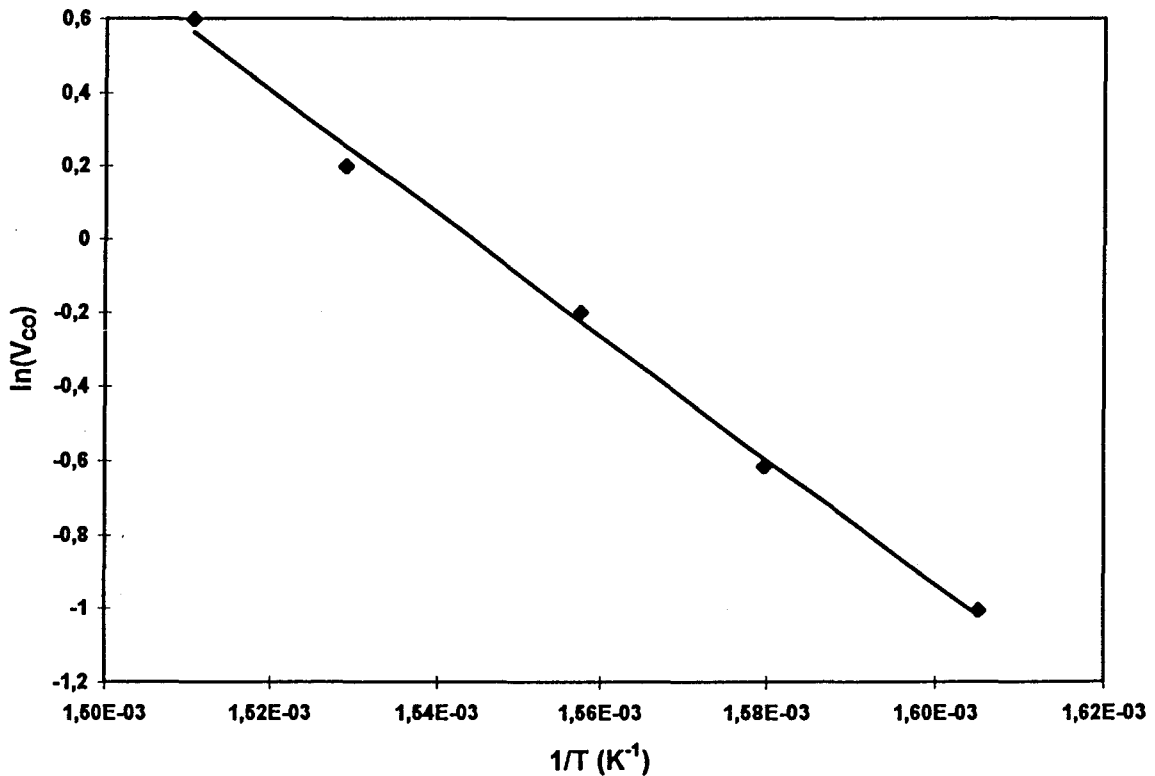


Figure IV.7: $\ln(V_{CO})$ en fonction de $1/T$ sur Pt/Cr_2C_3



de NO et de formation de N₂ sont, aux erreurs expérimentales près, comparables sur Pt/Al₂O₃ et Pt/Si₃N₄. En revanche, on constate une augmentation significative de l'énergie d'activation de formation de N₂O sur Pt/Si₃N₄, par rapport à Pt/Al₂O₃.

Sur l'ensemble des catalyseurs l'énergie d'activation de formation de N₂O est supérieure par rapport à celle de N₂. Cette tendance est en bon accord avec l'augmentation du rapport de vitesses de formation de N₂ et N₂O avec la température : une augmentation de température favorisera le processus caractérisé par l'énergie d'activation la plus grande.

IV.2.2 ETUDE DE L'EFFET DE LA VARIATION DES PRESSIONS PARTIELLES SUR LA VITESSE DE LA RÉACTION CO+NO

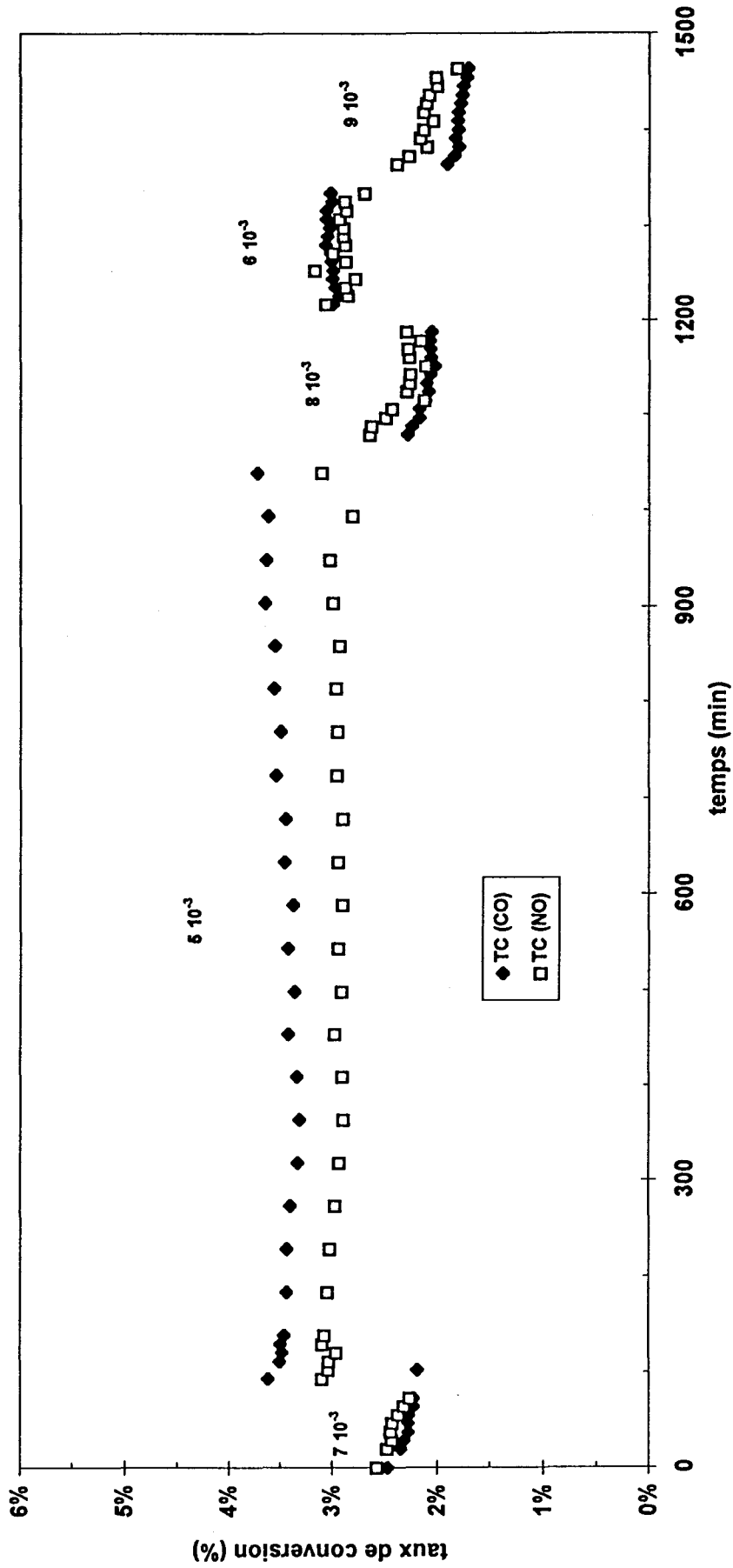
La cinétique de la réaction a été étudiée à 300°C, dans les conditions expérimentales suivantes, sur un échantillon de catalyseur préalablement réduit :

- *masse de catalyseur : 0,2g dilué dans 0,8g d'alumine α*
- *débit total des gaz : 10l.h⁻¹*
- *Vitesse volumique horaire : VVH= 25000h⁻¹*
- *pression de CO variable [5.10⁻³ à 9.10⁻³ atm] à pression de NO constante égale à 5.10⁻³ atm.*
- *pression de NO variable [1,5.10⁻³ à 5,6.10⁻³ atm] à pression de CO constante égale à 5.10⁻³ atm.*

Dans ces conditions opératoires, la cinétique de la réaction CO+NO est étudiée essentiellement en milieu réducteur (CO/NO>1), ou dans des conditions proches de la stoechiométrie (CO/NO≈1). Les paramètres opératoires ont été ajustés de façon à travailler à faible conversion, T_i<5% (i = CO, NO).

Les courbes représentant les variations du taux de transformation de NO et CO en fonction du temps sur Pt/Al₂O₃ sont reportées sur la figure IV.8. On remarque après chaque changement de composition du mélange réactionnel des variations importantes de la conversion de NO et CO. Le mode opératoire pourrait être un des facteurs à l'origine des fluctuations de T_{NO} et T_{CO}. En effet, la modification d'une des pressions partielles en NO ou CO nécessite l'isolement du catalyseur sous un flux d'hélium. Lors de l'introduction du

Figure IV.8: Effet de P_{CO} sur T_{CO} et T_{NO} à $P_{NO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm et à 300°C sur Pt/Al₂O₃



nouveau mélange réactionnel, la modification brutale de la nature de l'environnement gazeux provoquerait ces nouvelles phases de mise en régime du catalyseur.

Les variations des taux de conversion, liées d'une part aux propriétés intrinsèques du catalyseur, d'autre part au protocole expérimental suivi dans cette étude, introduisent une incertitude importante sur l'estimation des valeurs des taux de conversion extrapolées à $t=0$. Le catalyseur Pt/Cr₃C₂ présente, dans les conditions expérimentales de la réaction, une meilleure stabilité dans l'intervalle de temps de l'étude. Ce critère sera pris en compte ultérieurement dans l'exploitation des résultats.

Les vitesses de réaction mesurées à 300°C sur Pt/Al₂O₃, Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄ à pression variable de CO et NO sont reportées respectivement dans les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8.

P_{NO} init. (atm.)	P_{CO} init. (atm.)	V_1 (mol. CO/h.g de cata)
$5,00.10^{-3}$	$4,00.10^{-3}$	$2,70.10^{-4}$
$5,00.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$2,30.10^{-4}$
$5,00.10^{-3}$	$6,00.10^{-3}$	$2,11.10^{-4}$
$5,00.10^{-3}$	$7,00.10^{-3}$	$1,64.10^{-4}$
$5,00.10^{-3}$	$8,00.10^{-3}$	$1,64.10^{-4}$
$5,00.10^{-3}$	$9,00.10^{-3}$	$1,40.10^{-4}$
$1,48.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$0,85.10^{-4}$
$2,49.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$1,19.10^{-4}$
$3,49.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$1,64.10^{-4}$
$5,03.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$2,30.10^{-4}$
$5,03.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$2,58.10^{-4}$
$5,66.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$3,23.10^{-4}$

Tableau IV.6 : Effet de la variation des pressions partielles en NO et CO sur la vitesse d'oxydation de CO par NO (V_1) sur Pt/Al₂O₃ à 300°C.

P_{NO} init. (atm.)	P_{CO} init. (atm.)	V_1 (mol. CO/h.g de cata)
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$7,05 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$6,07 \cdot 10^{-3}$	$8,28 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$4,99 \cdot 10^{-3}$	$9,53 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$9,11 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$6,37 \cdot 10^{-5}$
$4,98 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-5}$
$1,52 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$
$2,47 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-5}$
$3,47 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$
$4,97 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$
$5,58 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
$5,10 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV.7 : Effet de la variation des pressions partielles en NO et CO sur la vitesse d'oxydation de CO par NO (V_1) mesurée sur Pt/Cr₃C₂ à 300°C.

P_{NO} init. (atm.)	P_{CO} init. (atm.)	V_1 (mol. CO/h.g de cata)
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$6,93 \cdot 10^{-3}$	$0,915 \cdot 10^{-4}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$7,87 \cdot 10^{-3}$	$0,925 \cdot 10^{-4}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$9,05 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-4}$
$1,48 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$0,445 \cdot 10^{-4}$
$2,48 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$0,71 \cdot 10^{-4}$
$3,43 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$
$4,49 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
$4,75 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
$4,96 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$
$5,53 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,415 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV.8 : Effet de la variation des pressions partielles en NO et CO sur la vitesse d'oxydation de CO par NO (V_1) sur Pt/Si₃N₄ à 300°C.

A TRANSFORMATION DE CO

Nous nous intéresserons plus particulièrement, dans cette partie, à l'étude cinétique du processus d'oxydation de CO par NO, caractérisé par la vitesse V_1 . La variation de V_1 engendrée par la modification d'une des pressions partielles (P_{CO} ou P_{NO} , respectivement à P_{NO} ou P_{CO} constantes) permet de déterminer les ordres partiels α et β par rapport aux pressions partielles en CO et NO. Les valeurs α et β , sont déterminées à partir des coefficients directeurs des droites $\ln V_1$ en fonction $\ln P_{CO}$ et $\ln P_{NO}$. Pour illustration, ces droites ont été reproduites dans le cas de l'étude du catalyseur Pt/Cr₃C₂ (Cf. figure IV.9A et B). Les valeurs des ordres ainsi obtenus sont voisines de 0,6 et -0,85 par rapport à NO et CO. Les ordres partiels déterminés à partir des droites représentées sur les figures IV-9C, D, E et F pour les deux autres catalyseurs sont reportés dans le tableau IV.9. On obtient dans tous les cas un ordre positif par rapport à NO et négatif par rapport à CO.

CATALYSEUR	LOI DE VITESSE
Pt/Al ₂ O ₃	$v_1 = k.P_{CO}^{-0,81}.P_{NO}^{0,93}$
Pt/Si ₃ N ₄	$v_1 = k.P_{CO}^{-0,65}.P_{NO}^{0,81}$
Pt/Cr ₃ C ₂	$v_1 = k.P_{CO}^{-0,85}.P_{NO}^{0,60}$

Tableau IV.9: Lois de vitesse définies sur des catalyseurs supportés à base de platine

B TRANSFORMATION DE NO

Les ordres apparents par rapport aux produits de la réaction sont reportés dans le tableau IV.10.

Catalyseur	P _{CO} variable		P _{NO} variable	
	/N ₂ O	/N ₂	/N ₂ O	/N ₂
Pt/Al ₂ O ₃	0	0	1,3	0,99
Pt/Si ₃ N ₄	-0,13	-0,13	1,4	0,4
Pt/Cr ₃ C ₂	-0,83	-0,83	1,2	0,7

Tableau IV.10 : Ordre apparent par rapport aux produits de la réaction

Figure IV.9A: ordre partiel en CO à 300°C sur Pt/Cr₃C₂

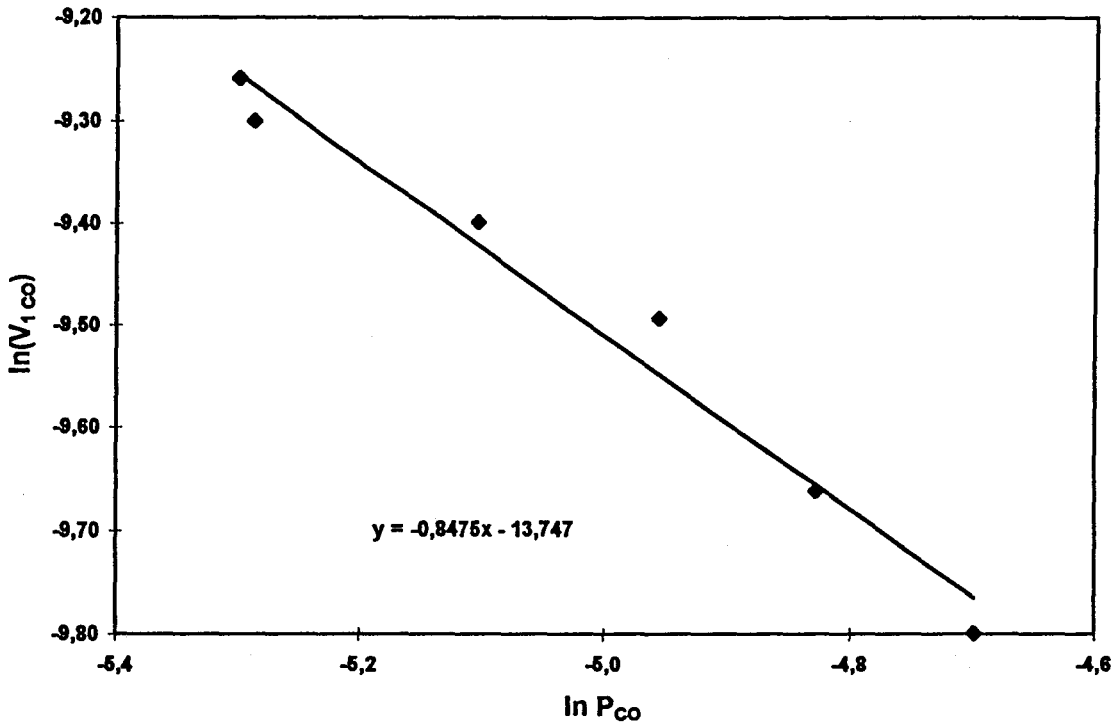


Figure IV.9B: ordre partiel en NO à 300°C sur Pt/Cr₃C₂

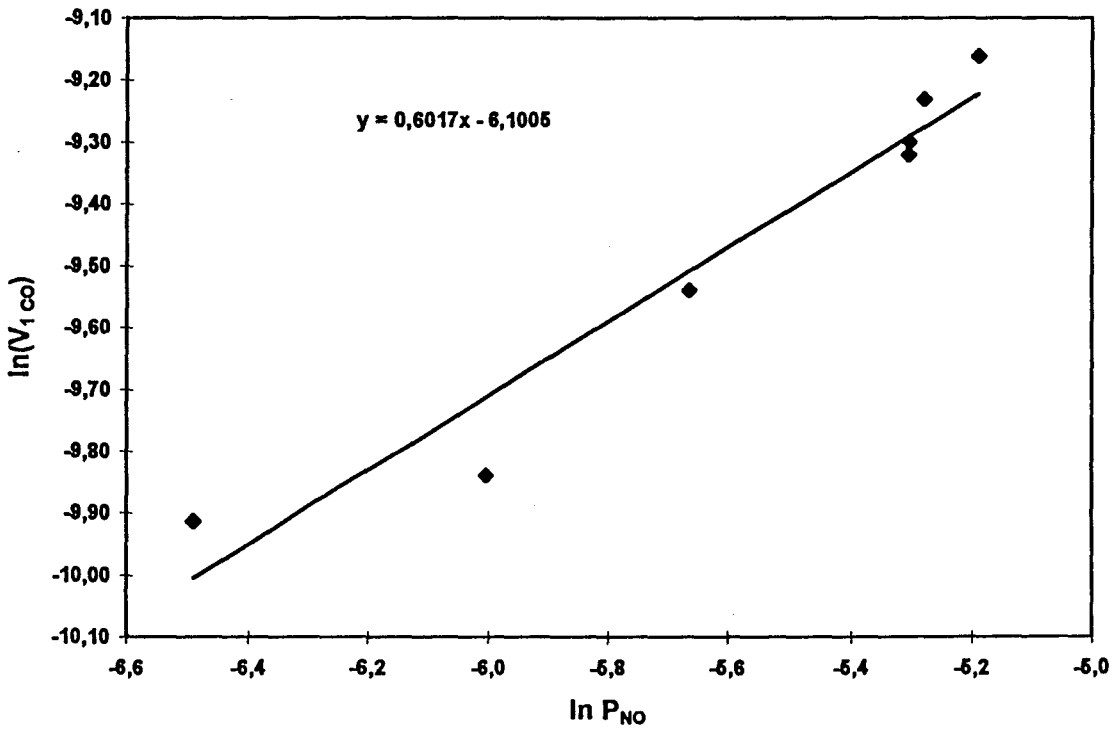


Figure IV.9C: ordre partiel en CO à 300°C sur Pt/Al₂O₃

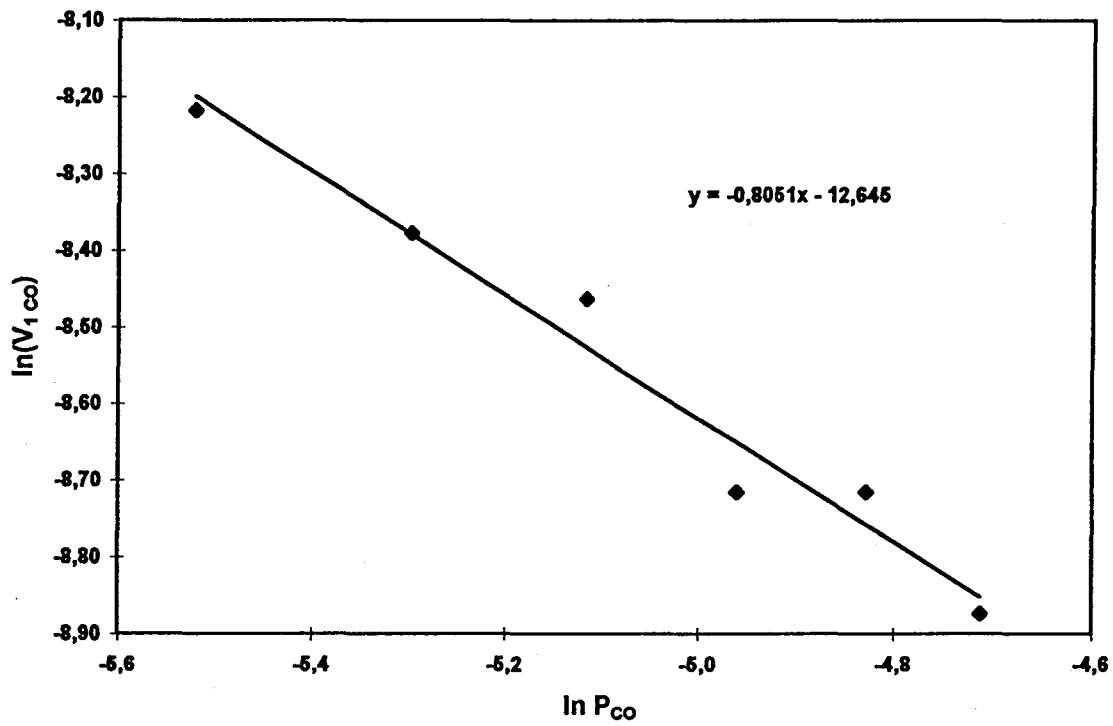


Figure IV.9B: ordre partiel en NO à 300°C sur Pt/Al₂O₃

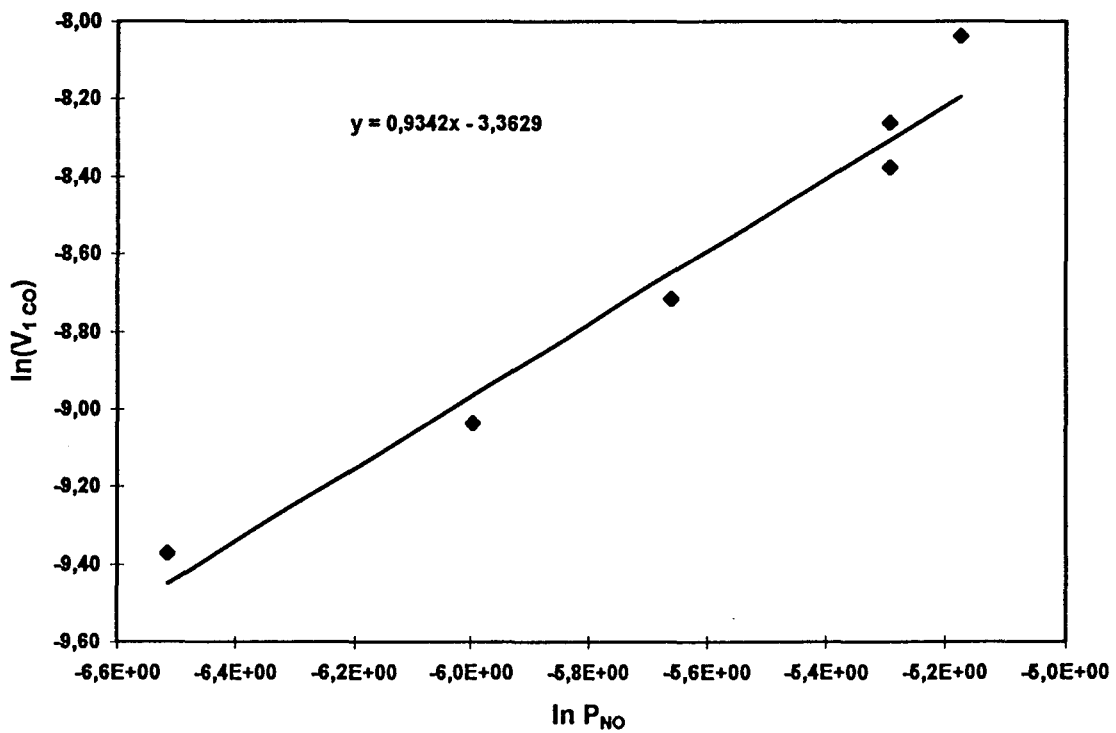


Figure IV.9E: ordre partiel en CO à 300°C sur Pt/Si₃N₄

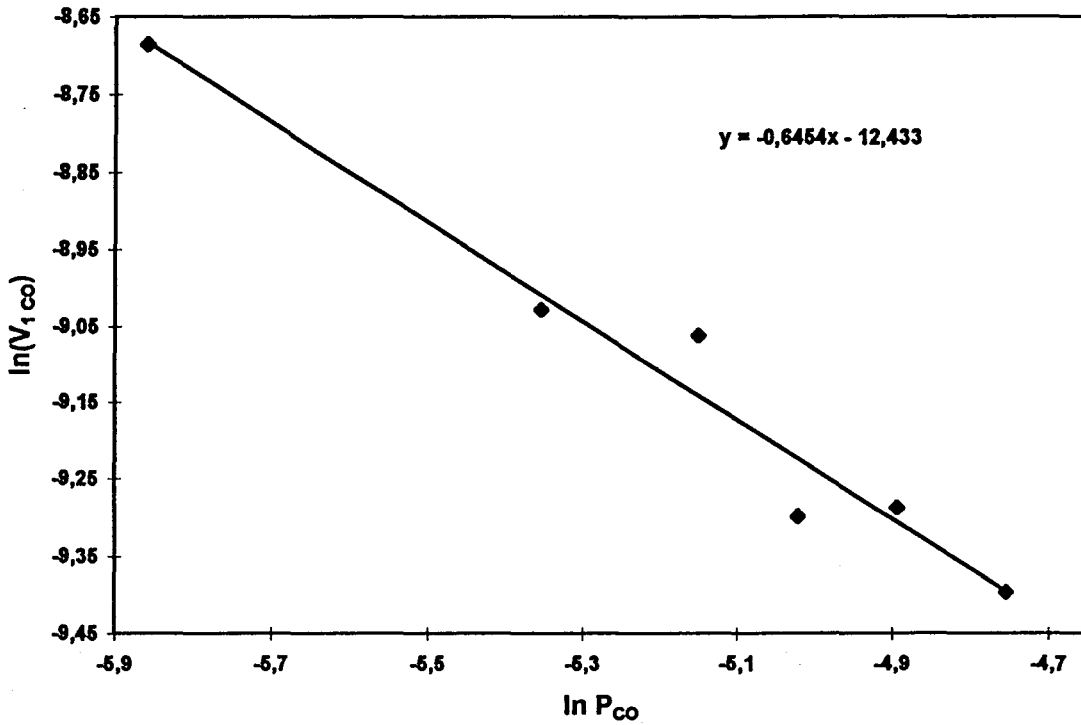
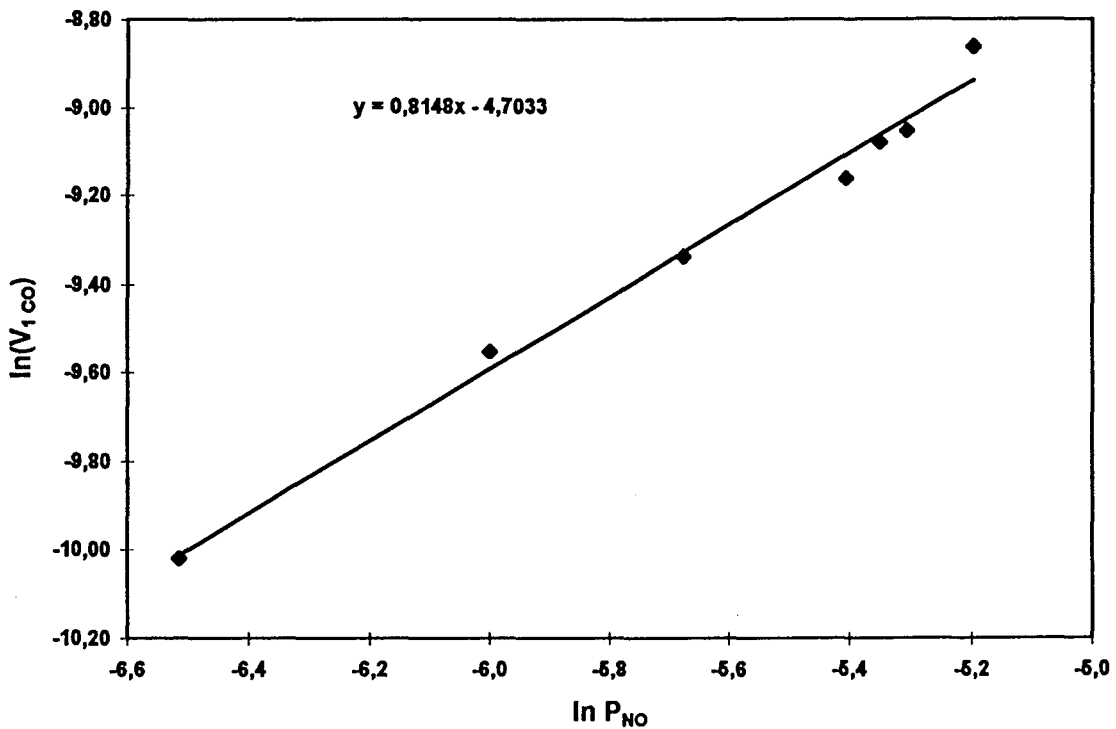


Figure IV.9F: ordre partiel en NO à 300°C sur Pt/Si₃N₄



L'étude de la sélectivité en N₂O (S_{N₂O}) permet d'apporter des informations importantes sur les mécanismes des réactions de transformation de NO. Nous avons montré précédemment qu'elles dépendaient de la température.

$$S_{N_2O} = \frac{v_{N_2O}}{(v_{N_2} + v_{N_2O})} = \left[\frac{1}{1 + \frac{v_{N_2}}{v_{N_2O}}} \right]$$

Relation entre la sélectivité en N₂O et le rapport des vitesses de formation de N₂ (v_{N₂}) et N₂O (v_{N₂O}), v_{N₂}/v_{N₂O}.

Sur les figures IV.10 et IV.11, sont reportées les évolutions des sélectivités en N₂ (S_{N₂}) et N₂O (S_{N₂O}) en fonction du temps sur Pt/Cr₃C₂, à pression de CO et NO variable. Les variations de la sélectivité en N₂O engendrées par une modification de la pression en CO sont faibles. En revanche, on observe des variations significatives de S_{N₂O} dans un domaine de pression de NO compris entre 1,5.10⁻³ et 5.10⁻³ atm.

P _{CO} (atm)	P _{NO} (atm)	v _{N₂} /v _{N₂O}		
		Pt/Al ₂ O ₃	Pt/Si ₃ N ₄	Pt/Cr ₃ C ₂
5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	0,55	1,16	2,60
5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	0,465	0,95	1,73
5.10 ⁻³	3,5.10 ⁻³	0,43	0,70	1,51
5.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³	0,38	0,60	1,24
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,35	0,48	1,20
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,37 ₅	0,53	1,34
5.10 ⁻³	5,6.10 ⁻³	0,37	0,49	1,31
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,37	0,465	1,28
5,03.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,43	-	1,15
6.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,38	0,57	1,22
7.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,31 ₅	0,55	1,29
8.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,33	0,68	1,17
9.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,28	0,68	1,19

Tableau IV.11 : Effet de la pression de CO sur la sélectivité en N₂O.

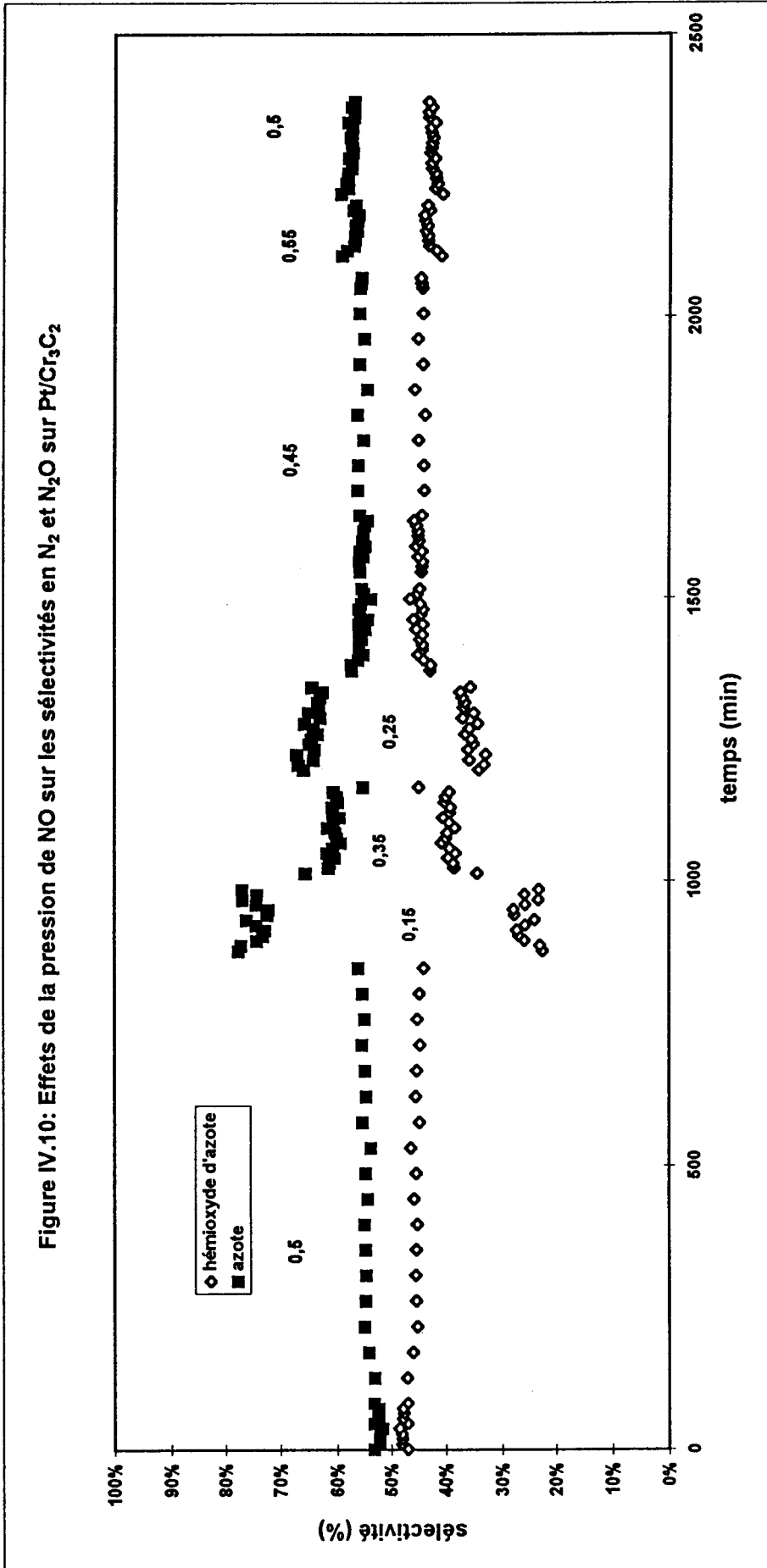
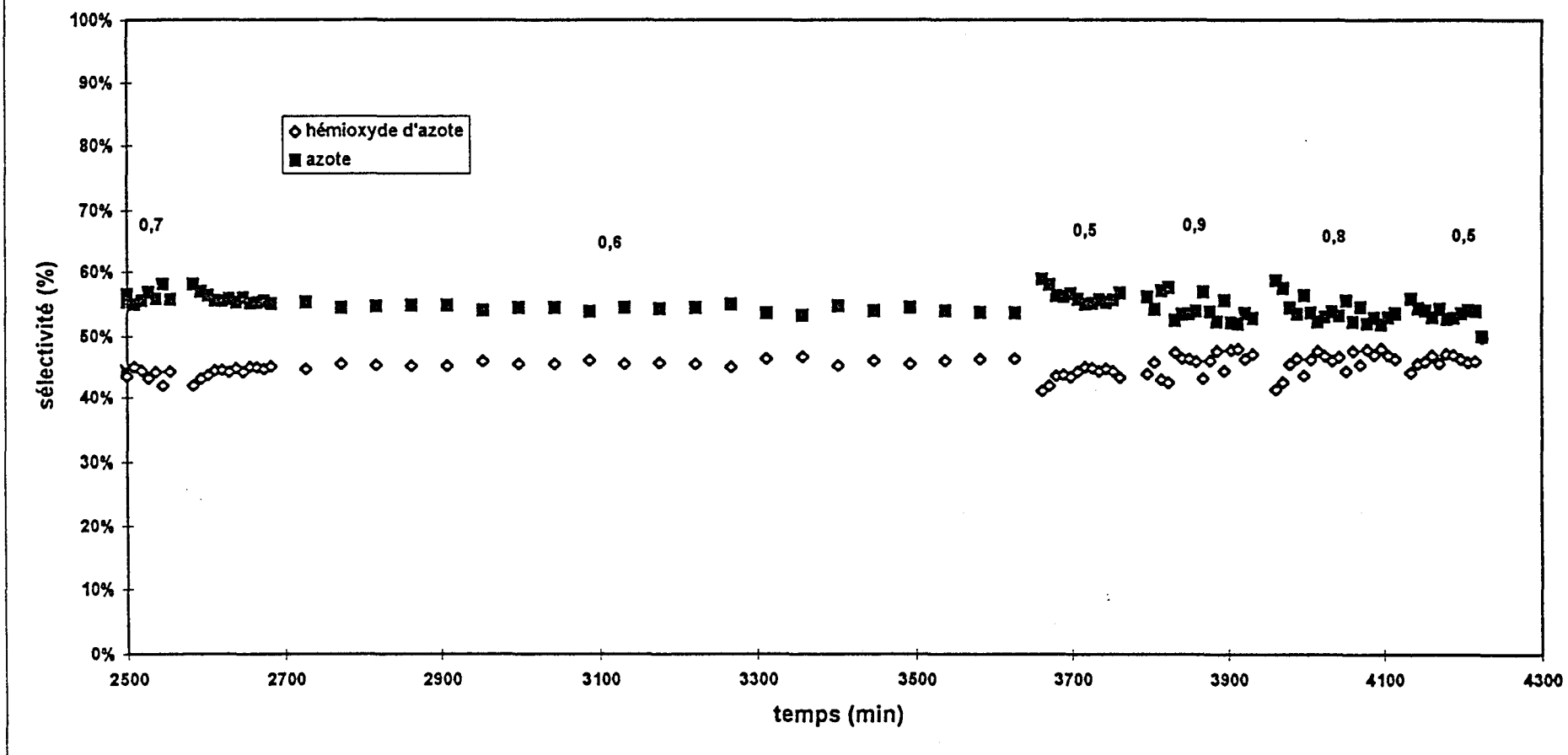


Figure IV.11: Effets de la pression de CO sur les sélectivités en N₂ et N₂O sur Pt/Cr₃C₂



Les valeurs des rapports v_{N_2}/v_{N_2O} calculés pour chaque catalyseur à différentes pressions de NO et de CO sont reportées dans le tableau IV.11. Leur analyse permet de faire les commentaires suivants :

- on remarque une diminution de la sélectivité en N_2O avec la pression de NO,
- par ailleurs, la comparaison des valeurs v_{N_2}/v_{N_2O} , mesurées dans les mêmes conditions de pression de NO sur les trois catalyseurs, permet de souligner une bonne sélectivité du catalyseur Pt/Cr₃C₂ comparée à celle observée sur le catalyseur Pt/Al₂O₃.

IV.3 EXPLOITATION DES RÉSULTATS - DISCUSSION

Cette discussion s'articulera autour de deux grandes parties :

- Dans l'intervalle de temps défini par les contraintes dues à la désactivation du catalyseur, nous sélectionnerons un mécanisme pour la réaction CO+NO parmi ceux proposés dans la littérature. Dans une première approche nous tenterons d'expliquer les variations des paramètres cinétiques mesurés pour les catalyseurs étudiés.
- Nous nous intéresserons également aux mécanismes de transformation de NO en N₂ et N₂O. La sélectivité peut dépendre de plusieurs facteurs liés à la nature du catalyseur. Les variations de la sélectivité S_{N_2O} peuvent donc être représentatives des modifications engendrées par le support sur les propriétés catalytiques du platine.

IV.3.1 ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE CO PAR NO

Les valeurs des ordres partiels par rapport aux pressions partielles en NO et CO déterminées sur Pt/Al₂O₃, Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ (Cf. tableau IV.9) sont difficilement comparables à celles mentionnées dans la littérature. Des fluctuations importantes caractérisent les valeurs des ordres suivant les conditions expérimentales dans lesquelles l'étude a été suivie. Cependant, en milieu réducteur, il est fréquent d'observer un ordre par rapport à CO et NO respectivement négatif et positif [35]. Les valeurs déterminées sur les trois catalyseurs étudiés sont en bon accord avec la littérature. Elles soulignent un effet inhibiteur de CO sur la vitesse de réaction.

A partir des vitesses mesurées sur le catalyseur Pt/Cr₃C₂, présentant une bonne stabilité, nous tenterons de sélectionner un mécanisme parmi ceux proposés en introduction de ce chapitre. Par la suite nous essaierons de vérifier la validité du modèle cinétique proposé sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/Si₃N₄.

Il s'agit dans un premier temps d'établir une expression de vitesse associée à chaque mécanisme reporté en introduction de ce chapitre (Cf. figure IV.1). Dans ce but, nous avons émis les hypothèses suivantes :

Hypothèse 1 :

- Les processus élémentaires (3), (8, 9), (10) et (10') constituent les étapes cinétiquement limitantes respectivement pour les mécanismes 1, 2, 3, et 4.

$$\text{Mécanisme 1 : } v_1 = k_3 \cdot \Theta_{\text{CO}} \cdot \Theta_{\text{NO}} \quad (11)$$

$$\text{Mécanisme 2 : } v_1 = (k_3 + k_9) \cdot \Theta_{\text{NO}}^2 \quad (12)$$

$$\text{Mécanisme 3 : } v_1 = k_{10} \cdot \Theta_{\text{NO}} \cdot \Theta_{\text{V}} \quad (13)$$

$$\text{Mécanisme 4 : } v_1 = k'_{10} \cdot \Theta_{\text{NO}} \quad (14)$$

Hypothèse 2 :

Les étapes d'adsorption de NO et CO sont rapides et à l'équilibre. Par ailleurs, les espèces N_{ads} et O_{ads} sont supposées être très réactives. Nous pouvons, dans ces conditions, considérer les relations suivantes:

$$\Theta_{\text{NO}} + \Theta_{\text{CO}} + \Theta_{\text{V}} \cong 1 \quad (15)$$

$$\text{avec } \Theta_{\text{NO}} = \lambda_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}} \cdot \Theta_{\text{V}} \quad (16)$$

$$\Theta_{\text{CO}} = \lambda_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot \Theta_{\text{V}} \quad (17)$$

(Θ_{V} : fraction en sites libres d'adsorption)

$$\Theta_{\text{V}} = \frac{1}{1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}} \quad (18)$$

$$\text{d'où } \Theta_{\text{CO}} = \frac{\lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}} \quad (19)$$

$$\Theta_{NO} = \frac{\lambda_{NO} P_{NO}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO}} \quad (20)$$

La combinaison des équations (18), (19) et (20) avec les équations (11), (12), (13) et (14) conduit aux quatre expressions de vitesse reportées dans le tableau IV.12.

MECANISME	EQUATION DE VITESSE	EXPRESSION LINEARISEE
1- CO* + NO* →	$v_1 = \frac{k_3 \cdot \lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO} \cdot P_{NO} \cdot P_{CO}}{(1 + \lambda_{CO} \cdot P_{CO} + \lambda_{NO} \cdot P_{NO})^2}$	$\sqrt{\frac{P_{CO} \cdot P_{NO}}{v_1}} = \frac{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO})}{\sqrt{k_3 \cdot \lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO}}}$
2- 2NO* →	$v_1 = (k_8 + k_9) \left[\frac{\lambda_{NO} P_{NO}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO}} \right]^2$	$\frac{P_{NO}}{\sqrt{v_1}} = \frac{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO})}{\lambda_{NO} \cdot \sqrt{k_8 + k_9}}$
3- NO* + * →	$v_1 = \frac{k_{10} \cdot \lambda_{NO} \cdot P_{NO}}{(1 + \lambda_{CO} \cdot P_{CO} + \lambda_{NO} \cdot P_{NO})^2}$	$\sqrt{\frac{P_{NO}}{v_1}} = \frac{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO})}{\sqrt{k_{10} \cdot \lambda_{NO}}}$
4- NO* →	$v_1 = \frac{k'_{10} \cdot \lambda_{NO} \cdot P_{NO}}{1 + \lambda_{CO} \cdot P_{CO} + \lambda_{NO} \cdot P_{NO}}$	$\frac{P_{NO}}{v_1} = \frac{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO})}{k'_{10} \cdot \lambda_{NO}}$

Tableau IV.12 : Equations de vitesse d'oxydation de CO par NO.

La sélection d'un de ces quatre mécanismes peut être obtenue suivant une méthode de résolution graphique, à partir des variations des rapports $\sqrt{\frac{P_{CO} \cdot P_{NO}}{v_1}}$, $\frac{P_{NO}}{\sqrt{v_1}}$, $\sqrt{\frac{P_{NO}}{v_1}}$, et $\frac{P_{NO}}{v_1}$ en fonction de P_{CO} et P_{NO} respectivement à pression de NO et CO constante. Les variations de ces rapports en fonction de P_{CO} sont reportées sur la figure IV.12A, B, C et D. Nous observons, aux erreurs expérimentales près, que les points expérimentaux s'ordonnent suivant une droite pour chacune de ces représentations graphiques. Des observations semblables peuvent être également faites dans le cas de l'étude à P_{NO} variable (figure IV.13.A, B, C et D), nous observons néanmoins une plus grande dispersion des points expérimentaux par rapport à la droite théorique.

Figure IV.12A: $(P_{CO} \cdot P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur Pt/Cr₂C₃

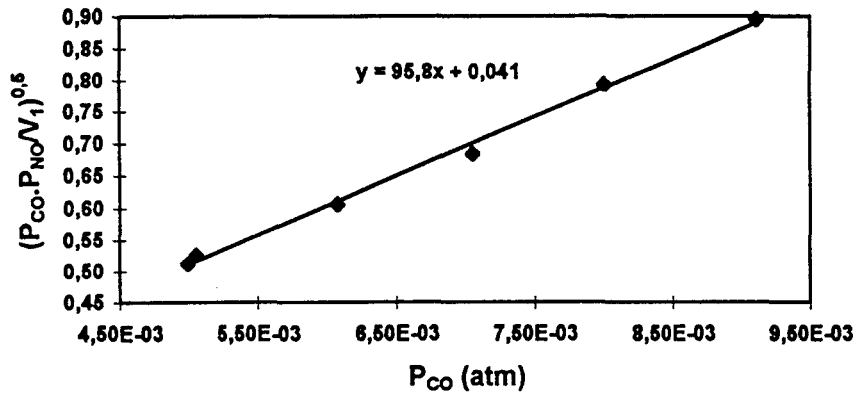


Figure IV.12C: $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur Pt/Cr₂C₃

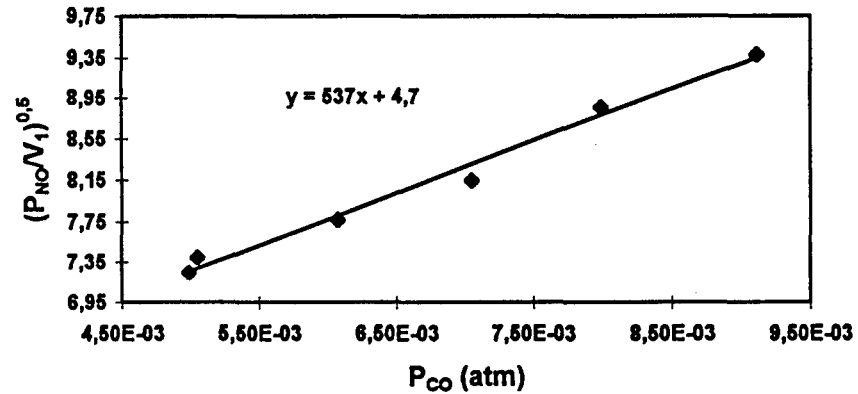


Figure IV.12B: $P_{NO}/V_1^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur Pt/Cr₂C₃

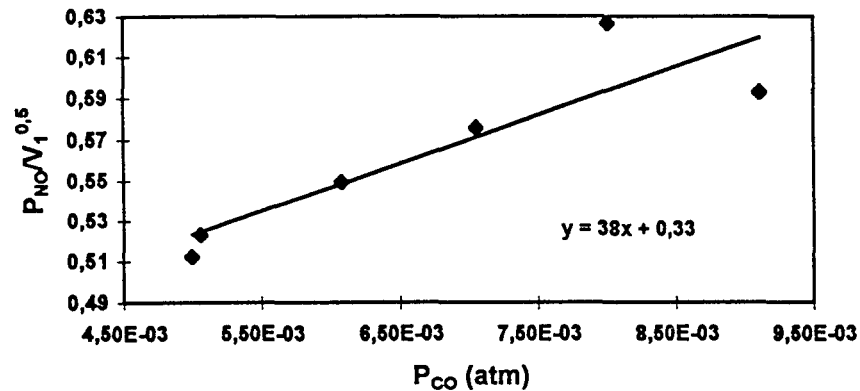


Figure IV.12D: P_{NO}/V_1 en fonction de P_{CO} sur Pt/Cr₂C₃

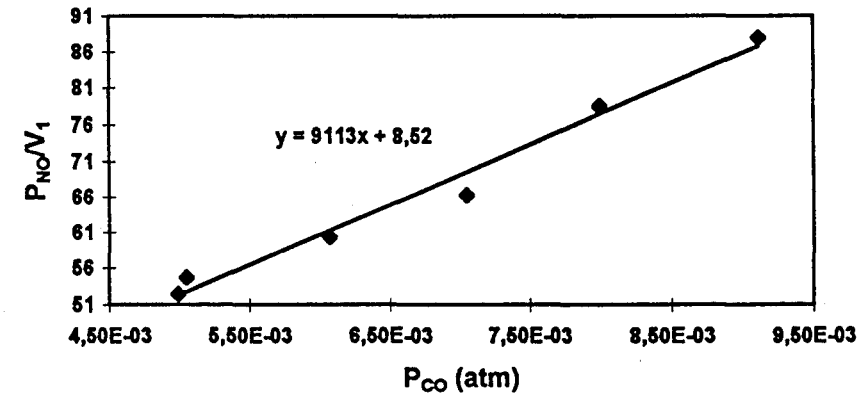


Figure IV.13A: $(P_{CO} \cdot P_{NO} / V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur Pt/Cr₂C₃

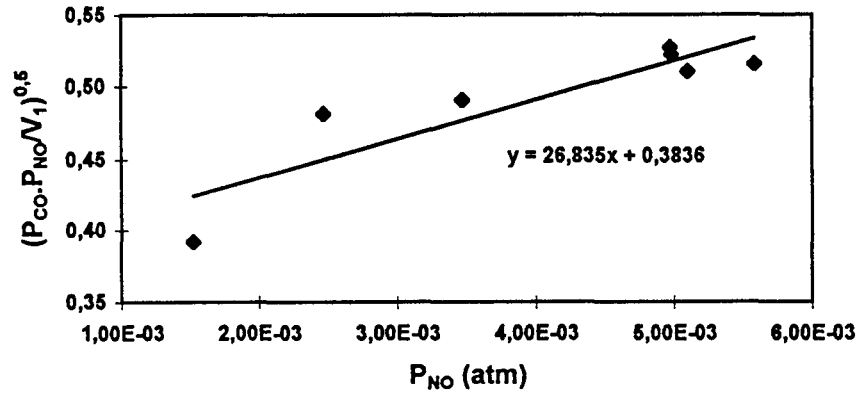


Figure IV.13C: $(P_{NO} / V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur Pt/Cr₂C₃

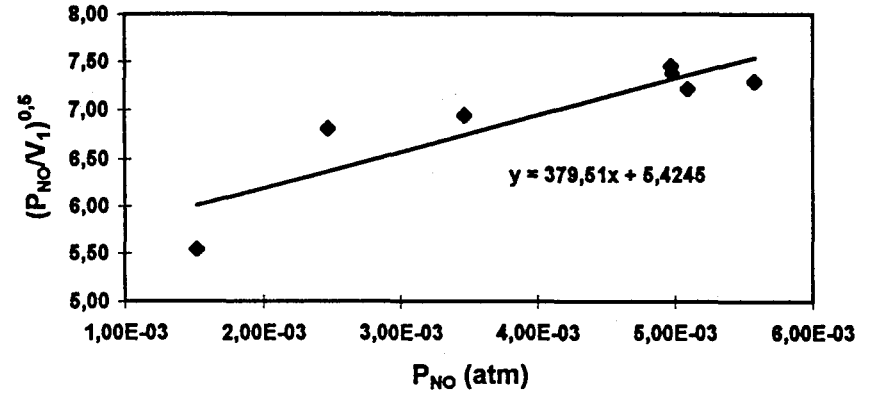


Figure IV.13B: $P_{NO} / V_1^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur Pt/Cr₂C₃

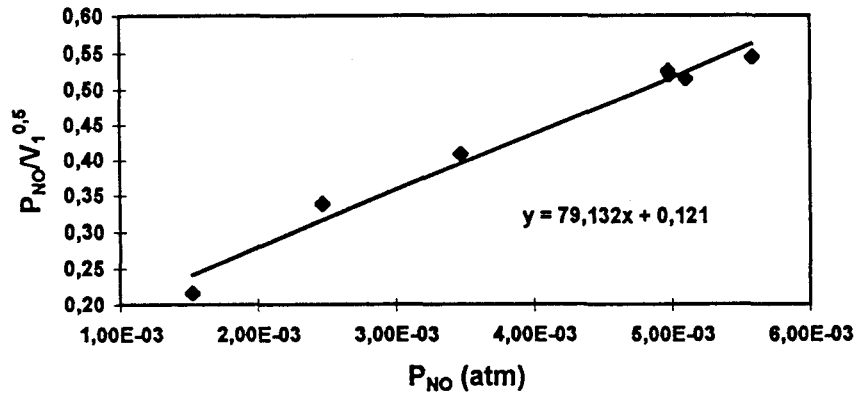
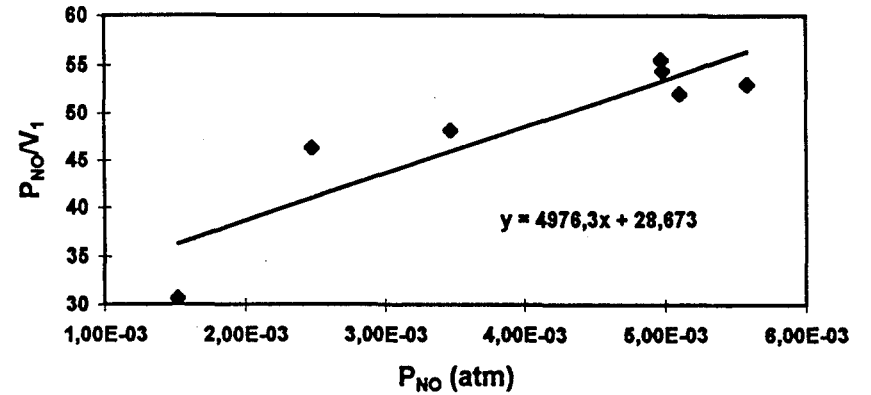


Figure IV.13D: P_{NO} / V_1 en fonction de P_{NO} sur Pt/Cr₂C₃



Cette première exploitation des résultats expérimentaux ne permet pas sélectionner un des quatre mécanismes. Dans ce but, une analyse plus approfondie de ces résultats a été menée, à partir des valeurs calculées pour les paramètres cinétiques dans les équations de vitesse. Ainsi pour chaque mécanisme envisagé, nous avons déterminé les constantes de vitesse k_n , et d'équilibre d'adsorption de NO et CO (λ_{CO} , λ_{NO}) à partir des coefficients directeurs et des ordonnées à l'origine des droites obtenues à P_{NO} et P_{CO} variables. Dans chaque cas, on obtient quatre relations pour déterminer trois paramètres.

Prenons pour exemple le mécanisme 1. β_{CO} , α_{CO} et β_{NO} , α_{NO} représentent les ordonnées à l'origine et les coefficients directeurs des droites obtenues respectivement à P_{CO} et P_{NO} variables.

$$\alpha_{CO} = \frac{\lambda_{CO}}{\sqrt{k_3 \cdot \lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO}}} \quad ; \quad \beta_{CO} = \frac{(1 + \lambda_{NO} P_{NO})}{\sqrt{k_3 \cdot \lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO}}}$$

$$\alpha_{NO} = \frac{\lambda_{NO}}{\sqrt{k_3 \cdot \lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO}}} \quad ; \quad \beta_{NO} = \frac{(1 + \lambda_{CO} P_{CO})}{\sqrt{k_3 \cdot \lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO}}}$$

$$\frac{\alpha_{CO}}{\alpha_{NO}} = \frac{\lambda_{CO}}{\lambda_{NO}}$$

$$\frac{\beta_{CO}}{\alpha_{CO}} = \frac{1}{\lambda_{CO}} + \frac{\lambda_{NO}}{\lambda_{CO}} P_{NO} \quad \text{OU} \quad \frac{\beta_{NO}}{\alpha_{NO}} = \frac{1}{\lambda_{NO}} + \frac{\lambda_{CO}}{\lambda_{NO}} P_{CO}$$

$$k_3 = \frac{\lambda_{CO}}{\alpha_{CO}^2 \cdot \lambda_{NO}} \quad \text{OU} \quad k_3 = \frac{\lambda_{NO}}{\alpha_{NO}^2 \cdot \lambda_{CO}}$$

Deux jeux de valeurs pour les constantes λ_{CO} et λ_{NO} et k_3 peuvent ainsi être obtenus à partir de ces cinq équations. Dans le cas du catalyseur Pt/Cr₃C₂, à partir des coefficients α et β suivants,

$$\begin{array}{ll} \alpha_{CO} = 95,8 & ; \quad \beta_{CO} = 0,041 \\ \alpha_{NO} = 26,8 & ; \quad \beta_{NO} = 0,384 \end{array}$$

sont obtenues pour les constantes λ_{CO} et λ_{NO} les valeurs suivantes

$$\begin{array}{ll} \lambda_{CO} = -1019 \text{ atm}^{-1} & \lambda_{NO} = -287 \text{ atm}^{-1} \\ -1008 \text{ atm}^{-1} & -284 \text{ atm}^{-1} \end{array}$$

Ce mode d'exploitation a été appliqué aux trois autres mécanismes. Les valeurs des constantes cinétiques, ainsi obtenues, sont reportées dans le tableau IV.13.

MECANISME	λ_{CO} (atm ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	k_n (mol. CO. g ⁻¹ .h ⁻¹)
1	-1019 -1008	-287 -284	- -
2	-543 -585	-1130 -1217	
3	191 198	135 140	9,4.10 ⁻⁴ 9,7.10 ⁻⁴
4	-557 -540	-304 -295	

Tableau IV.13 : Constantes cinétiques calculées sur Pt/Cr₃C₂.

L'analyse de ces différents paramètres montre d'une part que seul le mécanisme 3 conduit à l'obtention de valeurs positives pour λ_{CO} et λ_{NO} , d'autre part une bonne concordance entre les deux jeux de valeurs des constantes obtenues pour ce mécanisme. Ces observations permettent d'éliminer les trois autres mécanismes envisagés. Ainsi la réaction CO+NO serait décrite par un mécanisme faisant intervenir une étape de dissociation de NO initialement adsorbé moléculairement et un site libre adjacent. En accord avec d'autres travaux [3,4], cette étape élémentaire constituerait l'étape cinétiquement limitante.

Ce modèle cinétique convient également pour décrire la réaction étudiée sur Pt/Al₂O₃ et Pt/Si₃N₄. Les valeurs α et β obtenues graphiquement sur ces deux catalyseurs sont reportées ci-dessous.

Sur Pt/Al ₂ O ₃	$\alpha_{CO} = 347$;	$\beta_{CO} = 2,93$
	$\alpha_{NO} = 41$;	$\beta_{NO} = 4,47$
Sur Pt/Si ₃ N ₄	$\alpha_{CO} = 270$;	$\beta_{CO} = 5,20$
	$\alpha_{NO} = 175$;	$\beta_{NO} = 5,56$

Les valeurs des constantes obtenues sur ces trois catalyseurs sont reportées dans le tableau IV.14.

CATALYSEUR		$\lambda_{CO}/\lambda_{NO}$	λ_{CO} (atm ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	k_{10} (mol. CO/g.h)
Pt/Al ₂ O ₃	[a]	8,47	127	15	8,9.10 ⁻³
	[b]		121	11	11,4.10 ⁻³
Pt/Si ₃ N ₄	[a]	1,55	62	40	1,32.10 ⁻³
	[b]		61	45	1,23.10 ⁻³
Pt/Cr ₃ C ₂	[a]	1,42	191	135	0,94.10 ⁻³
	[b]		157	100	0,98.10 ⁻³

Tableau IV.14 : Comparaison des constantes cinétiques déterminées sur des catalyseurs au platine dispersé sur différents supports : [a] méthode graphique, [b] méthode statistique.

Une seconde méthode d'exploitation des données expérimentales, par voie statistique a été mise en oeuvre. Ce problème d'optimisation a été résolu à l'aide du solveur installé sur le logiciel Excel5 commercialisé par la société Microsoft. Le principe du calcul est basé sur la méthode des moindres carrés. Les valeurs des variables k_{10} , λ_{NO} et λ_{CO} sont optimisées lorsque le carré des différences entre les vitesses expérimentales et les vitesses calculées à l'aide du solveur, converge vers une valeur proche de zéro.

La droite V_1 calculée en fonction de V_1 expérimentale (Cf. figure IV.14), caractérisée par un coefficient directeur proche de 1, montre qu'il existe une bonne corrélation entre les vitesses expérimentales mesurées sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ et calculées à partir du modèle proposé.

Les valeurs des constantes optimisées suivant cette méthode sont comparées dans le tableau IV.13 avec les valeurs issues de la méthode graphique. On observe une bonne concordance entre les valeurs des constantes cinétiques obtenues suivant ces deux méthodes d'exploitation. La comparaison de ces différents paramètres sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ montre que ceux-ci présentent une réactivité et des propriétés d'adsorption différentes, mises en évidence par des variations significatives respectivement

Figure IV.14: Comparaison entre vitesse expérimentale et vitesse calculée pour des catalyseurs à base de platine

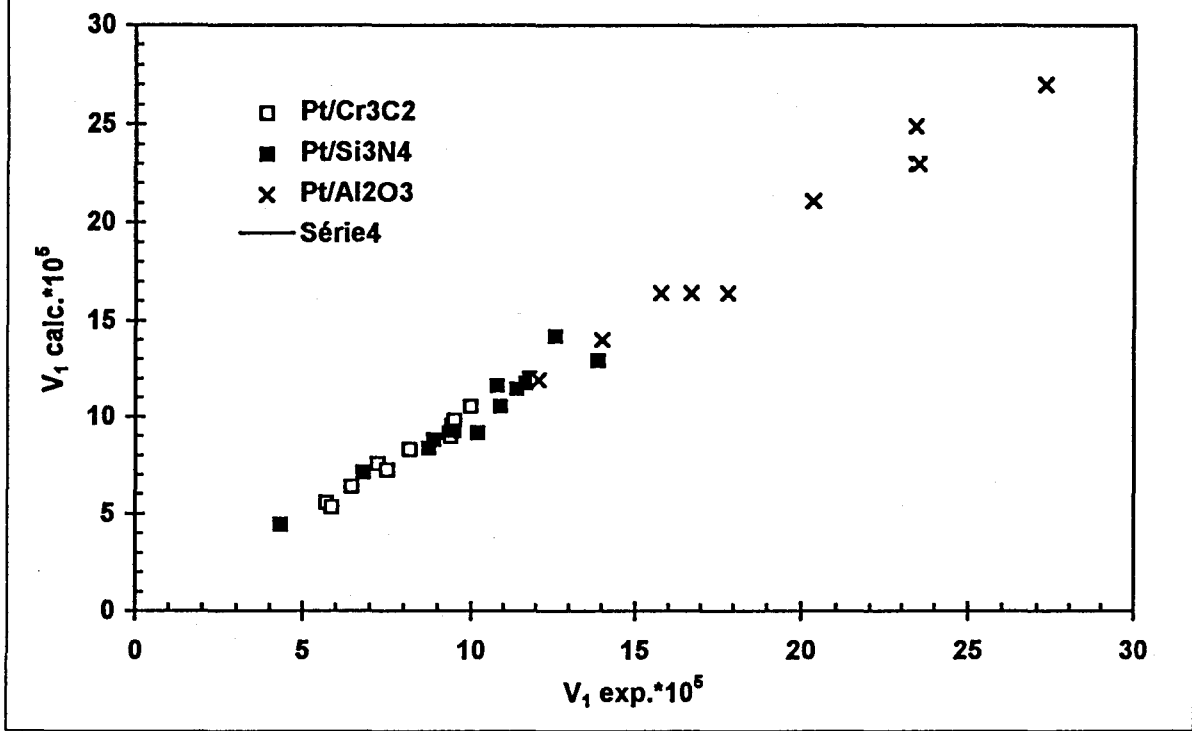
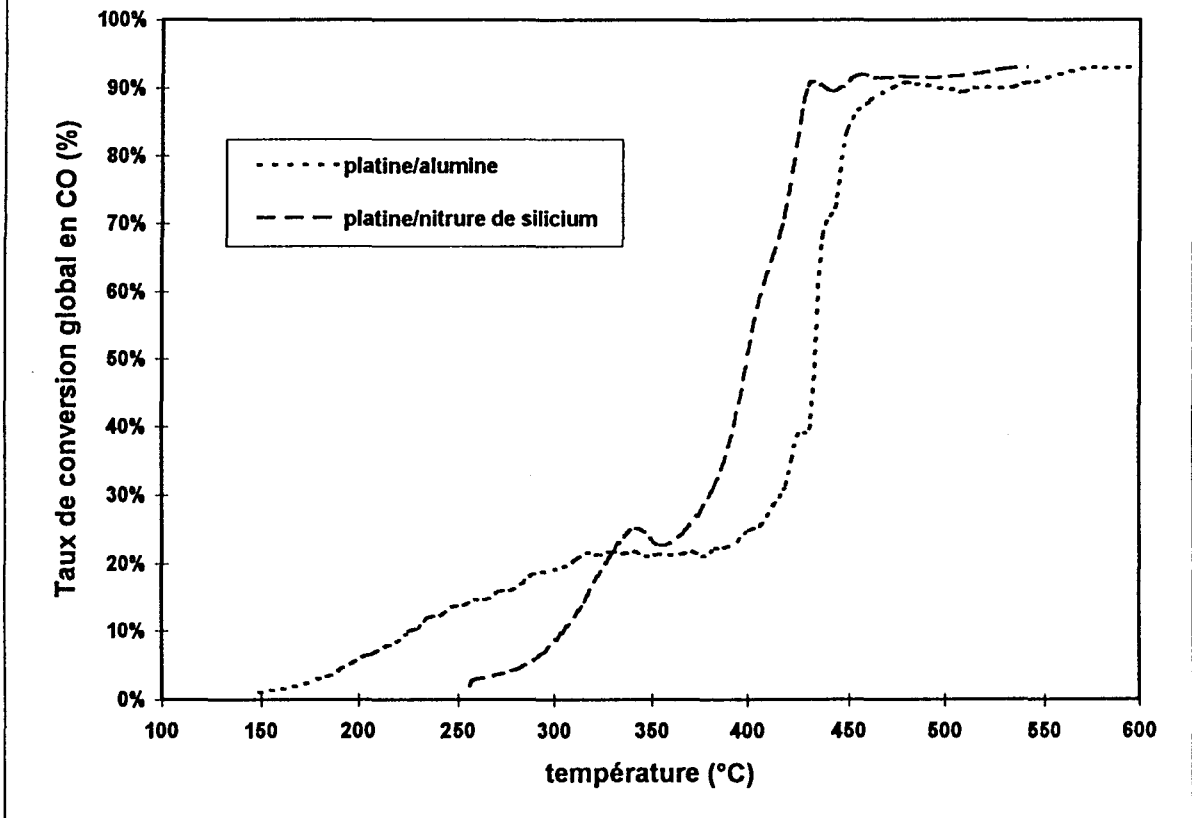


Figure IV.15: Comparaison du taux de conversion global en CO entre Pt/Al₂O₃ et Pt/Ni₃N₄



des valeurs de la constante de vitesse de dissociation de NO (k_{10}) et des constantes d'équilibre d'adsorption de CO (λ_{CO}) et surtout NO (λ_{NO}).

La constante de vitesse de dissociation de NO (exprimée par g de catalyseur) est nettement plus faible sur Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ que sur Pt/Al₂O₃ (facteur 7 à 10). Ceci est sans doute relié aux différents degrés de dispersion du platine sur ces catalyseurs (tableau IV.1). Il est probable que les constantes de vitesse de rotation (exprimées par atome de métal accessible) sont nettement plus proches. Il n'est d'ailleurs pas exclu que ces constantes de vitesse de rotation soient plus élevées sur Pt/Si₃N₄ et surtout sur Pt/Cr₃C₂ que sur Pt/Al₂O₃ si on considère les faibles capacités de chimisorption de l'hydrogène de ces premiers catalyseurs.

Les constantes d'équilibre d'adsorption de CO et NO (λ_{CO} et λ_{NO}) sont fortement influencées par la nature du support et celle de NO bien plus que celle de CO. Le support Cr₃C₂ favorise une forte adsorption à la fois de NO et de CO; par contre λ_{NO} est particulièrement faible avec Al₂O₃ et λ_{CO} avec Si₃N₄.

La nature et l'intensité de l'interaction entre le métal et le support pouvant entraîner une modification :

- de la taille des particules de platine,
- des propriétés électroniques du Pt.

Il est difficile de dire à laquelle de ces deux propriétés les variations des constantes d'équilibre d'adsorption de CO et NO sont reliées. Cependant, puisque comme on l'a vu précédemment, la taille des particules de platine augmente vraisemblablement dans l'ordre Pt/Cr₃C₂ > Pt/Si₃N₄ > Pt/Al₂O₃, on s'attendrait à observer une variation continue de λ_{CO} et de λ_{NO} de Pt/Al₂O₃ à Pt/Si₃N₄ et à Pt/Cr₃C₂, ce qui est le cas pour λ_{NO} mais pas pour λ_{CO} . Il est donc possible que les variations dans les forces d'adsorption de CO et NO soient engendrées par une modification des propriétés électroniques du platine par suite d'effet de support.

Si on considère l'équation de vitesse sélectionnée :

$$v_1 = \frac{k_{10} \cdot \lambda_{NO} \cdot P_{NO}}{(1 + \lambda_{CO} \cdot P_{CO} + \lambda_{NO} \cdot P_{NO})^2}$$

on voit que plus λ_{CO} est faible, plus la vitesse est grande. Par ailleurs la vitesse sera maximum lorsque la relation (obtenue en annulant la dérivée de la vitesse par rapport à λ_{NO})

$$\lambda_{CO}P_{NO} = 1 + \lambda_{CO}P_{CO}$$

sera vérifiée, c'est-à-dire lorsque :

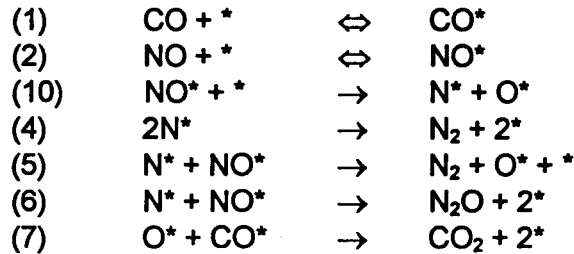
$$\lambda_{NO} = \frac{1}{P_{NO}} + \lambda_{CO} \cdot \frac{P_{CO}}{P_{NO}}$$

Comme P_{CO} est en général supérieure à P_{NO} et que P_{NO} est faible, il faudra que λ_{NO} soit notablement plus grande que λ_{CO} pour optimiser la vitesse. A partir de ces considérations, on voit que le catalyseur Pt/Al₂O₃ ne répond absolument pas à celles-ci, par contre Pt/Si₃N₄ semble assez favorable puisque λ_{CO} est la plus faible, et la différence $\lambda_{NO} - \lambda_{CO}$ est la plus élevée. Le support le plus adapté, sur le plan de l'activité, en ce qui concerne les propriétés d'adsorption, semble donc être Si₃N₄, mais la faible dispersion du platine sur Si₃N₄ rend ce catalyseur globalement moins actif que Pt/Al₂O₃ (Cf. fig. IV.15). Une amélioration de la dispersion du platine, en optimisant le mode de préparation et en employant un support de plus grande aire (dans ce travail l'aire spécifique de Si₃N₄ n'était que de 12,5 m²/g à comparer aux 100 m²/g de Al₂O₃), pourrait conduire à un catalyseur de bonne activité. Remarquons que les valeurs de λ_{NO} et λ_{CO} sur les trois catalyseurs expliquent bien les ordres en NO et CO reportés dans le tableau IV.9. Les ordres plus faibles en NO sur Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ sont bien sûr reliés à l'augmentation de λ_{NO} (40 et 135 atm⁻¹ respectivement sur Si₃N₄ et Cr₃C₂ contre 15 atm⁻¹ pour Al₂O₃). En ce qui concerne l'ordre en CO, il est d'autant moins négatif que $\lambda_{CO} P_{CO}$ est faible devant $1 + \lambda_{NO} \cdot P_{NO}$. Sa valeur sera donc reliée non seulement à la valeur de λ_{CO} , mais aussi à celle de λ_{NO} sur Pt/Si₃N₄. Sur Pt/Si₃N₄, λ_{CO} est plus faible que sur Pt/Al₂O₃, mais λ_{NO} est plus élevé, ces deux phénomènes entraînent une valeur moins négative pour l'ordre en CO. Sur Pt/Cr₃C₂, λ_{CO} est plus élevée que sur Pt/Al₂O₃, mais λ_{NO} également, ce qui conduit globalement à une compensation des deux effets opposés, par conséquent à un ordre en CO proche sur Pt/Al₂O₃ et Pt/Cr₃C₂.

Ces considérations sur les ordres de réactions conduisent aux mêmes conclusions : une faible valeur de λ_{CO} (ordre moins négatif en CO) et une valeur de λ_{NO} assez élevée (pour maintenir un ordre positif en NO) caractériseront le meilleur catalyseur pour la réaction CO+NO.

IV.3.2 CINÉTIQUE DE TRANSFORMATION DE NO

Rappelons le mécanisme de réaction qui a été sélectionné :



La vitesse de transformation de NO (v_{NO}) ne dépend pas uniquement de la réaction d'oxydation de CO par NO, mais également de la sélectivité en N_2O reliée au rapport de vitesses $v_{\text{N}_2}/v_{\text{N}_2\text{O}}$, v_{N_2} et $v_{\text{N}_2\text{O}}$ représentant respectivement les vitesses de transformation de NO en N_2 et N_2O .

$$v_{\text{NO}} = v_1 \cdot \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{2v_{\text{N}_2}}{v_{\text{N}_2\text{O}}}} \right)$$

Suivant le mécanisme 3, la formation d'azote peut se produire indifféremment par les processus (4) et (5). La vitesse de formation de N_2 est, par conséquent, la somme des vitesses de ces deux processus compétitifs. Elle peut être exprimée par la relation suivante où Θ_{N} et Θ_{NO} représentent les taux de recouvrement respectivement en espèces N_{ads} et NO_{ads} .

$$v_{\text{N}_2} = k_4 \cdot \Theta_{\text{N}}^2 + k_5 \cdot \Theta_{\text{N}} \cdot \Theta_{\text{NO}}$$

La réaction (6) entre N_{ads} et NO_{ads} conduit également à la formation de N_2O . La vitesse de formation de N_2O obéit à la loi de vitesse suivante.

$$v_{\text{N}_2\text{O}} = k_6 \cdot \Theta_{\text{N}} \cdot \Theta_{\text{NO}}$$

Le rapport de vitesses $v_{\text{N}_2}/v_{\text{N}_2\text{O}}$, déduit des expressions de vitesses précédentes, est de la forme:

$$\frac{v_{N_2}}{v_{N_2O}} = \left(\frac{k_4}{k_6} \cdot \frac{\Theta_N}{\Theta_{NO}} \right) + \frac{k_5}{k_6}$$

L'expression du taux de recouvrement Θ_N est obtenue en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux espèces N_{ads} .

$$\frac{d\Theta_N}{dt} = k_{10} \cdot \Theta_{NO} \cdot \Theta_N - k_4 \cdot \Theta_N^2 - \left(\frac{k_5 + k_6}{2} \right) \cdot \Theta_{NO} \cdot \Theta_N \cong 0$$

A partir des hypothèses de départ, nous pouvons extraire de cette équation le rapport Θ_N/Θ_{NO} .

$$\frac{\Theta_N}{\Theta_{NO}} = \frac{(k_5 + k_6)}{4 \cdot k_4} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{16 \cdot k_4 \cdot k_{10}}{(k_5 + k_6)^2 \cdot \lambda_{NO} \cdot P_{NO}}} \right] \quad (20)$$

Lorimer et Bell [3] supposent que la contribution du processus (4) sur la quantité totale de N_2 est prédominante sur platine. Suivant cette hypothèse la valeur de la constante de vitesse k_5 devrait être négligeable devant celles de k_4 et k_6 . En première approximation, nous pouvons simplifier l'expression du rapport Θ_N/Θ_{NO} .

$$\frac{\Theta_N}{\Theta_{NO}} = \frac{k_6}{4 \cdot k_4} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{16 \cdot k_4 \cdot k_{10}}{k_6^2 \cdot \lambda_{NO} \cdot P_{NO}}} \right]$$

qui conduit à l'équation suivante :

$$\left[\frac{4v_{N_2}}{v_{N_2O}} + 1 \right]^2 = 1 + \frac{16 \cdot k_4 \cdot k_{10}}{k_6^2 \lambda_{NO} P_{NO}}$$

Si l'hypothèse précédente est correcte, $\left[\frac{4v_{N_2}}{v_{N_2O}} + 1 \right]^2 - 1$ doit varier linéairement en fonction de $1/P_{NO}$. Les graphes représentés sur les figures IV.17 et IV.16 vérifient effectivement une relation de proportionnalité dans le cas des catalyseurs Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄ confirmant l'hypothèse proposée par Bell, sur la formation principale de N_2 par la recombinaison de deux atomes N adsorbés. En revanche cette approximation n'est plus valable pour décrire le mode de formation de N_2 sur Pt/Al₂O₃. La valeur positive obtenue pour l'ordonnée à l'origine de la droite, représentée sur la figure IV.18, montre que la

Figure IV.16: Réaction NO + CO sur Pt/Si₃N₄

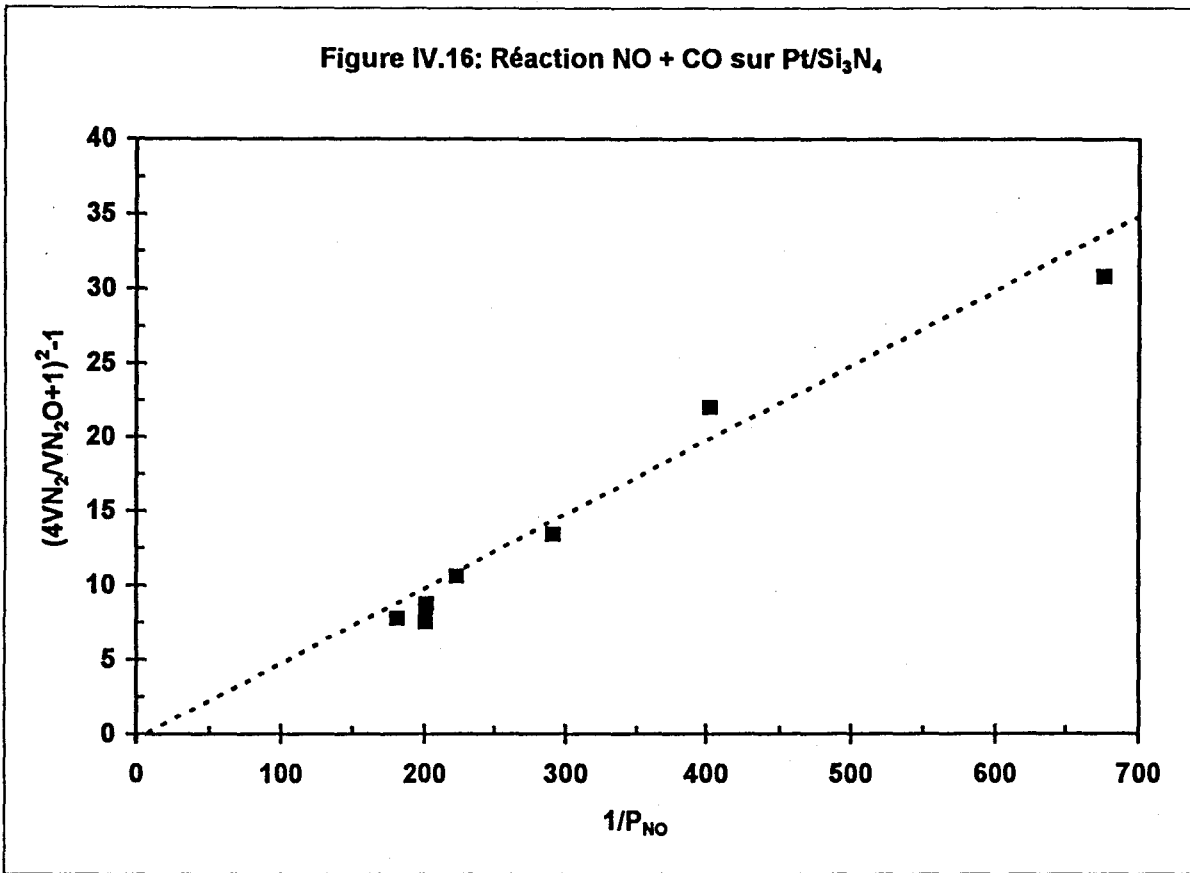


Figure IV.17: Réaction NO + CO sur Pt/Cr₃C₂

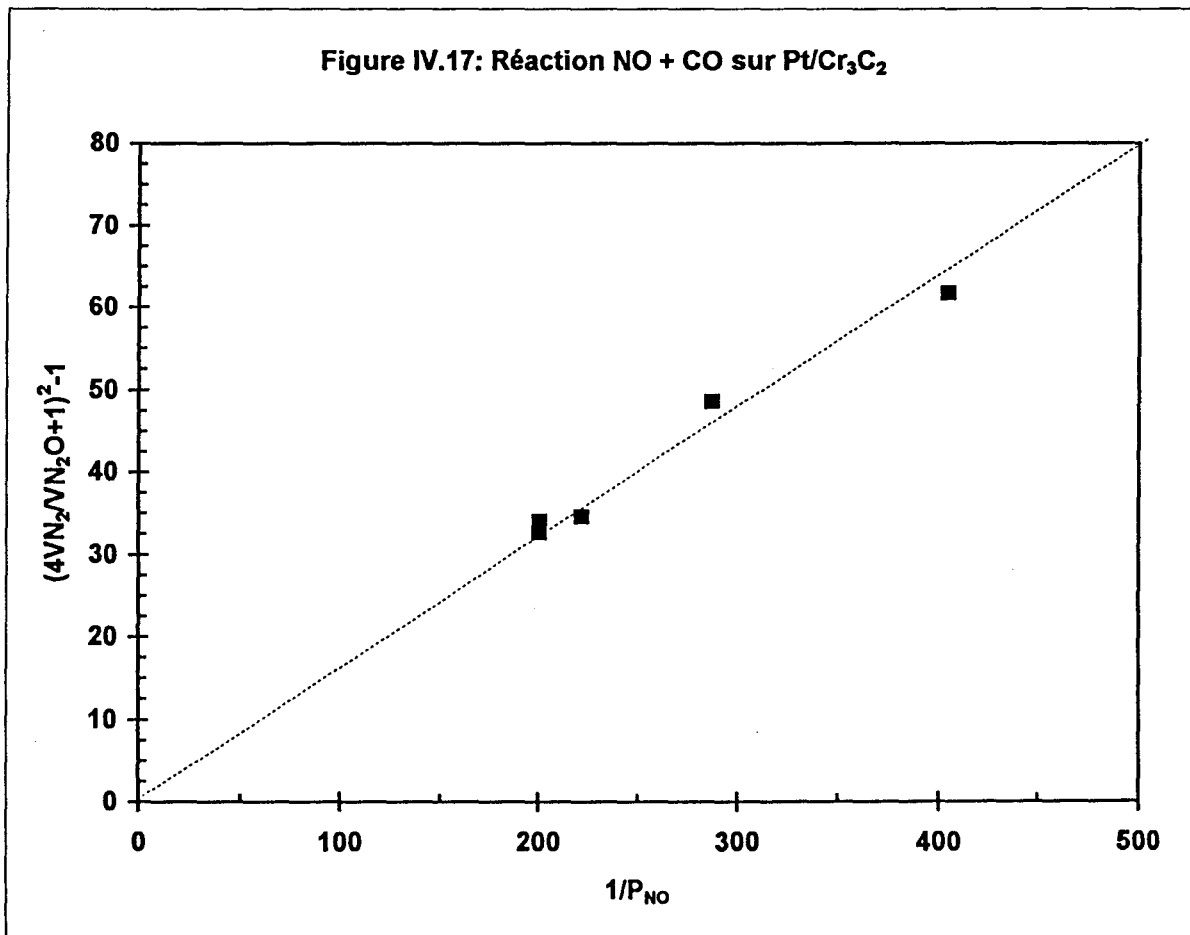
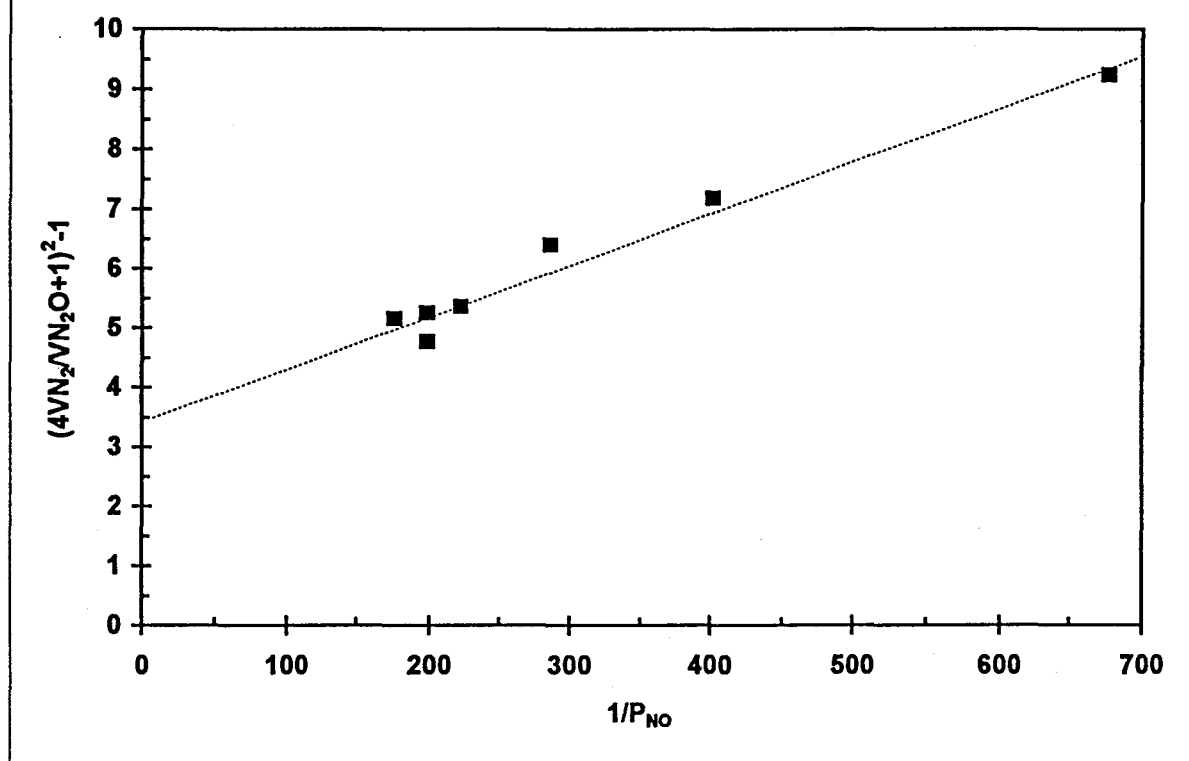


Figure IV.18: Réaction NO + CO sur Pt/Al₂O₃

constante de vitesse de formation de N₂ suivant l'étape (5) n'est plus négligeable. Nous devons donc considérer la contribution du rapport des vitesses k₅/k₆ sur les valeurs du rapport de vitesses v_{N₂}/v_{N₂O}.

$$\frac{4v_{N_2}}{v_{N_2O}} + 1 = \frac{k_5 + k_6}{k_6} \sqrt{1 + \frac{16.k_4.k_{10}}{k_6^2 \lambda_{NO} P_{NO}}} + \frac{3.k_5}{k_6}$$

L'étude des conditions aux limites de cette équation montre que :

$$\lim_{P_{NO} \rightarrow \infty} \left[\frac{4v_{N_2}}{v_{N_2O}} + 1 \right]^2 = \left(1 + \frac{4.k_5}{k_6} \right)^2$$

Si nous considérons la variation de $\left[\frac{4v_{N_2}}{v_{N_2O}} + 1 \right]^2$ en fonction de $\frac{1}{P_{NO}}$, nous pouvons alors estimer l'ordre de grandeur pour $\left(1 + \frac{4.k_5}{k_6} \right)^2$ et $\frac{16.k_4.k_{10}}{k_6^2 (1 + k_5/k_6) \lambda_{NO}}$ à partir de l'ordonnée à l'origine et du coefficient directeur de la droite obtenue (Cf. figure IV.18). Connaissant les valeurs des constantes d'adsorption λ_{NO} et de vitesse de dissociation de NO, k₁₀ nous pouvons estimer les valeurs des rapports k₄/k₆² et k₅/k₆ (Tableau IV.16).

Catalyseur	Coefficient directeur	Ordonnée à l'origine	k ₄ /k ₆ ²	k ₅ /k ₆
Pt/Cr ₃ C ₂	0,155	≅0	1390	≅0
Pt/Si ₃ N ₄	0,048	≅0	91	≅0
Pt/Al ₂ O ₃	0,009	3,51	1,16	0,22

Tableau IV.16 : Comparaison des constantes de vitesses de formation de N₂ (k₄ et k₅) et de N₂O k₆ mesurées sur catalyseurs au platine.

On voit que sur Pt/Cr₃C₂ et Pt/Si₃N₄ la formation de N₂ se fait essentiellement par recombinaison de deux atomes d'azote adsorbé, tandis que sur Pt/Al₂O₃, le processus (5) dans lequel N₂ est formé par la réaction entre N_{ads} et NO_{ads} intervient également.

La relation (20) montre que la sélectivité de la transformation de NO dépend d'un très grand nombre de paramètres, la sélectivité sera meilleure (rapport V_{N_2}/V_{N_2O} élevée) pour :

- des valeurs relatives élevées de k_4 et k_5 par rapport à k_6 ,
- une valeur élevée de k_{10} , la constante de vitesse de dissociation de NO adsorbé moléculairement,
- et des valeurs faibles de λ_{NO} et P_{NO} .

On voit que, en dépit d'une valeur λ_{NO} croissant dans le sens $Pt/Al_2O_3 < Pt/Si_3N_4 < Pt/Cr_3C_2$, l'ordre des sélectivités (V_{N_2}/V_{N_2O} , Cf. tableau IV.11) est inverse et ceci grâce à une très grande augmentation du rapport k_4/k_6^2 , qui est vraisemblablement reliée à un accroissement du rapport k_4/k_6 , c'est-à-dire à une augmentation de la constante de vitesse de recombinaison de deux atomes N_{ads} par rapport à celle de la réaction $N_{ads}+NO_{ads}$.

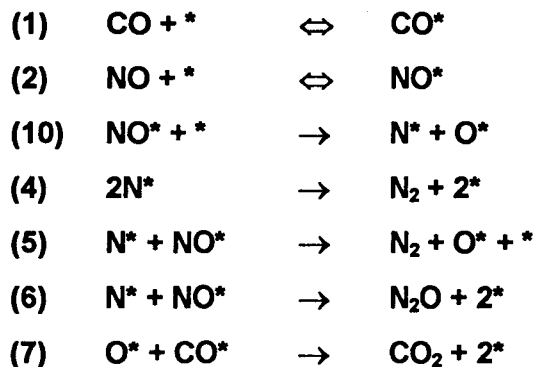
Il est difficile de discuter de l'évolution de la constante de vitesse k_{10} de dissociation de NO puisque les valeurs reportées dans le tableau IV.14 sont proportionnelles aux nombres d'atomes de Pt en surface par g de catalyseur, grandeur qui n'est pas connue. Il est possible que étant donné les faibles dispersion du platine sur Si_3N_4 et surtout sur Cr_3C_2 (dûes sans doute aux faibles aires spécifiques de ces supports), l'ordre réel, (celui des constantes de vitesse intrinsèque ou de rotation, que l'on peut appeler $k_{s\ 10}$), soit inversé. Dans ce cas, lorsque λ_{NO} augmente (Al_2O_3 , Si_3N_4 , Cr_3C_2) $k_{s\ 10}$ augmenterait, ce qui montrerait l'existence d'une relation entre la dissociation de NO et la force de son adsorption. Cette relation serait logique, puisqu'une augmentation de λ_{NO} est vraisemblablement reliée à une valeur de ΔH d'adsorption de NO plus négative, donc à une force de liaison entre N (puisque NO est adsorbé par l'atome d'azote) et le métal plus grande. L'augmentation de la force de liaison N-métal entraînerait logiquement un affaiblissement de la liaison N-O et donc une plus grande facilité pour la dissociation de NO. Par ailleurs, on peut citer les travaux de Lambert et Comrie [36] qui dans une étude sur la coadsorption de NO et CO à 27°C sur deux monocristaux de platine (111) et (110) de platine, ont montré que l'arrangement des atomes de platine propices à la dissociation de NO est optimal sur les plans (111) où la coordinence des atomes de Pt est plus grande. Par conséquent sur les plus grosses particules de platine pour lesquelles la proportion d'atomes de platine de coordinence élevée serait plus grande, la dissociation de NO serait favorisée.

Cependant cette discussion est purement spéculative puisque l'augmentation de k_{10} n'est pas prouvée, elle est simplement possible.

Pour en revenir à l'augmentation relative de k_4 (recombinaison de deux N_{ads}) par rapport à k_6 (réaction entre N_{ads} et NO_{ads}) en allant de Pt/Al₂O₃ à Pt/Si₃N₄ et à Pt/Cr₃C₂, il est difficile de dire si ce phénomène est lié à cet effet de taille de particule ou à un effet électronique du support sur le platine.

IV.4 CONCLUSION

Notre objectif était dans un premier temps de sélectionner un mécanisme de la réaction de transformation de NO et CO sur des catalyseurs à base de platine. Trois catalyseurs ont été étudiés, Pt supporté sur alumine, sur carbure de chrome et sur carbure de silicium, ainsi que quatre mécanismes. A partir de l'étude cinétique de la réaction CO+NO, menée à 300°C, nous avons sélectionné le mécanisme suivant.



Mécanisme des réactions de transformation de NO et CO sur des catalyseurs à base de platine.

La loi de vitesse associée à ce mécanisme peut être exprimée par la relation suivante:

$$v_1 = \frac{k_{10} \cdot \lambda_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}}}{(1 + \lambda_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}})^2}$$

Cette loi de vitesse est fondée sur les hypothèses suivantes :

- les adsorptions compétitives des réactifs NO et CO sont rapides à l'équilibre,

- l'étape lente de la réaction est la dissociation de NO sur le métal.

Les constantes de vitesse de dissociation de NO, k_{10} , et d'équilibre d'adsorption de CO (λ_{CO}) et NO (λ_{NO}) ont été déterminées à partir de méthodes graphique et statistique. L'analyse de ces différents paramètres cinétiques, obtenus à partir de ces deux méthodes, permet d'expliquer les différences de réactivité du platine dispersé sur les supports Al_2O_3 , Si_3N_4 et Cr_3C_2 .

On a observé que le changement de support entraîne de fortes variations dans les propriétés d'adsorption du platine vis-à-vis de CO et NO. L'adsorption de CO est nettement plus faible sur Pt/ Si_3N_4 que sur Pt/ Al_2O_3 et surtout sur Pt/ Cr_3C_2 . Par contre l'adsorption de NO est très faible sur Pt/ Al_2O_3 ce qui est défavorable à une bonne activité dans la réaction CO+NO. C'est sans doute ce phénomène qui est à l'origine des faibles performances du catalyseur Pt/ Al_2O_3 dans la réduction de NO. Par contre l'adsorption de NO augmente si on dépose le platine sur Si_3N_4 et encore plus sur Cr_3C_2 . La faible valeur de λ_{CO} obtenue sur Pt/ Si_3N_4 , liée à une valeur de $\lambda_{NO} \cdot \lambda_{CO}$ plus élevée que sur les autres catalyseurs, montre que c'est ce catalyseur qui présente les propriétés d'adsorption optimales parmi les trois catalyseurs au platine testés ici. Malheureusement, sa faible dispersion, entraîne une trop faible valeur pour la constante de vitesse de dissociation de NO adsorbé moléculairement. L'emploi de support de plus grande aire spécifique devrait pallier à cet inconvénient.

Le changement de support a également un effet important sur la sélectivité de transformation de NO. Le support le plus favorable, dans ce cas étant nettement le carbure de chrome, viennent ensuite dans l'ordre, le nitrure de silicium et l'alumine. Cette meilleure sélectivité semble essentiellement liée à une réaction de recombinaison de deux atomes d'azote adsorbé très favorisée par rapport à celle entre un atome d'azote adsorbé et une molécule de NO adsorbée. Il est possible que cette meilleure sélectivité soit également due à une plus grande facilité de la dissociation de NO adsorbé.

CHAPITRE V

REACTION CO + NO



**CATALYSEURS A BASE DE
PLATINE ET RHODIUM**

Chapitre V : CATALYSEURS A BASE DE PLATINE ET RHODIUM

La précédente partie a permis de mieux appréhender les effets de différents supports sur l'activité catalytique d'un catalyseur à base de platine. Cependant, dans le traitement des gaz d'échappement automobile, des catalyseurs associant plusieurs métaux tels que le platine, le palladium ou encore le rhodium sont utilisés en raison des meilleurs résultats en dépollution que permettent leurs actions en synergie.

L'étude d'un catalyseur bimétallique utilisé dans la réduction de NO par CO nous est apparue importante. Notre choix s'est porté sur un catalyseur de type PtRh/Al₂O₃ dont l'emploi est usuel. En effet, le platine et le rhodium présentent des réactivités spécifiques qui les rendent complémentaires. Le platine possède une bonne activité en oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures, en revanche il est moins efficace que le rhodium dans la réduction du monoxyde d'azote de par l'important effet inhibiteur qu'il subit par CO. Le rhodium, par contre, est peu sensible à cet effet et est bien connu pour sa capacité à dissocier NO à température ambiante.

Dans un premier temps, notre intérêt se portera sur l'étude de ce catalyseur de la même manière que celle qui a été réalisée sur Pt/Al₂O₃ en déterminant notamment les diverses constantes cinétiques de la réaction CO + NO.

Dans une deuxième partie, cette étude se focalisera sur les effets d'un traitement de frittage ainsi que ceux d'une désactivation sur les performances d'un catalyseur PtRh/Al₂O₃.

Ce catalyseur PtRh/Al₂O₃ nous a été fourni par l'*Institut Français du Pétrole*. Ses caractéristiques essentielles sont reportées dans le tableau III.1 (cf chapitre caractérisation physico-chimique des catalyseurs)

V.1 CATALYSEUR PtRh/I (PtRh/Al₂O₃ neuf)

Cette étude cinétique de la réaction CO + NO sur ce catalyseur PtRh/I sera menée de façon similaire à celle qui a été réalisée dans le précédent chapitre sur les catalyseurs monométalliques.

Il apparaît d'abord nécessaire de vérifier si le mécanisme proposé dans le cas de platine supporté reste valable pour un catalyseur bimétallique.

Par ailleurs, il est possible d'envisager deux hypothèses, soit il peut exister une adsorption compétitive de CO et NO sur les mêmes sites réactionnels, soit on peut se trouver face à une adsorption de type non compétitive, CO allant sur le platine tandis que NO s'adsorberait sur le rhodium. Ces deux cas conduisent à des expressions de vitesse différentes.

Par ailleurs un essai de détermination des constantes cinétiques d'une loi plus complexe sera effectué en employant une méthode informatique.

V.1.1 DETERMINATION D'UNE LOI CINETIQUE FORMELLE

Afin de définir les énergies d'activation des différentes transformations se déroulant lors de la réaction d'oxydation de CO par NO et de déterminer les ordres partiels en NO et CO de façon à répondre à une loi de vitesse de la forme:

$$V = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] P_{\text{CO}}^\alpha P_{\text{NO}}^\beta$$

il a été étudié l'effet de la variation de l'un des paramètres expérimentaux (température, pression partielle de réactif) sur la vitesse de cette réaction.

V.1.1.1 Effet de la température

L'étude de l'effet de la température sur la réaction de réduction de NO par CO a été conduite dans un domaine de température compris entre 260°C et 300°C sur une prise d'essai de 0,2 g de catalyseur dilué dans 0,8 g d'alumine.

Les évolutions des taux de conversion globaux en CO (T_{CO}) et NO (T_{NO}) sont représentées figure V.1. Comme on l'avait déjà observé sur Pt/Al₂O₃, on peut remarquer l'existence d'un temps de mise en régime du catalyseur d'environ 200 minutes. Ensuite ces taux se stabilisent autour de 5% de conversion à 270°C, le catalyseur travaillant alors en régime stationnaire. Chaque changement de palier correspond à un changement de température. On peut noter que pour les températures les plus basses on observe une stabilité de conversion quasi-immédiate, tandis qu'aux températures les plus élevées, le temps de mise en régime dure presque 3 heures.

Après 24 heures de travail, l'échantillon de catalyseur est ramené à la température initiale, ce qui permet de constater une légère désactivation au cours du temps, le taux de conversion final ne représentant plus que 80% la valeur initiale.

Sur la figure V.2, sont reportées les évolutions des taux de conversion de NO en N₂ et N₂O (T_{N_2} et T_{N_2O} respectivement) en fonction du temps pour les différentes températures.

On peut de nouveau observer une augmentation de ces taux avec une augmentation de la température. Il apparaît également que T_{N_2O} est toujours supérieur à T_{N_2} . Par ailleurs, les observations relevées sur la figure V.1 tels que le temps de mise en régime ou la désactivation au cours du temps sont encore observables.

Les vitesses de disparition de NO et CO et de formation de N₂ et N₂O, calculées à partir des taux de conversion extrapolés à temps nul, selon la méthode décrite dans la partie expérimentale, sont reportées dans le tableau V.1. On peut noter que la sélectivité en N₂O paraît insensible aux variations de température, celle-ci reste en effet remarquablement stable contrairement à ce qui a été relevé dans le cas d'un platine seul sur alumine.

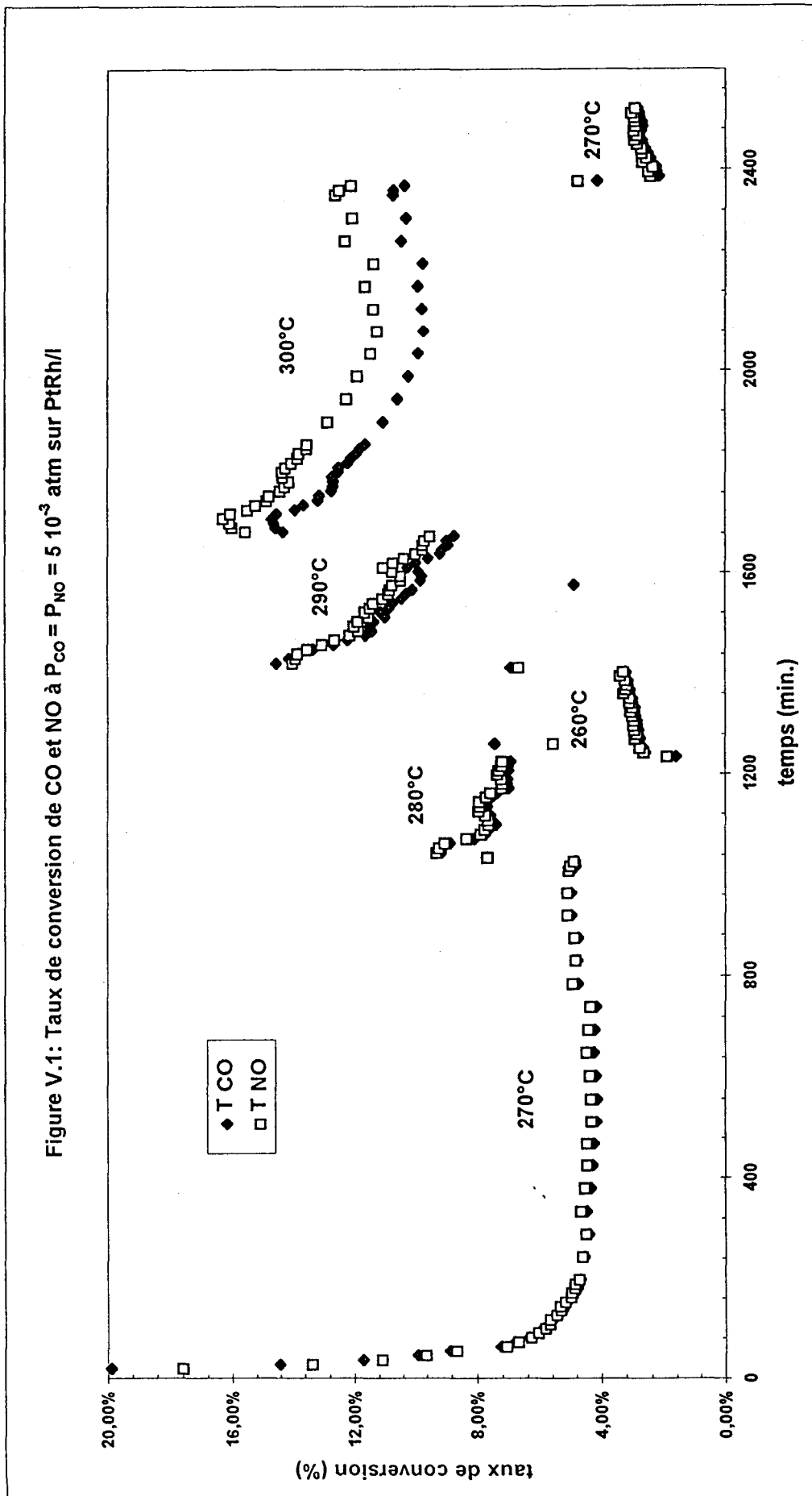
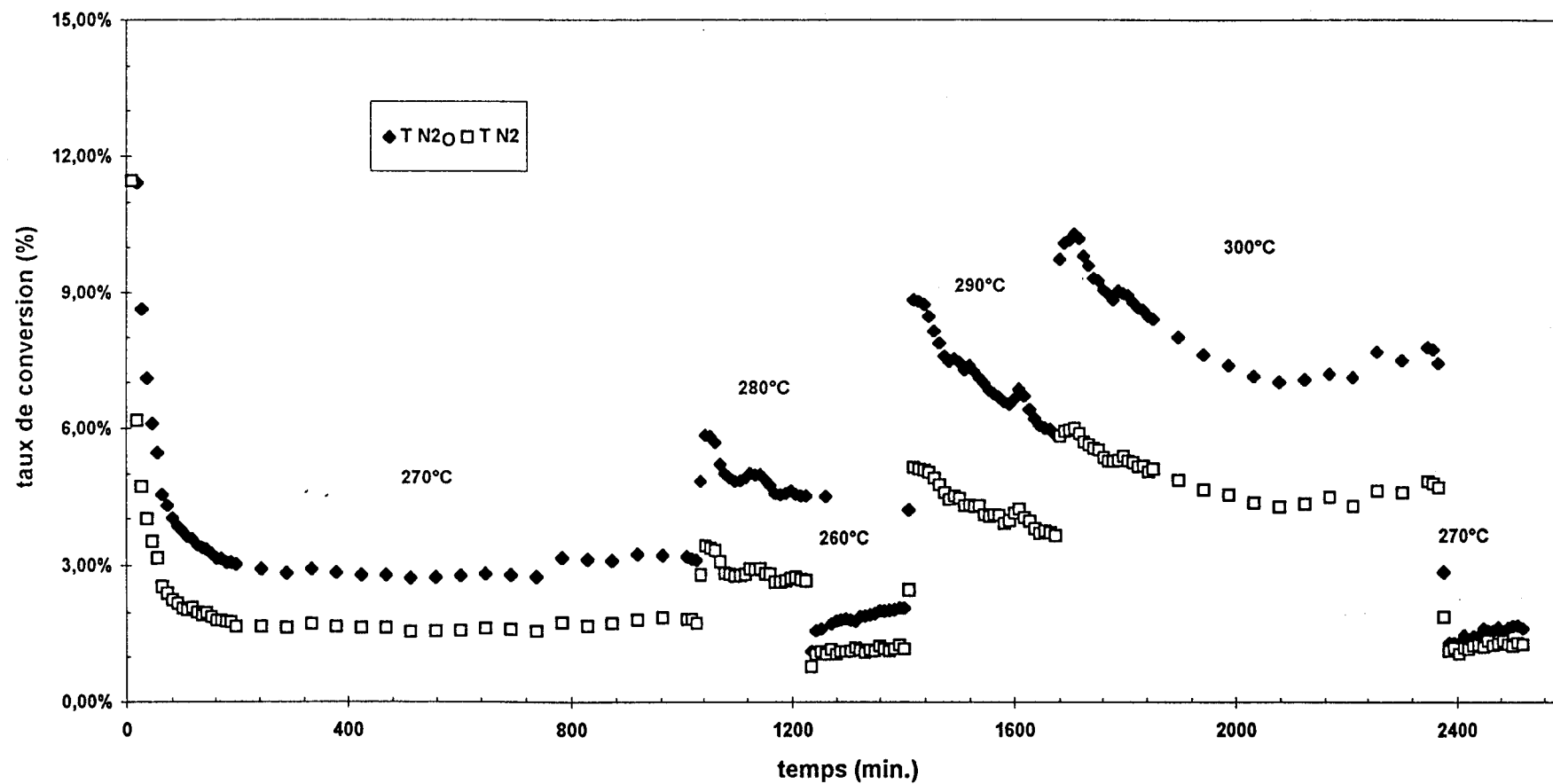


Figure V.2: Taux de conversion de N_2O et N_2 à $P_{CO} = P_{NO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/I



température °C	V _{CO} x10 ⁴ mol/h.g	V _{NO} x10 ⁴ mol/h.g	V _{N₂O} x10 ⁴ mol/h.g	V _{N₂} x10 ⁴ mol/h.g	V _{CO} x10 ⁴ mol/h.g	Sélectivité en N ₂ O (%)	T _{CO} (%)	T _{NO} (%)
270	5.4	5.8	5.11	3.0	3.6	63	5.2	5.0
280	11.3	11.0	11.0	5.4	6.8	63	10.9	9.5
260	4.2	4.5	3.9	2.2	2.8	62	4.0	3.9
291	16.0	17.0	15.0	8.9	10.6	63	15.5	14.8
300	25.0	28.0	26.0	25.0	17.2	62	24.4	24.0

tableau V.1 : Effet de la température sur les vitesses de transformation de NO et CO et de formation de N₂ et N₂O sur PtRh/I

Les variations des vitesses de réactions en fonction de la température permettent d'estimer l'énergie apparente d'activation des différents processus réactionnels. Ainsi, lorsque l'on trace les droites d'Arrhenius (cf. figures V.3 à V.6) correspondant à la formation de N₂ et N₂O et à la disparition de CO et NO, on trouve les valeurs reportées dans le tableau V.2. De nouveau, les ordres de grandeurs observés montrent que les phénomènes de transport de matière ne sont pas prépondérants dans ces processus. Remarquons encore que les ordres de grandeur de ces énergies d'activation sont comparables.

processus	CO	NO	N ₂ O	N ₂
E _a (kcal. mol ⁻¹)	28,5	28,9	29,5	29,3

Tableau V.2: Energies d'activation

V.1.1.2 Effet de la pression partielle des réactifs

L'étude des effets de la pression partielle de CO et NO a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes:

Vitesse Volumique Horaire (VVH): 25000 h⁻¹ température 300°C

Variation de la pression de NO dans une gamme de pression comprise entre 1,5 10³ et 5,6 10³ atm. tandis que P_{CO} reste constante à 5 .10³ atm.

Figure V.3: $\ln(V_{CO})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/I

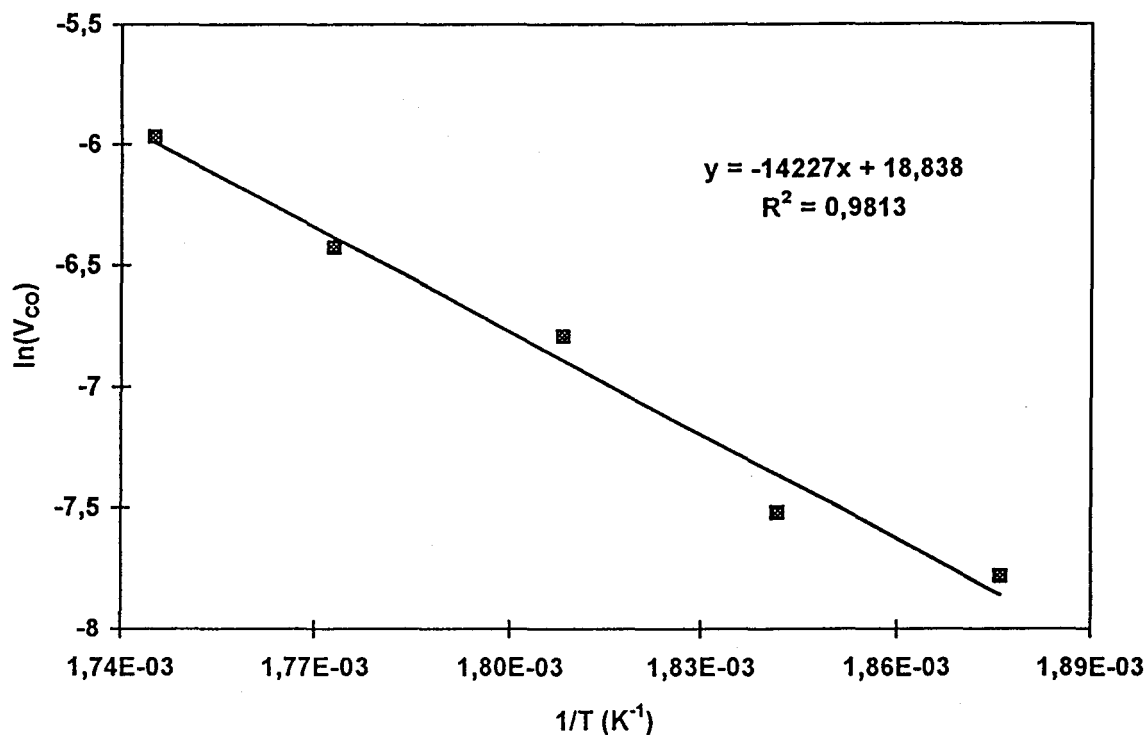


Figure V.4: $\ln(V_{NO})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/I

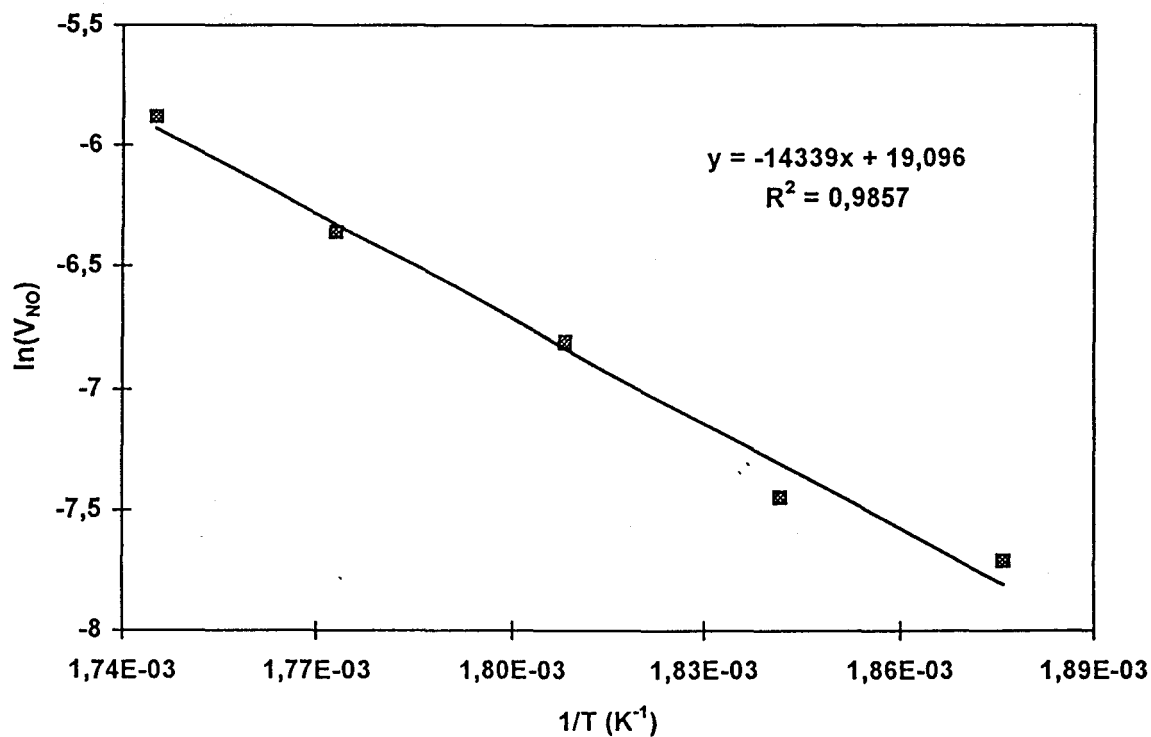


Figure V.5: $\ln(V_{N_2O})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/I

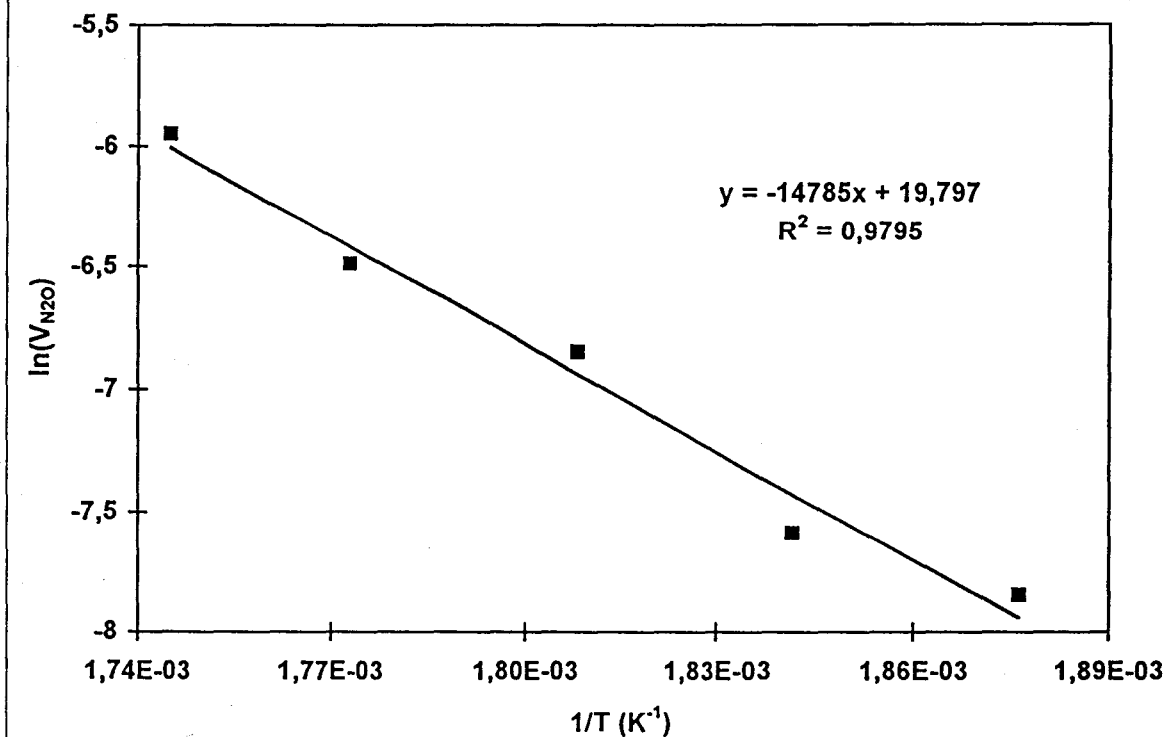
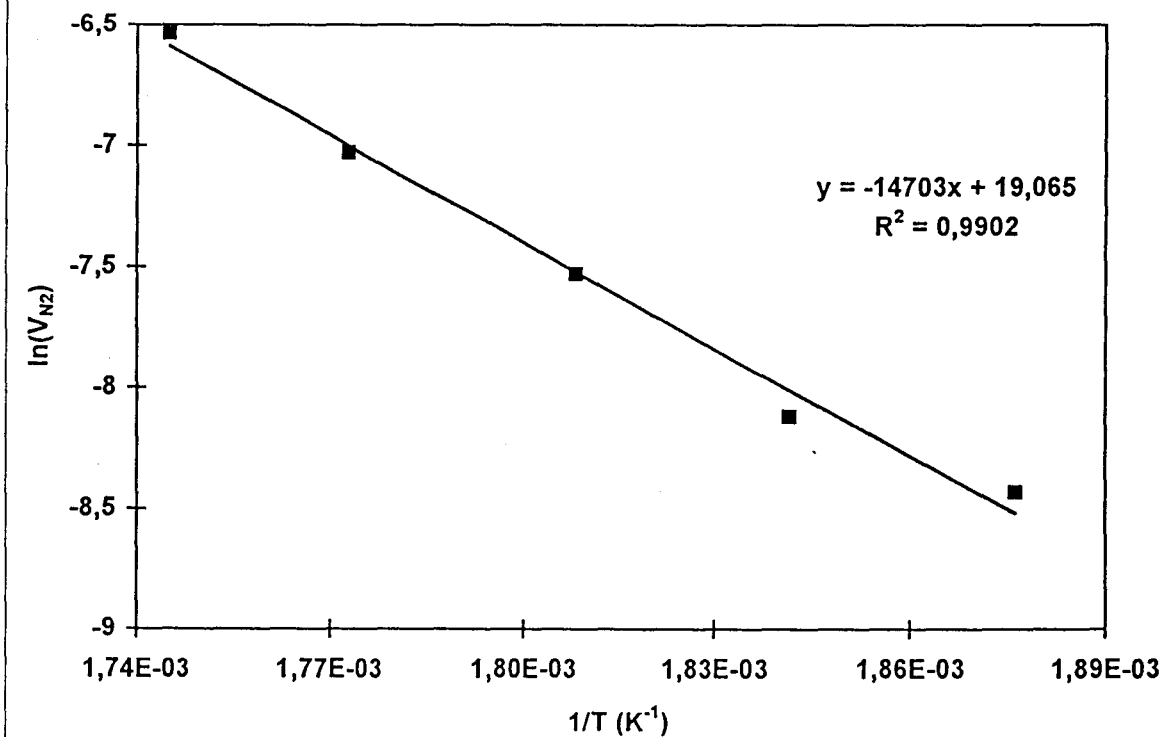


Figure V.6: $\ln(V_{N_2})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/I



Variation (à la suite de l'étude de P_{NO}) de la pression de CO dans un domaine de pression s'étendant de $3 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-3} atm alors que P_{NO} est fixée à $5 \cdot 10^{-3}$ atm.

De telles conditions opératoires font que ces travaux sont menés dans des milieux réducteurs ou proches de la stoechiométrie.

La figure V.7 représente les taux de transformation globaux de CO et NO au cours de la réaction de réduction de NO par CO, pour différentes pressions partielles de NO tandis que la figure V.8 montre l'évolution du taux de transformation de CO résultant de la seule réaction d'oxydation de CO par NO (T_{1CO}) en fonction du temps et celle du taux de transformation de CO due à une réaction supplémentaire d'oxydation de CO (T'_{CO}).

Sur ces figures, une légère désactivation est encore observable. Le temps de mise en régime est assez court, à l'exception du palier initial qui a nécessité 3 heures avant d'atteindre un régime stationnaire. La figure V.8 montre essentiellement que la réaction supplémentaire remarquée par C. Dathy [34] n'intervient que peu lors de la conversion de CO, T'_{CO} étant relativement proche de zéro sauf en ce qui concerne le premier palier.

Les variations des taux de conversion globaux de CO et NO selon diverses pressions partielles de CO sont représentées figure V.9. Une fois encore, il est possible de constater qu'une modification d'un paramètre cinétique conduit à la création d'un nouveau palier, présentant un certain temps de mise en régime du catalyseur. Par ailleurs une légère désactivation du catalyseur au cours du temps est toujours observable, lorsque l'on compare les paliers de conversion réalisés dans des conditions expérimentales similaires.

La figure V.10 représente le taux de conversion de CO résultant de son oxydation par NO T_{1CO} ainsi que celui provenant de l'oxydation supplémentaire de CO, T'_{CO} . On constate que T'_{CO} reste faible, de l'ordre de 2%, par rapport à T_{1CO} excepté lorsque le milieu réactionnel devient oxydant, alors on remarque que ces deux taux deviennent comparables en étant proches de 10%.

A partir des valeurs de vitesse de réduction de NO par CO (V_1), prises à P_{CO} variable et P_{NO} variable, reportées dans le tableau V.3, il est possible de déduire les valeurs des ordres partiels en CO et NO qui sont respectivement égales à -0,38 et +0,40 (cf. figure V.11 et V.12). L'expression de la vitesse V_1 est donc, dans le cas de PtRh/I:

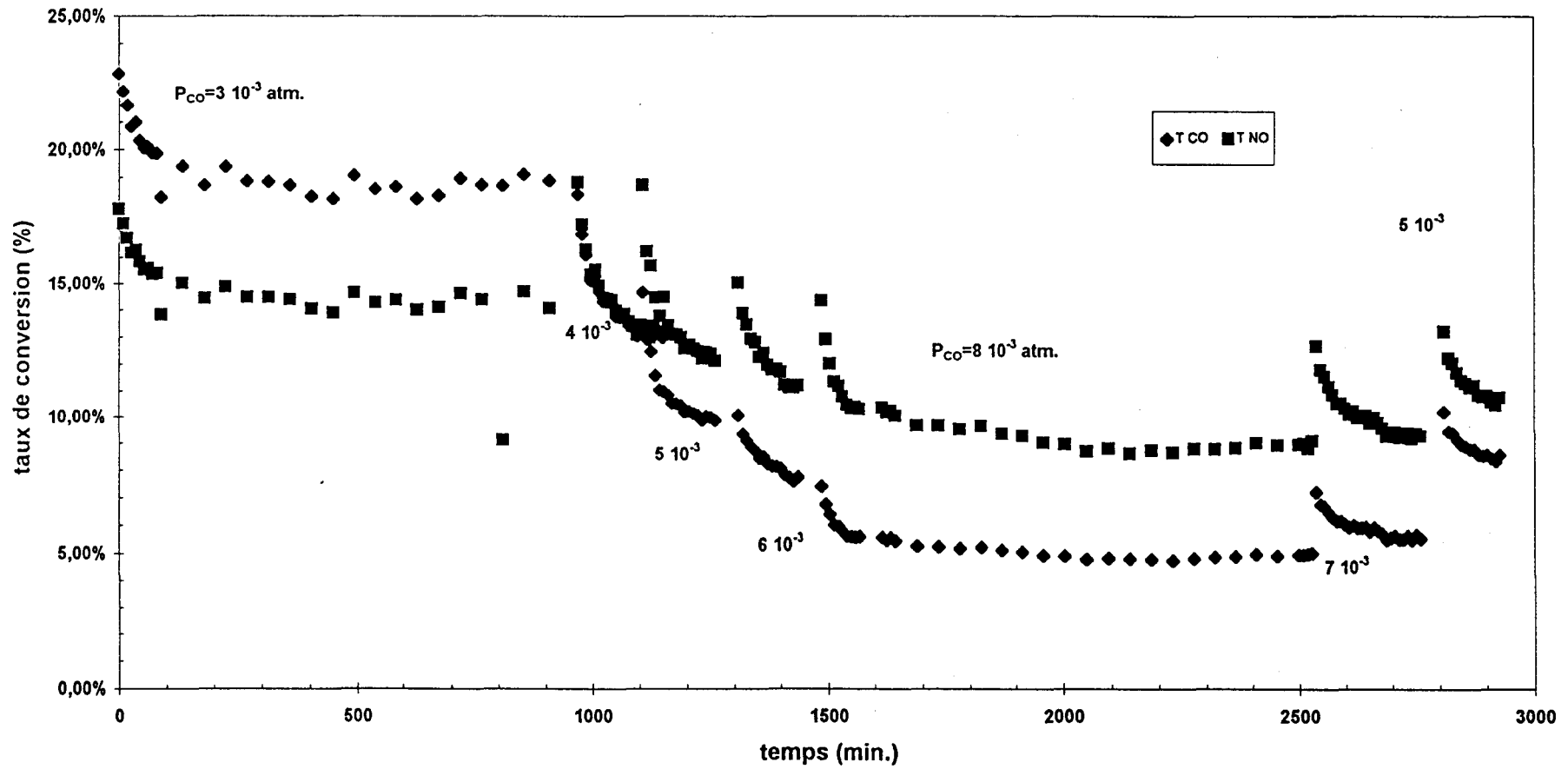
Figure V.7: Taux de conversion de CO et NO à $P_{NO}=5 \cdot 10^{-3}$ atm. à 300°C sur PtRh/I

Figure V.8: T_{1CO} et T'_{CO} à $P_{NO}=5 \cdot 10^{-3}$ atm. à $300^{\circ}C$ sur PtRh/I

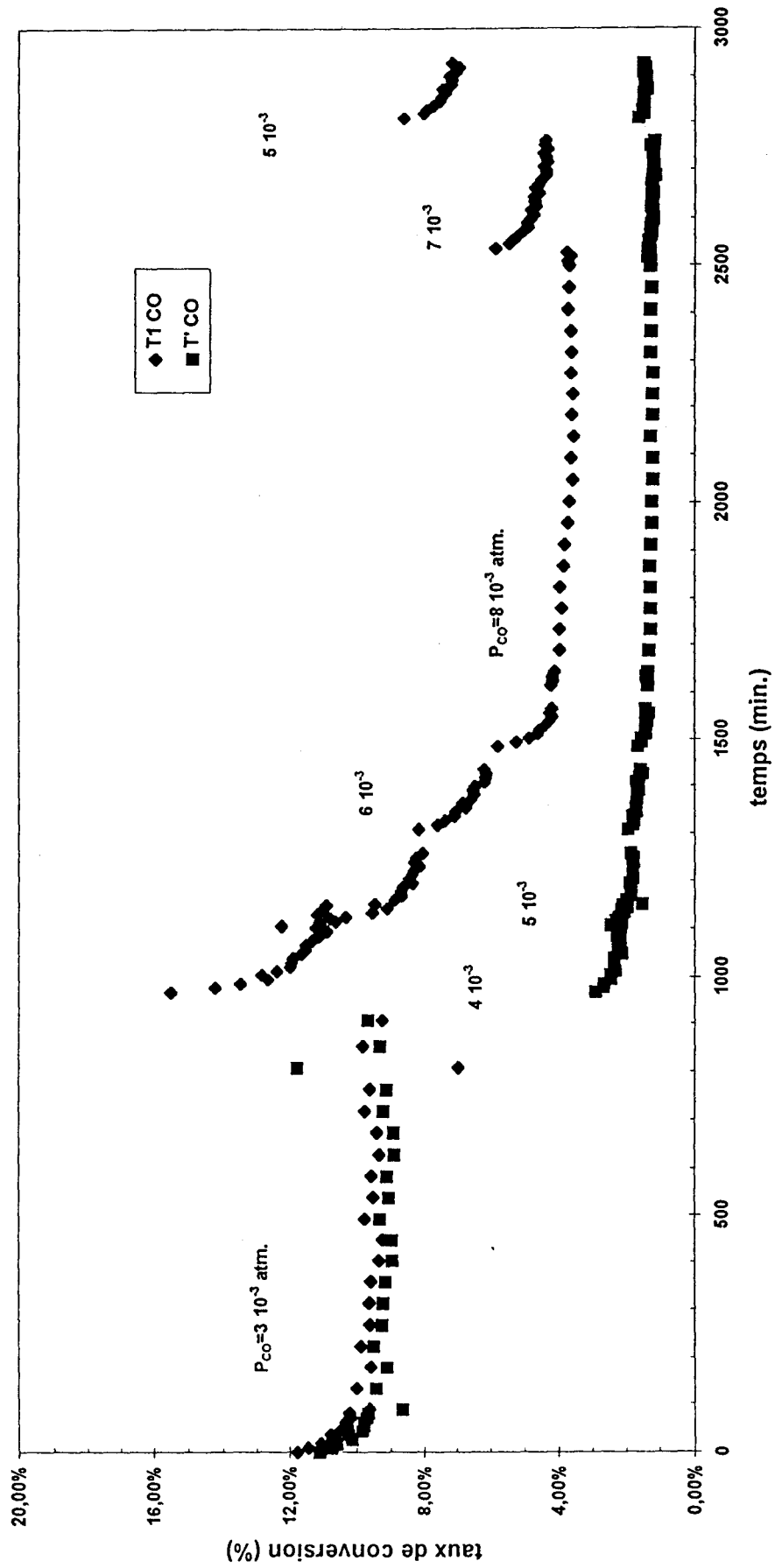


Figure V.9: Taux de conversion de CO et NO à $P_{CO}=5 \cdot 10^{-3}$ atm. à 300°C sur PtRh/I

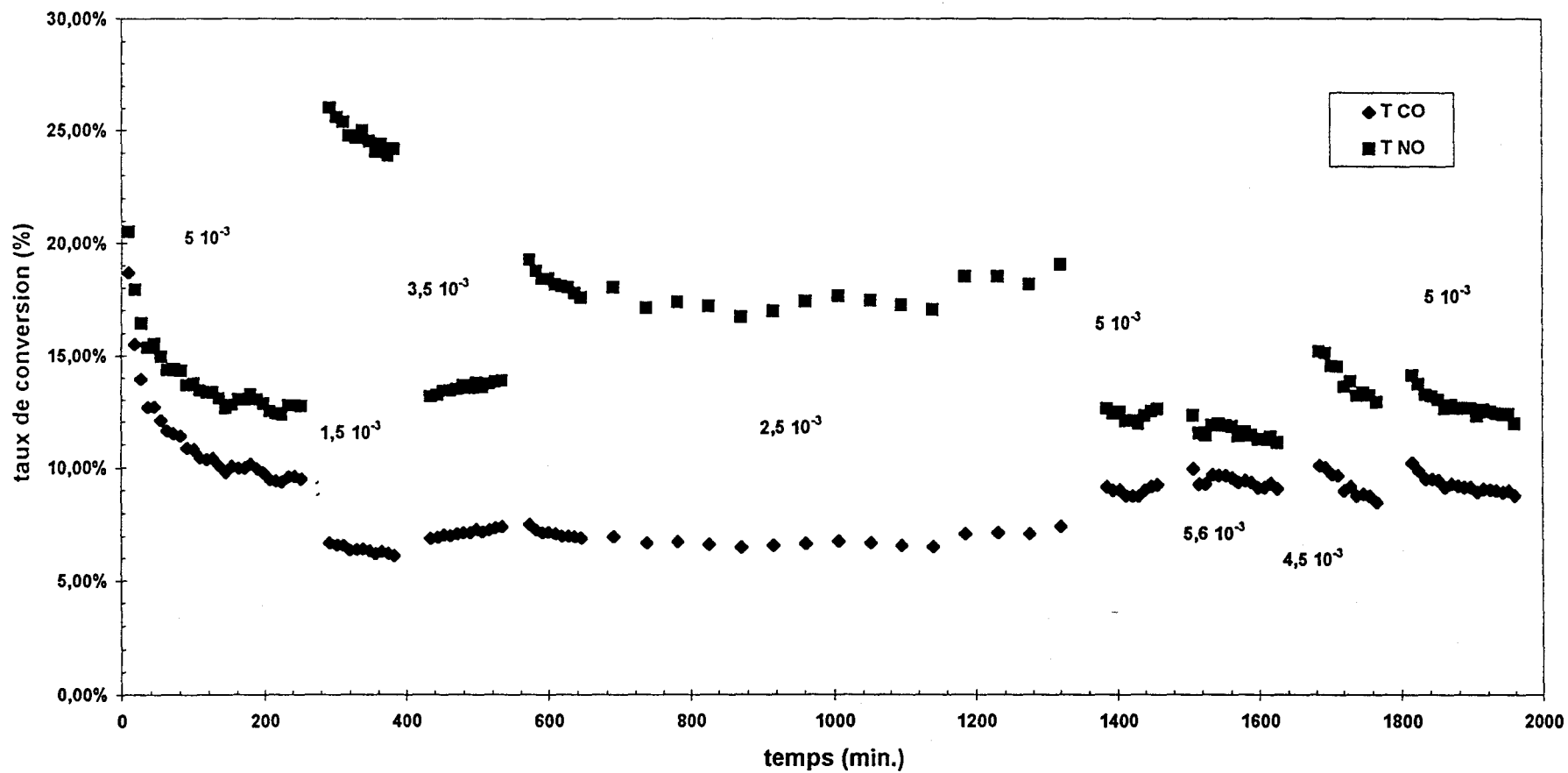


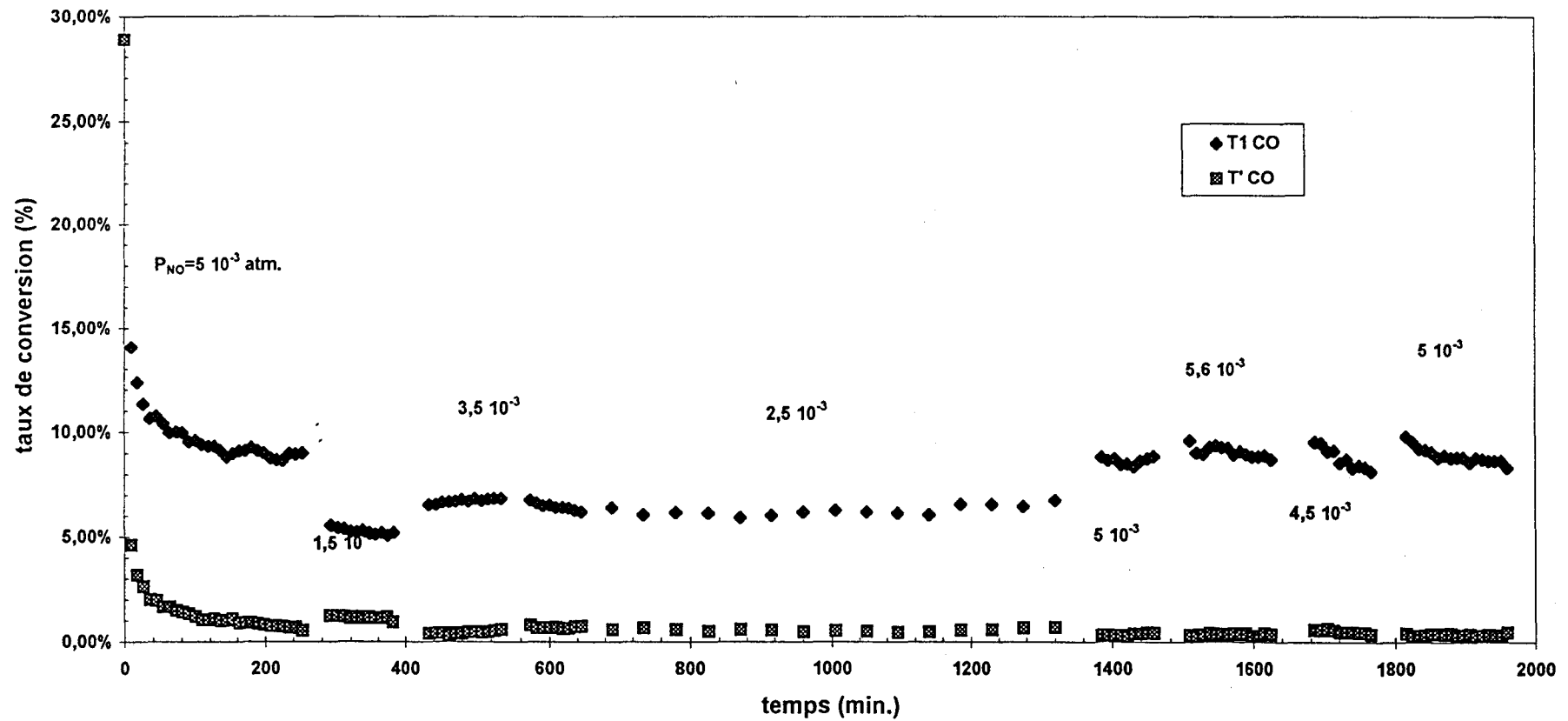
Figure V.10: T_{1CO} et T_{CO} à $P_{CO}=5 \cdot 10^{-3}$ atm. à 300°C sur PtRh/I

Figure V.11: $\ln(V_{1CO})$ en fonction de $\ln(P_{CO})$ sur PtRh/I

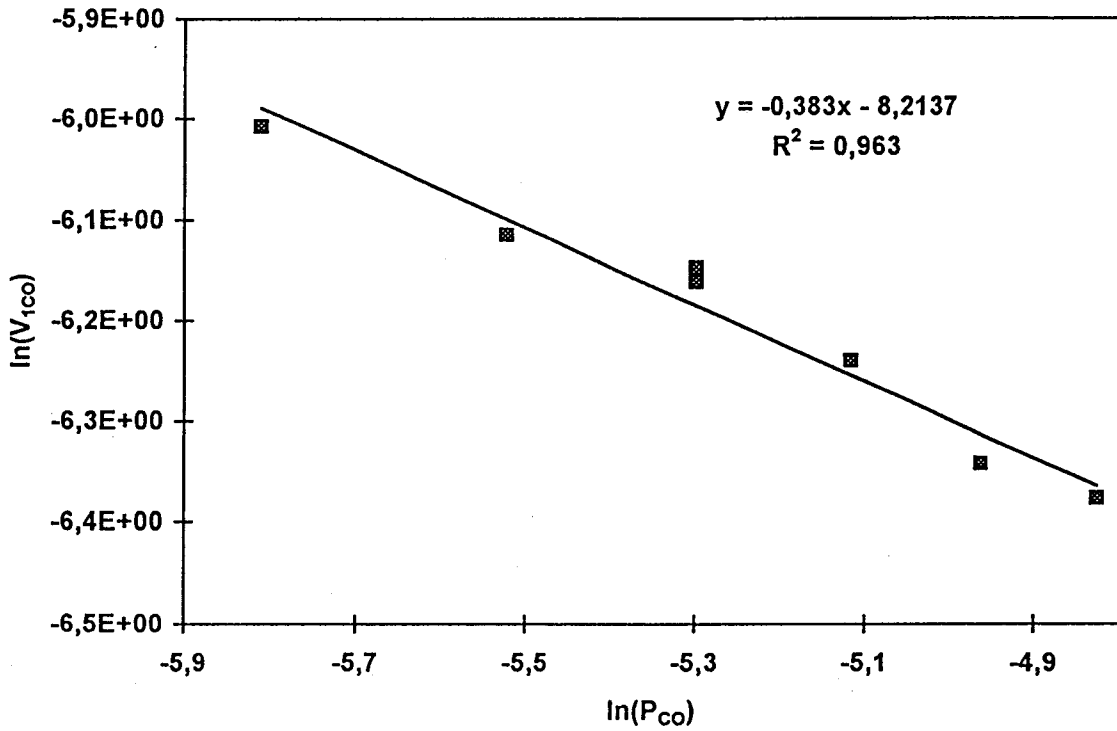
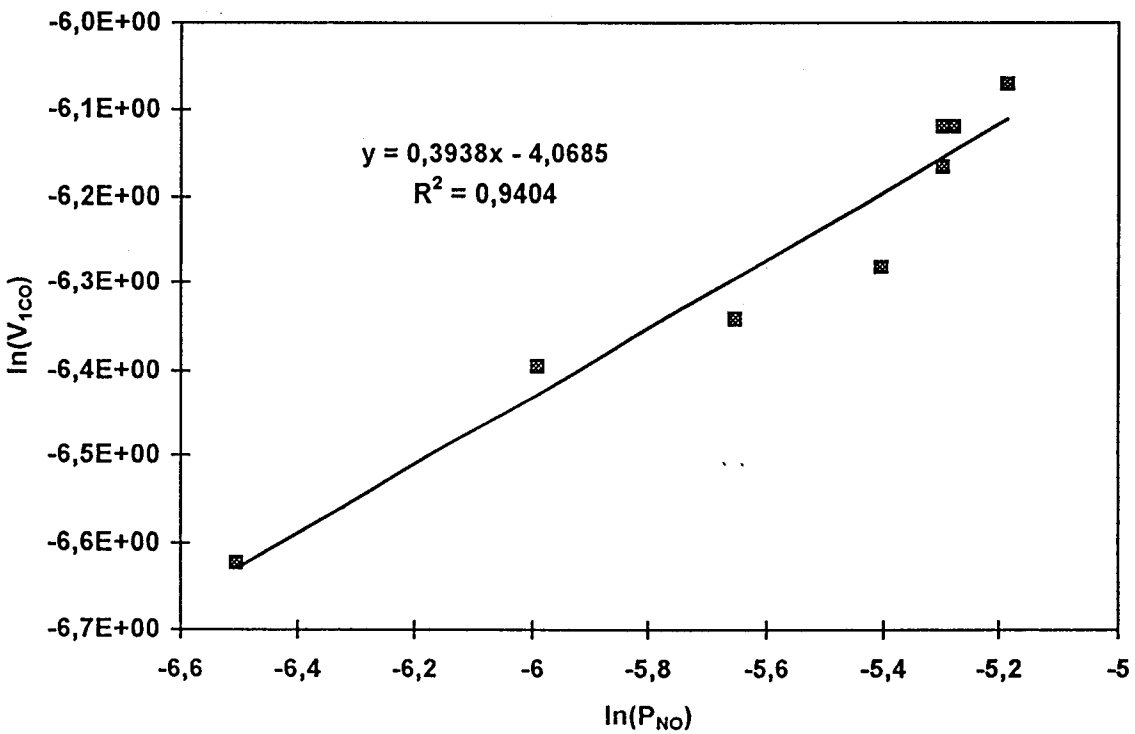


Figure V.12: $\ln(V_{1CO})$ en fonction de $\ln(P_{NO})$ sur PtRh/I



$$V_1 = k P_{CO}^{-0,38} P_{NO}^{0,40}$$

On peut relever que le fort effet inhibiteur du monoxyde de carbone qui avait été observé sur Pt/Al₂O₃ devient beaucoup plus faible dans le cas de PtRh/I. Ceci est à mettre en rapport avec une plus faible force d'adsorption de CO. De même, l'ordre apparent en NO est relativement faible, ce qui semble indiquer une forte adsorption de NO sur PtRh/I.

pression de CO atm	pression de NO atm	V _{CO} × 10 ³ mol/h.g	V _{NO} × 10 ³ mol/h.g	V _{N₂O} × 10 ³ mol/h.g	V _{N₂} × 10 ³ mol/h.g	V _{1CO} × 10 ³ mol/h.g	sélectivité en N ₂ O (%)	T _{CO} (%)	T _{NO} (%)
0,005	0,005	2,29	2,83	1,71	1,12	2,10	60,42	11,18	13,81
-	0,0015	1,63	1,75	1,03	0,72	1,33	58,86	7,95	28,47
-	0,0035	1,78	2,38	1,39	0,99	1,76	58,40	8,69	16,59
-	0,0025	1,69	2,92	1,70	1,22	1,67	58,22	8,25	28,50
-	0,0056	2,50	2,93	1,75	1,18	2,33	59,73	12,20	12,77
-	0,0045	2,92	2,53	1,52	1,01	1,94	60,08	14,25	13,72
0,005	0,005	2,29	2,83	1,90	0,93	2,20	67,14	11,18	13,81
0,003	-	2,62	3,35	2,25	1,11	2,46	66,96	21,31	16,35
0,004	-	2,47	3,13	2,09	1,03	2,21	66,99	15,07	15,27
0,006	-	2,22	2,58	1,76	0,83	1,95	67,95	9,03	12,59
0,008	-	1,92	2,06	1,42	0,64	1,70	68,93	5,86	10,05
0,007	-	2,02	2,17	1,50	0,67	1,76	69,12	7,04	10,59

tableau V.3: Effets des pressions partielles de réactifs sur les vitesses de transformation de CO et NO et de formation de N₂O et N₂

Comme cela a été relevé dans le cas de l'étude en fonction de la température, on peut relever que la sélectivité en N₂O est insensible aux changements de pressions partielles en réactifs, contrairement à ce qui est noté sur platine sur alumine. On peut constater que cette sélectivité est d'ailleurs sensiblement plus faible, l'ajout de rhodium semblant diminuer la formation de N₂O.

V.1.2 DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES

Pour ces catalyseurs contenant à la fois des atomes de Pt et de Rh, nous envisagerons deux hypothèses différentes fondées sur des résultats de la littérature.

Dans un premier temps, nous n'avons pas fait de distinction entre les deux métaux à la surface du catalyseur et admis que leur comportement vis-à-vis de la réaction CO + NO était identique. Cette hypothèse est suggérée par un récent travail d'une équipe de la *General Motors* [43] qui a comparé le comportement des faces Rh(111) et d'un alliage Pt₁₀Rh₉₀(111) dans la réaction CO + NO et a montré que la vitesse de rotation par atome de rhodium de surface pour les faces Pt₁₀Rh₉₀(111) est virtuellement la même que celle de la face Rh(111) avec les mêmes énergies d'activation, ordres de réaction, mêmes produits et mêmes sélectivités. Les auteurs ont mentionné que ce comportement amène à penser que l'effet primaire du platine est de diluer les atomes de Rh en surface, mais ils ont également fait remarquer qu'il pouvait être dû à une modification électronique de tous les atomes de surface. La composition de surface restait inchangée quelles que soient les conditions de réaction où CO et NO seraient en compétition d'adsorption sur les mêmes sites.

Par ailleurs, il faut mentionner les travaux de Van Slooten et Niewenhuys [18], qui par une étude infrarouge de CO et NO adsorbés sur Pt/SiO₂, Rh/SiO₂, Pt_{0,5}Rh_{0,5}/SiO₂ ont montré que les molécules de CO ont tendance à s'adsorber préférentiellement sur le platine tandis que celles de NO s'adsorbent sur le rhodium. Dans ces conditions, l'adsorption de CO et NO est non-compétitive, et ceci nous a amenés à confronter nos résultats expérimentaux à l'équation de vitesse dérivant de ces hypothèses.

V.1.2.1 Adsorptions compétitives

Ainsi que nous l'avons déjà vu, plusieurs mécanismes sont susceptibles de se produire sur un catalyseur bimétallique de type PtRh/l.

En premier lieu, il apparaît nécessaire de déterminer quel est le mécanisme qui gouverne la transformation de NO par CO, et de vérifier ensuite s'il est semblable à celui qui régit la transformation de NO par CO sur un catalyseur Pt/Al₂O₃.

Ensuite, nous expliciterons les constantes cinétiques, obtenant ainsi une forme de loi de vitesse plus complexe, et nous essaierons de déterminer ces constantes à l'aide d'une méthode informatique.

A VERIFICATION DU MECANISME

Rappelons que quatre mécanismes avaient été retenus comme pouvant se dérouler à la surface des catalyseurs. A chaque mécanisme correspond une équation de vitesse qu'il est possible de linéariser.

Figure V.13: $(P_{NO} \cdot P_{CO} / V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur PtRh/I

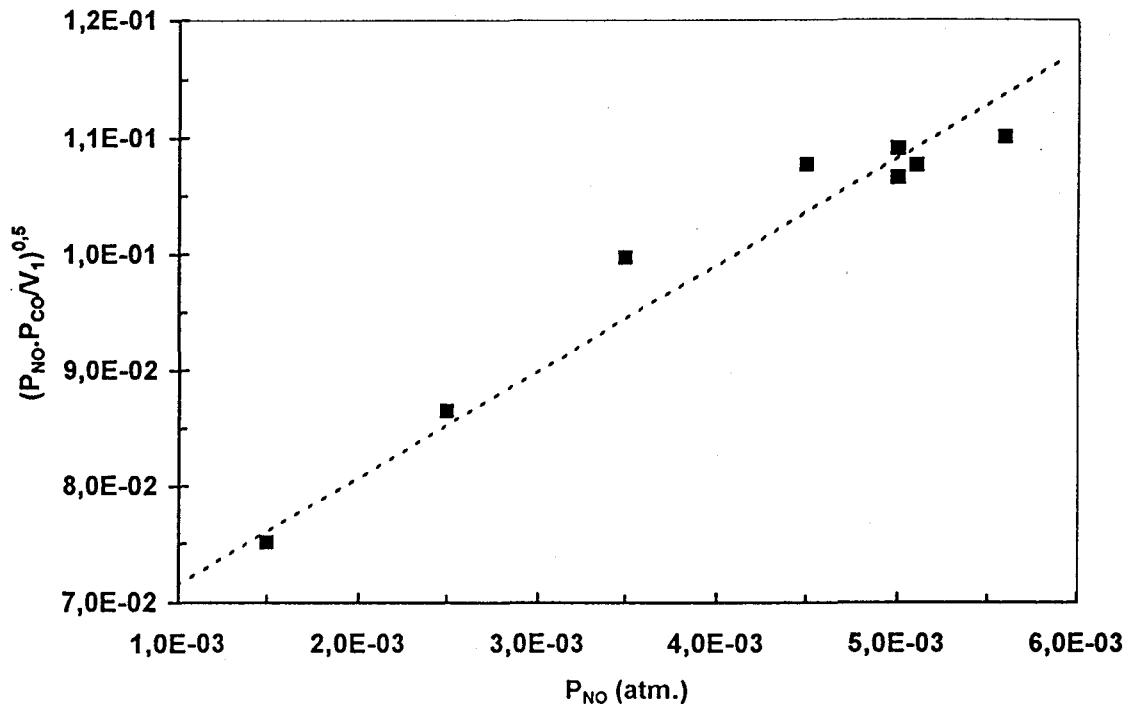


Figure V.14: $(P_{NO} P_{CO} / V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/I

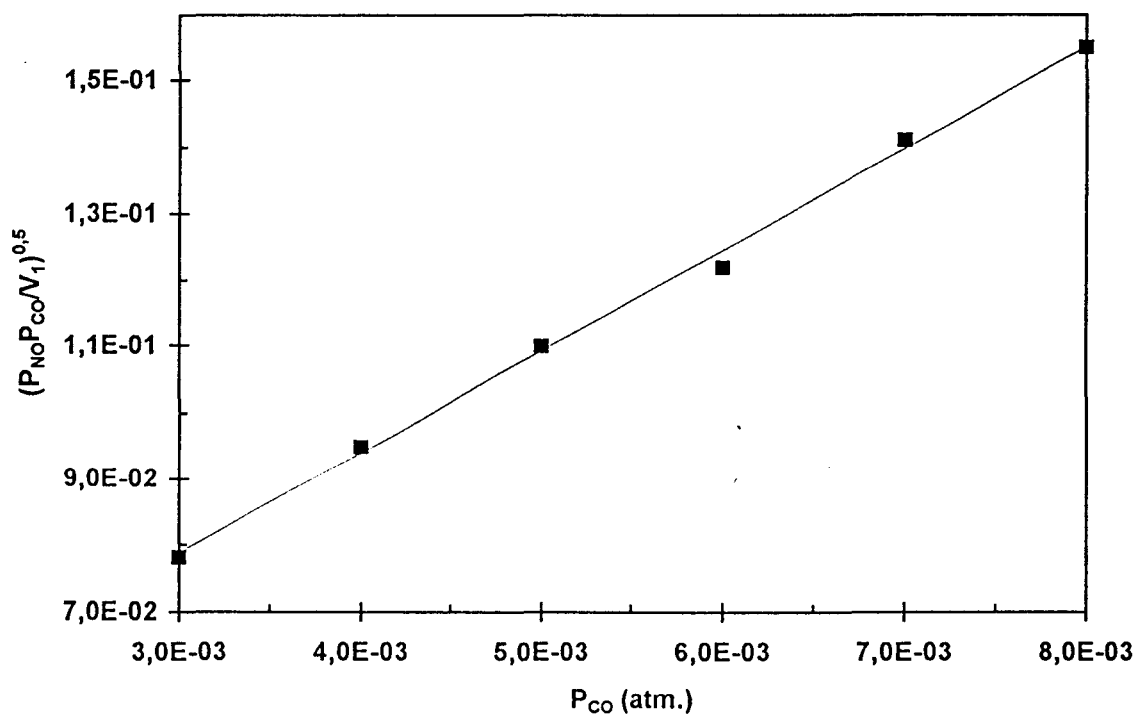


Figure V.15: $P_{NO}/V_1^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur PtRh/I

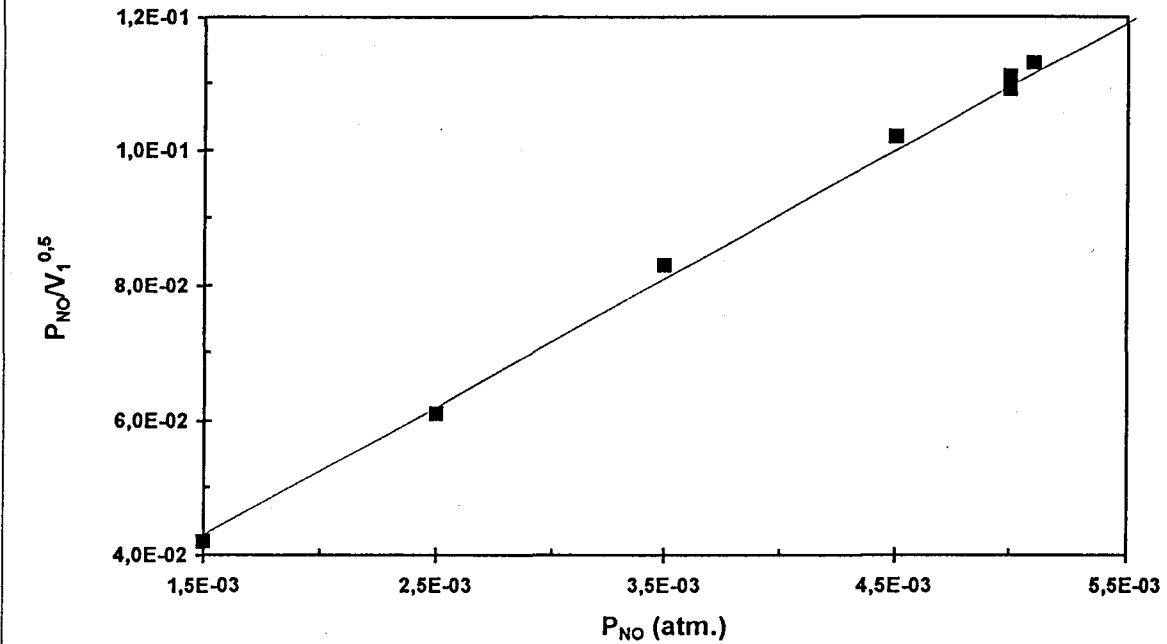


Figure V.16: $P_{NO}/V_1^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/I

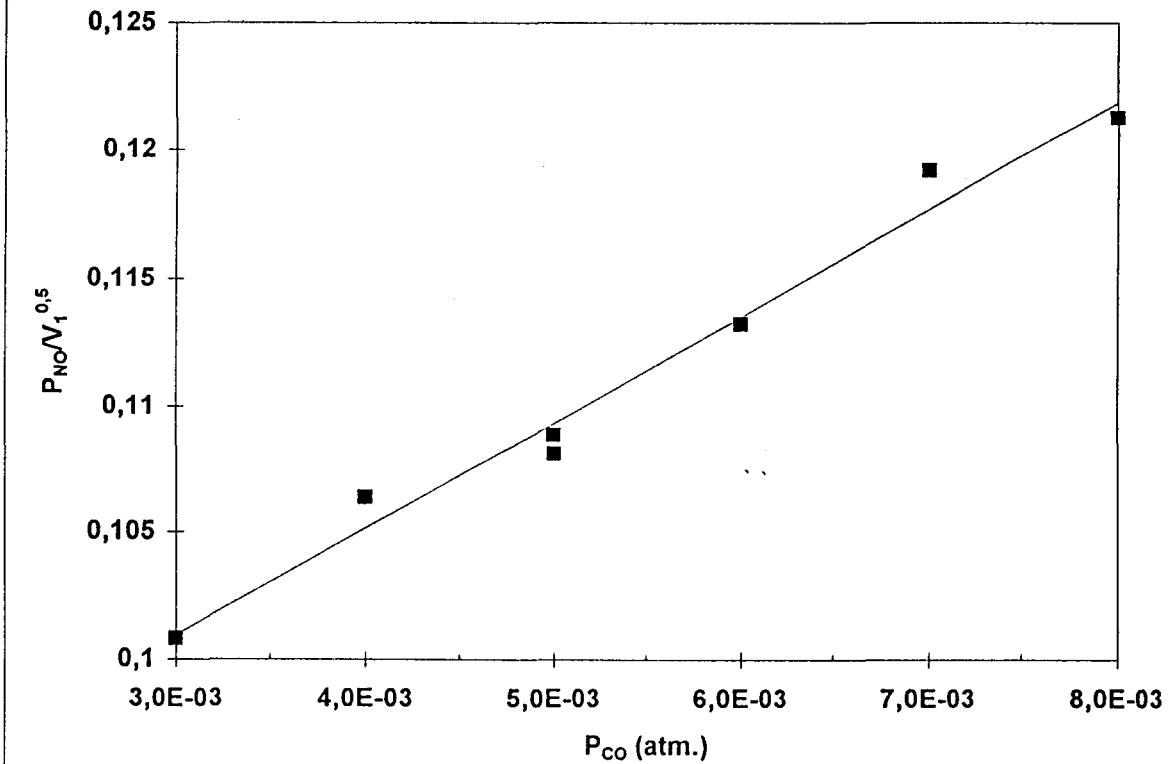


Figure V.17: $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur PtRh/I

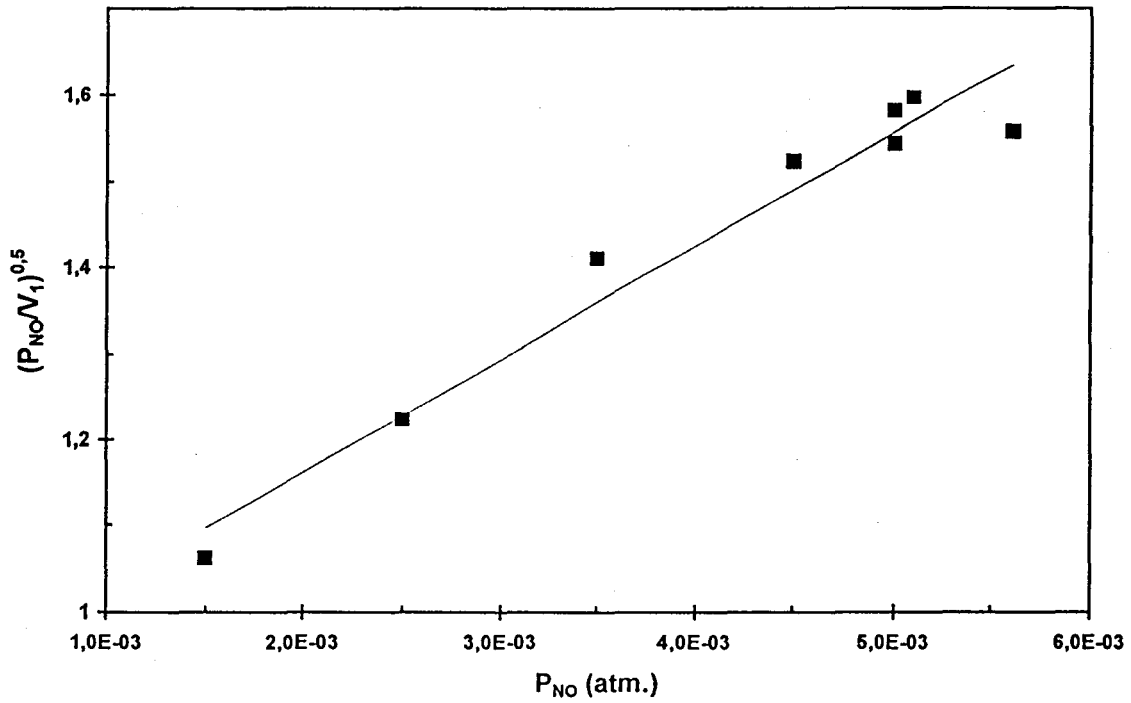


Figure V.18: $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/I

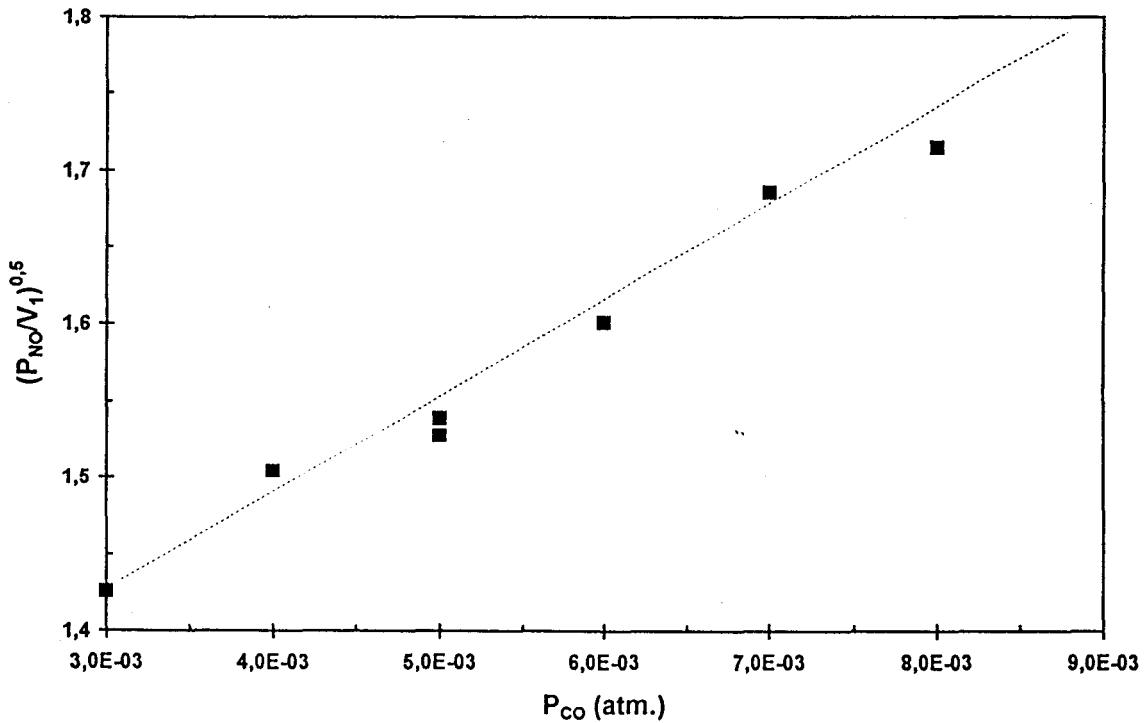


Figure V.19: P_{NO}/V_1 en fonction de P_{NO} sur PtRh/I

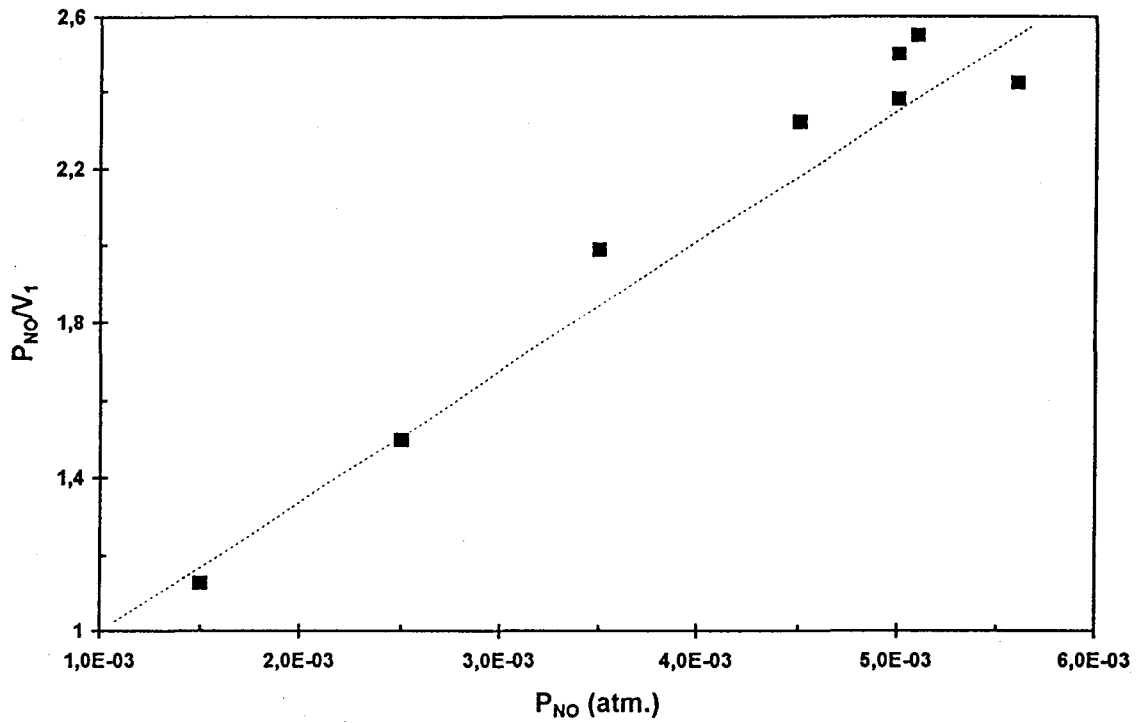
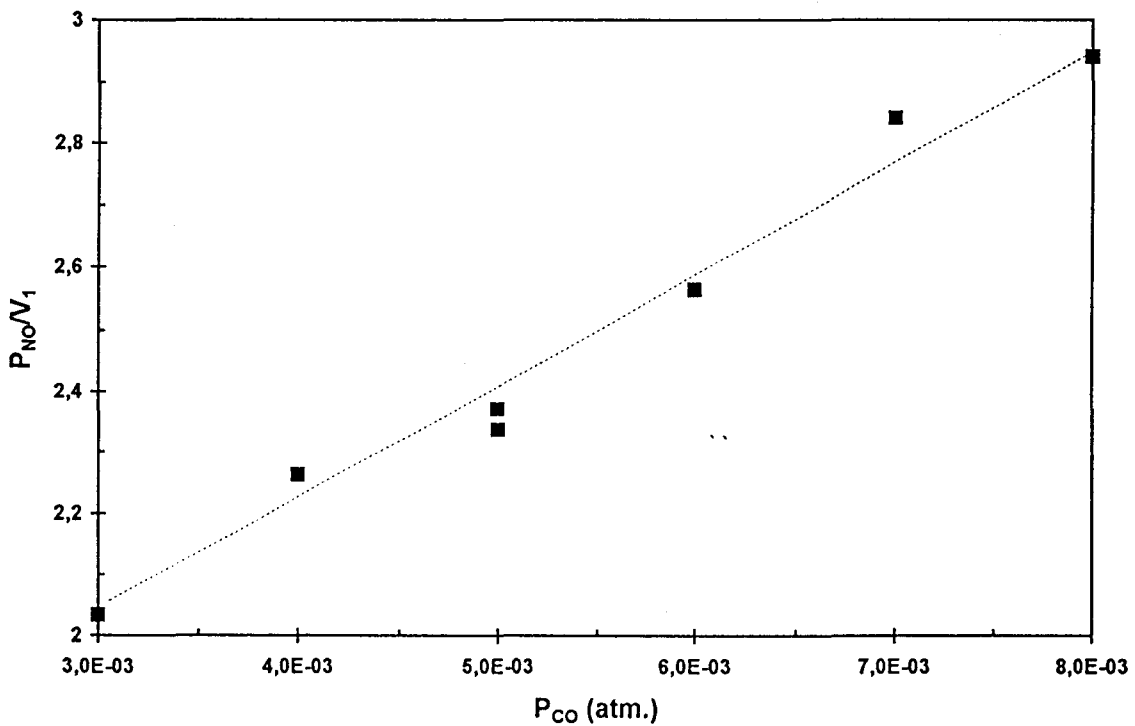


Figure V.20: P_{NO}/V_1 en fonction de P_{CO} sur PtRh/I



De façon à être en mesure de choisir entre ces quatre mécanismes, les variations de $(P_{NO}P_{CO}/V_1)^{0.5}$, $(P_{NO}/V_1)^{0.5}$, $P_{NO}/V_1^{0.5}$ et P_{NO}/V_1 en fonction de P_{NO} et P_{CO} , à P_{CO} et P_{NO} constantes respectivement, ont été reportées sur les figures V.13 à V.20. On observe pour chacune de ces figures que les points expérimentaux s'alignent bien, en tenant compte de l'existence d'une importante marge d'erreur liée au calcul des vitesses. Il apparaît alors que la seule représentation graphique ne permet pas de choisir entre les différents mécanismes. Cependant si on calcule les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine de ces droites, il est possible d'accéder aisément aux valeurs des constantes cinétiques λ_{NO} , λ_{CO} et k .

Les différents α_{CO} , β_{CO} , α_{NO} et β_{NO} ainsi que les constantes d'équilibre d'adsorption et de vitesse selon chaque mécanisme sont reportés dans le tableau V.4. Seul le troisième mécanisme conduit à des valeurs de λ_{NO} et λ_{CO} positives, ce qui permet de le retenir préférentiellement aux autres.

mécanisme	α_{CO}	β_{CO}	α_{NO}	β_{NO}	λ_{CO} atm ⁻¹	λ_{NO} atm ⁻¹	k mol/h.g
1	15,15	0,03	8,60	0,06	-1512	-800	8,2 10 ⁻³
2	4,18	0,09	18,54	0,01	-887	-3138	4,6 10 ⁻³
3	59,14	1,25	121,68	0,92	92	195	1,3 10 ⁻²
4	189,71	1,46	323,21	0,72	-1256	-1414	4,7 10 ⁻³

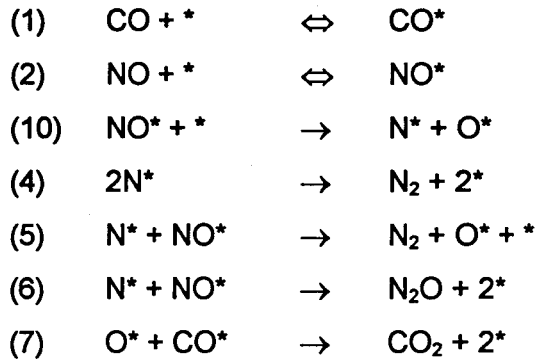
tableau V.4: valeurs des constantes cinétiques par mécanisme sur PtRh/I

La comparaison entre les valeurs obtenues sur ce catalyseur PtRh/I et celles observées sur Pt/Al₂O₃ ($\lambda_{CO} = 127 \text{ atm}^{-1}$, $\lambda_{NO} = 15 \text{ atm}^{-1}$ et $k = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g.h}$) montre que la présence de rhodium conduit à une diminution de λ_{CO} et à une forte augmentation de λ_{NO} , qui traduit une plus forte adsorption de NO sur ce catalyseur bimétallique à 300°C que sur un catalyseur monométallique.

On a ainsi montré que, dans l'hypothèse d'une adsorption compétitive de CO et NO sur un catalyseur bimétallique de type PtRh/I, les résultats cinétiques de la réaction d'oxydation de CO par NO sont, comme dans le cas des catalyseurs monométalliques à base de platine, compatibles avec une équation de vitesse de la forme :

$$V_1 = \frac{k\lambda_{\text{NO}}P_{\text{NO}}}{(1 + \lambda_{\text{NO}}P_{\text{NO}} + \lambda_{\text{NO}}P_{\text{NO}})^2}$$

Rappelons que cette dernière découle d'un mécanisme suivant:



B DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons tenté d'expliciter les différentes constantes cinétiques en fonction de la température, le catalyseur devant agir dans une large gamme de température dans les pots catalytiques. Or il est impossible de réaliser ceci par une méthode simple telle que la linéarisation. Il a donc fallu recourir une technique différente de résolution. Ainsi nous avons essayé un système statistique de résolution d'équation par optimisation. Celui-ci a d'abord été validé pour des résultats connus puis utilisé pour trouver nos différentes inconnues.

a Explicitation des constantes cinétiques

Définir les variations des constantes d'équilibre d'adsorption et de vitesse en prenant en compte le paramètre température amène aux relations suivantes :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\lambda_{\text{CO}} = f_{\text{CO}} \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{CO}}}{RT}\right)$$

$$\lambda_{\text{NO}} = f_{\text{NO}} \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{NO}}}{RT}\right)$$

Dans ces équations, A , f_{CO} et f_{NO} représentent les facteurs pré-exponentiels, E_a , l'énergie d'activation de dissociation de NO et ΔH_{CO} et ΔH_{NO} les variations des enthalpies d'adsorption de CO et NO respectivement.

b Principe de la méthode d'optimisation

Afin de déterminer les valeurs de ces constantes cinétiques, les mesures des vitesses réalisées à pressions partielles et à température variables ont été réexploitées à l'aide de l'outil informatique. Pour ce faire, on utilise le solveur du logiciel *Microsoft Excel*.

On introduit des valeurs totalement aléatoires à la place des constantes cinétiques. Grâce à celles-ci, à l'expression de vitesse, et aux conditions expérimentales, il est alors possible de calculer une vitesse. On effectue ensuite la différence entre ce résultat et la véritable valeur expérimentale de la vitesse et on fait la somme du carré des différences. Le solveur modifie alors les valeurs d'entrée de façon à minimiser cette somme.

Néanmoins, avant d'utiliser cette méthode pour calculer des valeurs inconnues, elle a été validée en vérifiant si on pouvait, grâce à elle, retrouver des valeurs expérimentales déjà connues. Le résultat d'un essai de détermination des valeurs des constantes cinétiques obtenues sur PtRh/I par la méthode d'optimisation est reporté tableau V.5. On note que les deux jeux de valeurs sont en excellent accord. Il semble alors possible d'utiliser ce système informatique pour la recherche d'inconnues.

Tableau V.5: valeurs des constantes cinétiques de PtRh/I
 obtenues par linéarisation et optimisation

	k_{10} mol/h.g	λ_{NO} atm ⁻¹	λ_{CO} atm ⁻¹
optimisation	$1,29 \cdot 10^{-2}$	191	91,8
linéarisation	$1,25 \cdot 10^{-2}$	194,6	92,2

c Mise en oeuvre de la méthode d'optimisation

La méthode d'optimisation a été appliquée à des mesures expérimentales de vitesses réalisées sur un échantillon de Pt-Rh/I pour des températures comprises entre 260°C et 300°C, une pression de monoxyde de carbone variant de 0,003 à 0,007 atm, et

une pression de monoxyde d'azote comprise entre 0,0015 et 0,0056 atm. Il est possible de retrouver ces valeurs dans les tableaux V.1 et V.3.

Les résultats obtenus sont les suivants:

$$k = 7,5 \cdot 10^{10} \exp(-16840/T) \text{ mol/h.g}$$

$$\lambda_{\text{CO}} = 2,12 \exp(2150/T) \text{ atm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{NO}} = 3,18 \exp(2340/T) \text{ atm}^{-1}$$

Ce qui donne comme expression finale de vitesse d'oxydation de CO par NO, l'équation suivante:

$$V_1 = \frac{24 \cdot 10^{10} \exp(-14500/T) P_{\text{NO}}}{(1 + 2.1 \exp(2150/T) P_{\text{CO}} + 3.2 \exp(2340/T) P_{\text{NO}})^2}$$

La figure V.21 représente les valeurs de vitesse expérimentales en fonction des valeurs de vitesse calculées en utilisant cette équation de vitesse pour les mêmes conditions de pression et température. On peut remarquer que les points se placent bien autour d'une droite de pente égale à un et d'ordonnée à l'origine nulle. Ceci tend à prouver que les résultats obtenus d'une manière statistique sont corrects.

On peut noter que la valeur de ΔH_{CO} , que l'on a considérée comme étant indépendante de la température (-4,3 kcal/mol) est sensiblement plus faible que les valeurs que l'on peut obtenir usuellement par calorimétrie sur des métaux de transition. Par exemple, Sen et Vannice [44] donnent une valeur moyenne de ΔH_{CO} sur du platine dispersé de $-29,4 \pm 3,8$ kcal/mol.

C'est pourquoi, nous avons essayé de confirmer la valeur de ΔH_{CO} de l'étude cinétique par chimisorption directe de CO.

Figure V.21: Comparaison entre V_{1CO} expérimentales et calculées sur PtRh/I (adsorption compétitive)

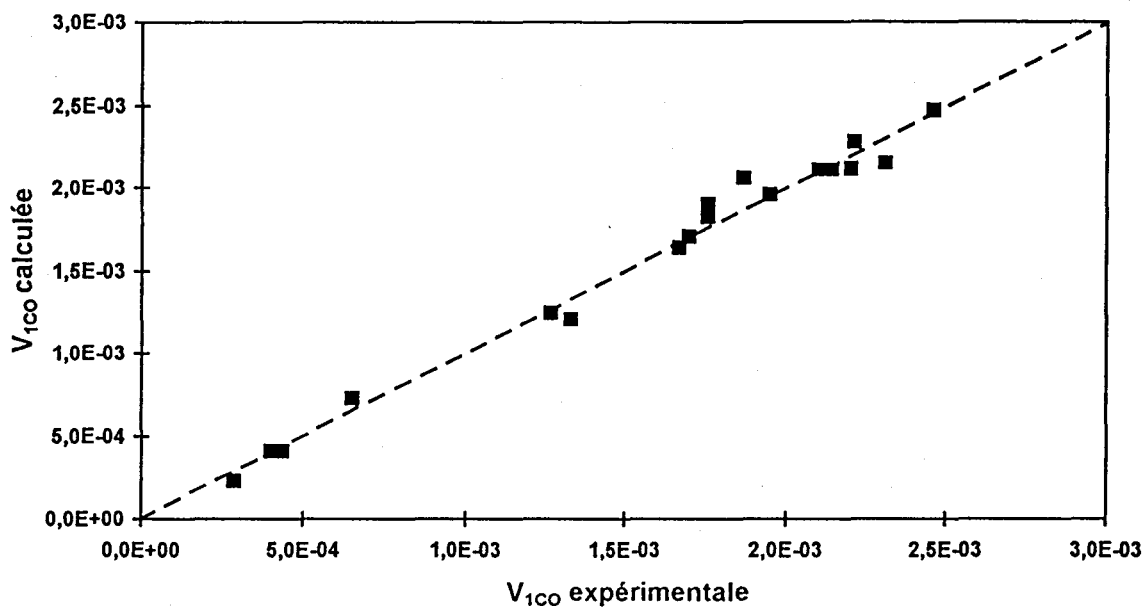


Figure V.22a: Isotherme d'adsorption de CO à 100°C sur PtRh/I

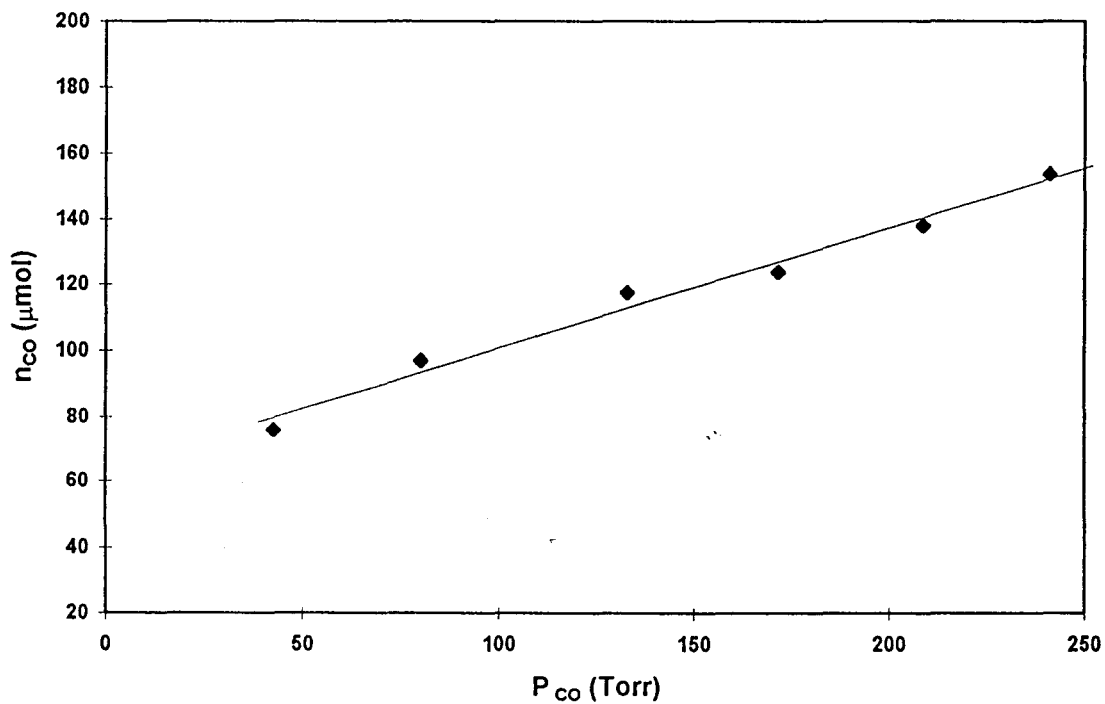


Figure V.22b: Isotherme d'adsorption de CO à 150°C sur PtRh/I

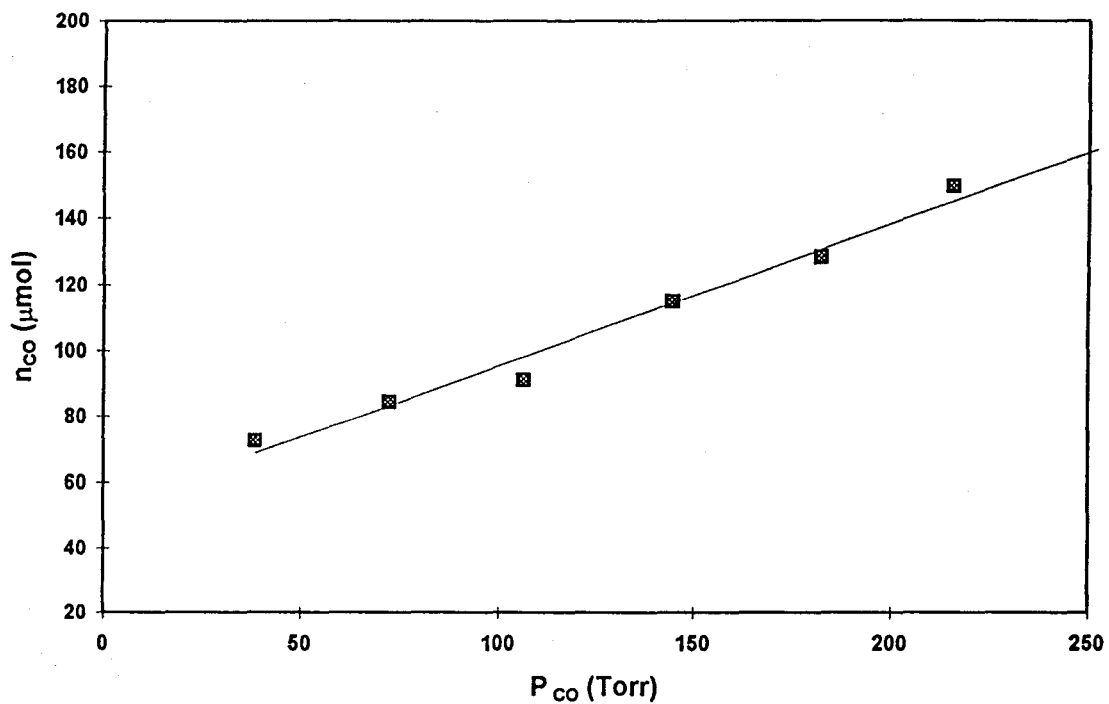
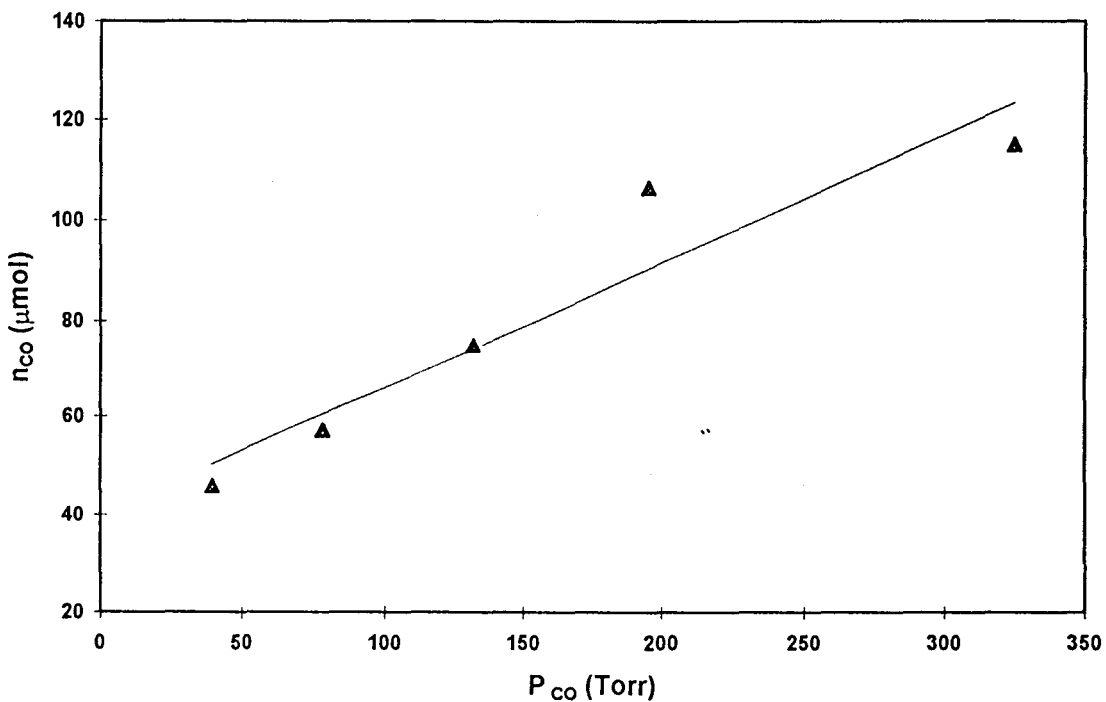


Figure V.22c: Isotherme d'adsorption de CO à 300°C sur PtRh/I



d Détermination de ΔH_{CO} par chimisorption du monoxyde de carbone

Les isothermes de chimisorption de CO ont été déterminées à diverses températures comprises entre 100 et 300°C (cf figures V.22 et V.23).

Elles peuvent être approximativement linéarisées sous la forme d'une équation de type Freundlich :

$$\ln n_{CO} = \alpha \ln P_{CO} + \beta$$

On trouve alors pour les différentes températures étudiées les relations suivantes:

à 100°C: $\ln n_{CO} = 2,894 + 0,383 \ln P_{CO}$

à 150°C: $\ln n_{CO} = 2,727 + 0,411 \ln P_{CO}$

à 300°C: $\ln n_{CO} = 2,053 + 0,473 \ln P_{CO}$

Celles-ci correspondent à l'équation $\theta_{CO} / (1 - \theta_{CO}) = \lambda_{CO} P_{CO}$, car le monoxyde de carbone s'adsorbe moléculairement, avec $\theta_{CO} = n_{CO} / n_{CO \text{ max}}$, où n_{CO} et $n_{CO \text{ max}}$ sont respectivement les nombres de molécules de CO adsorbées à une pression P_{CO} donnée et à saturation de la surface métallique par CO.

A un taux de recouvrement donné en CO correspond une valeur donnée de n_{CO} , et comme le produit $\lambda_{CO} P_{CO}$ est constant quelle que soit la température, on obtient la relation suivante:

$$\ln P_{CO} = \frac{\Delta H_{CO}}{RT} + \beta$$

β étant une constante reliée à la valeur du produit $\lambda_{CO} P_{CO}$, au taux de recouvrement choisi et aux facteurs préexponentiels d'adsorption et de désorption de CO.

La détermination de ΔH_{CO} pour différentes valeurs de $\ln n_{CO}$ conduit aux valeurs reportées dans le tableau V.6:

Figure V.23: Isothermes d'adsorption de CO selon FREUNLICH sur PtRh/I

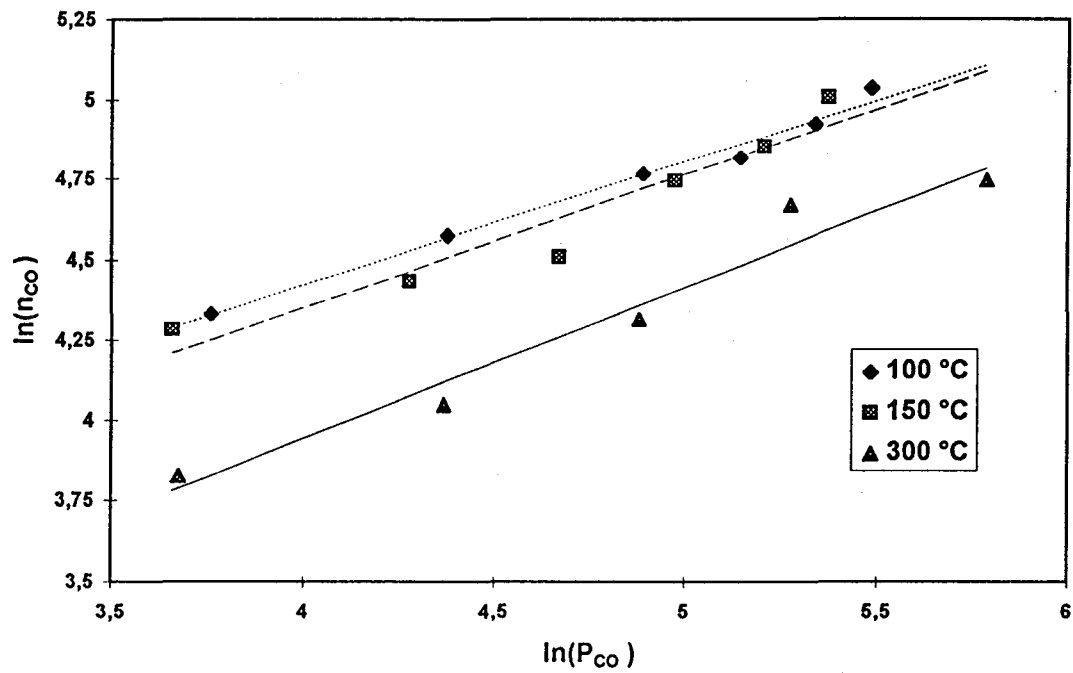
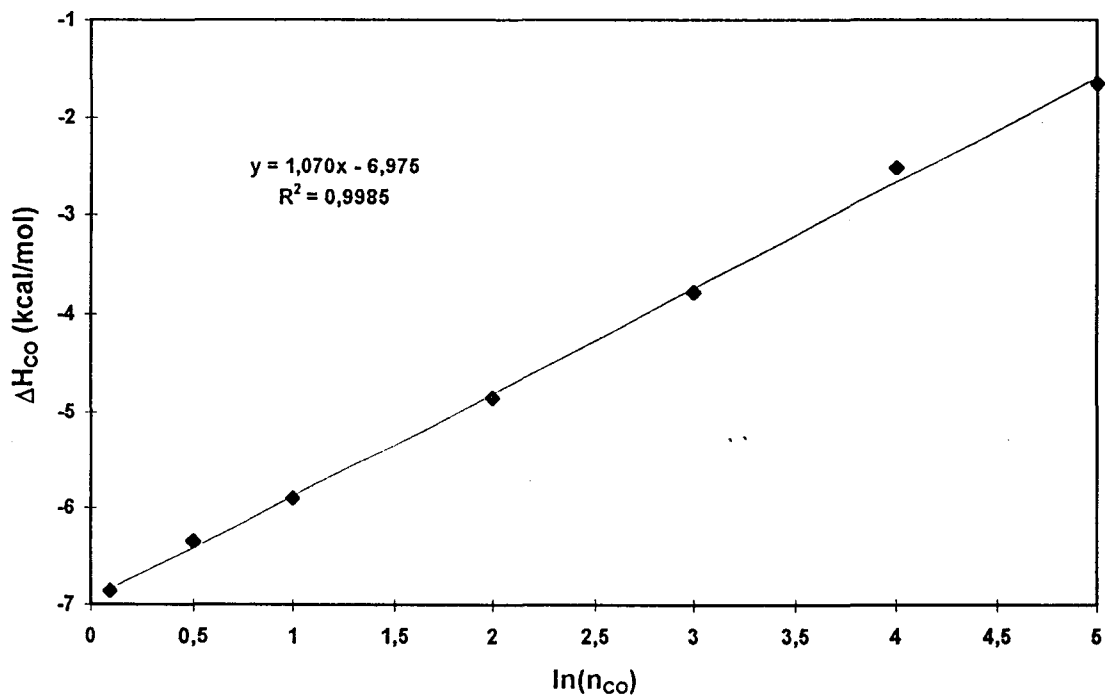


Figure V.24: ΔH_{CO} fonction de $\ln(n_{CO})$ sur PtRh/I



$\ln n_{CO}$	ΔH_{CO} kcal/mol	β
0,1	-6,86	1,820
0,5	-6,346	2,295
1	-5,90	2,875
2	-4,85	4,078
3	-3,78	5,260
4	-2,52	6,445
5	-1,66	7,630

tableau V.6: calcul de ΔH_{CO} pour divers taux de recouvrement en CO sur le Pt-Rh/Al₂O₃

Si l'on porte, comme sur la figure V.24, les valeurs de ΔH_{CO} en fonction de $\ln n_{CO}$, on observe une droite, ce qui démontre que l'adsorption de CO sur un catalyseur de type Pt-Rh/Al₂O₃ obéit bien à une équation de Freundlich :

$$\Delta H_{CO} = - 6,975 + 1,078 \ln n_{CO}$$

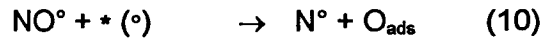
L'isotherme d'adsorption de CO à 300°C montre, que pour une pression P_{CO} égale à 0,005 atm, $\ln n_{CO}$ est égal à 2,68 et, par conséquent dans cette gamme de taux de recouvrement en CO, ΔH_{CO} est égal à -4,09 kcal/mol, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue précédemment par la méthode informatique (-4,3 kcal/mol). Une valeur aussi faible de ΔH_{CO} pourrait s'expliquer si CO s'adsorbe sur une surface presque totalement recouverte par des espèces préadsorbées.

V.1.2.2 Cas d'une adsorption non compétitive

Jusqu'à présent, aucune distinction n'a été faite entre les différents métaux du catalyseur, les adsorptions de CO et NO ont été supposées compétitives.

Si l'on considère que NO s'adsorbe préférentiellement sur les sites de rhodium et CO sur ceux de platine, les premières étapes du troisième mécanisme deviennent :





où * représente un site libre du platine et ° un site libre du rhodium.

Cependant une question se pose: quelle est la nature du site libre nécessaire pour la dissociation de NO lors de l'étape 10 ? Ce peut être soit un site libre de platine, soit un site libre de rhodium, ou encore l'un ou l'autre sans distinction.

A CAS D'UN SITE DE RHODIUM

Si l'on considère que ce site de dissociation est un site de rhodium, on arrive à l'équation de vitesse suivante:

$$V_1 = k_{10} \theta_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{NO}}) = \frac{k_{10} \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}})^2}$$

La forme de cette équation de vitesse permet d'écarter cette hypothèse car cette équation ne fait pas intervenir P_{CO} , or l'expérience montre que V_1 dépend de P_{CO} .

B CAS D'UN SITE DE PLATINE

Dans l'hypothèse d'un site de platine, l'équation vitesse devient:

$$V_1 = k_{10} \theta_{\text{NO}} (1 - \theta_{\text{CO}}) = \frac{k_{10} \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}) \times (1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}})}$$

Cette équation est linéarisable de la manière suivante:

$$\frac{P_{\text{NO}}}{V_1} = \frac{(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}})(1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}})}{k_{10} \lambda_{\text{NO}}}$$

Il est possible alors de tracer P_{NO}/V_1 à P_{CO} constante en fonction de P_{NO} , on obtient:

$$\alpha_{\text{NO}} = \frac{1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{k_{10}} \quad \text{et} \quad \beta_{\text{NO}} = \frac{1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{k_{10} \lambda_{\text{NO}}}$$

De même, à P_{NO} constante, on peut tracer P_{NO}/v_1 en fonction de P_{CO} , on a alors les relations suivantes concernant la pente et l'ordonnée à l'origine:

$$\alpha_{CO} = \frac{(1 + \lambda_{NO}P_{NO})\lambda_{CO}}{k_{10}\lambda_{NO}} \quad \text{et} \quad \beta_{CO} = \frac{1 + \lambda_{NO}P_{NO}}{k_{10}\lambda_{NO}}$$

Ceci permet de déterminer λ_{CO} , λ_{NO} et k_{10} . Les valeurs trouvées sont reportées dans le tableau V.7 en regard de celles obtenues grâce à l'optimisation. On a par ailleurs tracé v_{1CO} calculée à partir de ces valeurs en fonction de v_{1CO} expérimentale (cf figure V.25) et on note une bonne corrélation entre les deux jeux de valeurs, ces dernières se trouvant sur une droite de pente 1.

	k_{10} mol/h.g	λ_{NO} atm ⁻¹	λ_{CO} atm ⁻¹
optimisation	$4,74 \cdot 10^{-3}$	505,31	121,89
linéarisation	$8,47 \cdot 10^{-3}$	448,90	129,47

Tableau V.7: valeurs des constantes cinétiques de PtRh/l obtenues par linéarisation et optimisation dans l'hypothèse d'une adsorption non compétitive à 300°C

C CAS D'UN SITE DE DISSOCIATION INDIFFERENT

Si on suppose que la nature du site de dissociation n'a pas d'importance, c'est-à-dire qu'il peut être soit un site de platine soit un site de rhodium, l'équation de vitesse devient:

$$v_1 = \underbrace{k\theta_{NO}(1-\theta_{NO})}_{\substack{\text{contribution} \\ \text{du rhodium}}} + \underbrace{k'\theta_{NO}(1-\theta_{CO})}_{\substack{\text{contribution} \\ \text{du platine}}} = \frac{k\lambda_{NO}P_{NO}}{(1 + \lambda_{NO}P_{NO})^2} + \frac{k'\lambda_{NO}P_{NO}}{(1 + \lambda_{NO}P_{NO})(1 + \lambda_{CO}P_{CO})}$$

Cette expression de vitesse n'est pas linéarisable, il a donc fallu déterminer les constantes cinétiques par la méthode informatique. Il a été trouvé que la contribution due aux sites de rhodium est nulle ($k=0$) alors que les valeurs pour le platine sont identiques à celles obtenues dans l'hypothèse d'un unique site de dissociation de NO sur le platine (cf tableau V.8). Il en est de même pour les valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption, on semble alors revenir au cas précédent d'un seul site de dissociation appartenant au platine.

Figure V.25: Comparaison entre V_{1CO} expérimentales et calculées sur PtRh/I (adsorption non compétitive)

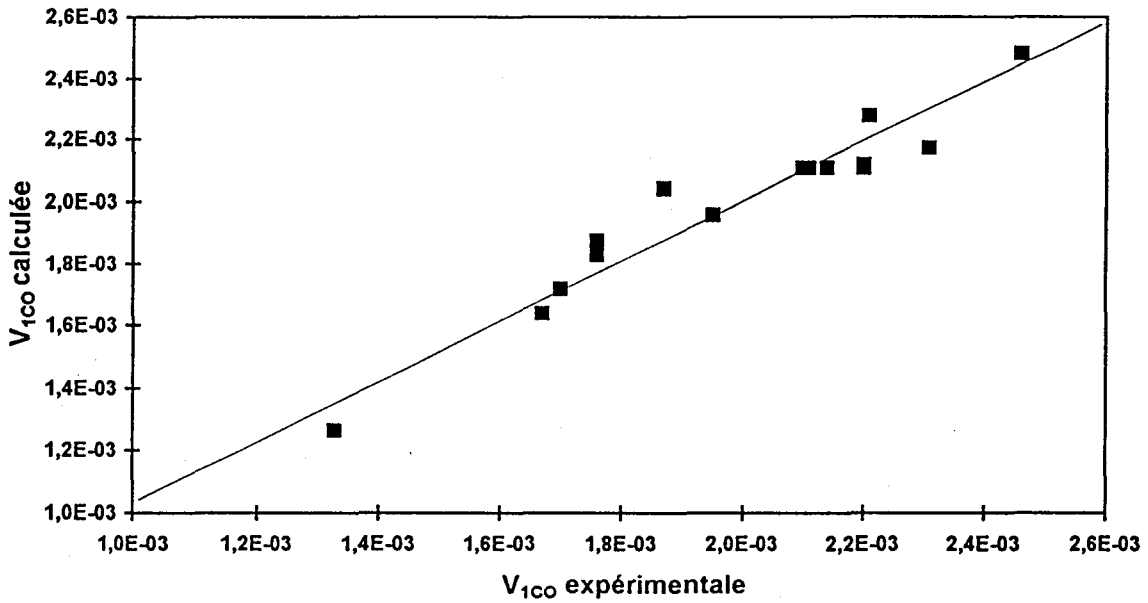
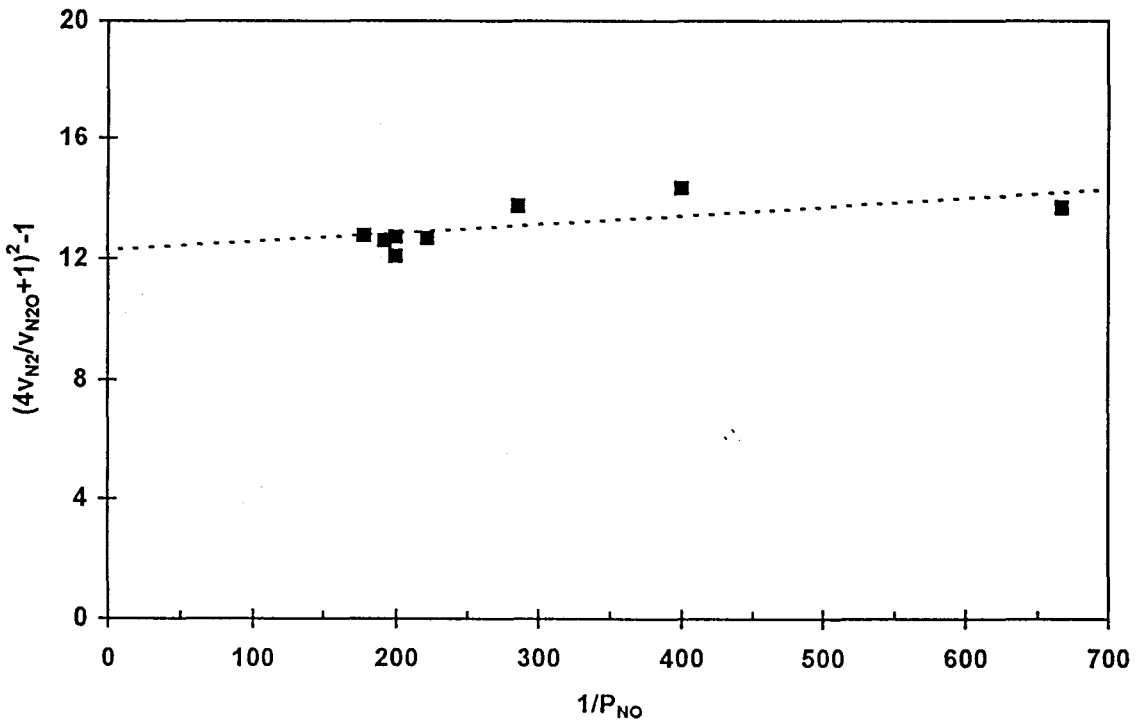


Figure V.26: $(4v_{N_2}/v_{N_2O}+1)^2-1$ en fonction de $1/P_{NO}$ sur PtRh/I

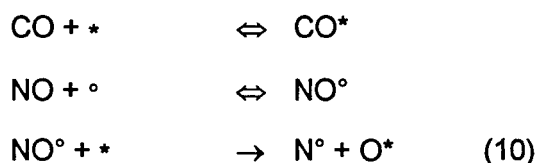


	k mol/h.g	k' mol/h.g	λ_{NO} atm ⁻¹	λ_{CO} atm ⁻¹
optimisation	0	4,74 10 ⁻³	505,31	121,89

Tableau V.9: valeurs des constantes cinétiques de PtRh/I obtenues par optimisation
 (adsorption non compétitive et site de dissociation de NO indifférent)

D CONCLUSION

Il apparaît à l'examen des trois hypothèses concernant l'adsorption non compétitive (la dissociation de NO ayant lieu soit sur un site de platine, soit sur un site de rhodium, soit indifféremment) que le mécanisme d'une telle adsorption doit être décrit par le schéma suivant:



Les valeurs des constantes cinétiques dans les deux cas examinés ici (adsorption compétitive ou non) sont des valeurs qui apparaissent réalistes. Il ne semble ainsi pas possible de trancher entre ces deux types d'adsorption pour un catalyseur de type PtRh/I.

On peut remarquer que dans les deux cas (adsorption compétitive ou non compétitive), la constante d'équilibre d'adsorption de NO est beaucoup plus élevée que sur Pt/Al₂O₃. La présence de rhodium augmente donc la force d'adsorption de NO, donc le taux de recouvrement de la surface par NO adsorbé et ceci explique, au moins en partie, la meilleure activité du PtRh/I. Cela est également corrélé à la diminution de l'ordre par rapport à NO et l'augmentation de l'ordre en CO. Par contre, les deux autres paramètres cinétiques, la constante d'équilibre d'adsorption de CO et la constante de vitesse de dissociation de NO sont peu modifiées par rapport aux valeurs obtenues sur Pt/Al₂O₃.

Si on compare maintenant entre eux les deux jeux de valeurs des paramètres cinétiques obtenus à partir des deux hypothèses envisagées, on peut voir que, si λ_{NO} est nettement plus

élevée dans le cas de l'adsorption non compétitive de NO sur le rhodium seul, on retrouve pour λ_{CO} une valeur moyenne de 126 atm^{-1} pour l'adsorption non compétitive de CO pour le PtRh/I, valeur à comparer à celle de 128 atm^{-1} obtenue sur Pt/Al₂O₃. La similitude de ces deux valeurs est peut-être un argument en faveur des adsorptions non compétitives, hypothèse suggérée par les travaux de Nieuwenhuys [18], comme nous l'avons déjà signalé. Par ailleurs, on peut également remarquer que les valeurs de la constante de vitesse de dissociation de NO adsorbé obtenues par linéarisation sont particulièrement proches sur Pt et sur Pt-Rh dans le cas d'une adsorption non compétitive. Néanmoins il convient d'être prudent dans les comparaisons des constantes de vitesse sur les différents catalyseurs, compte tenu du fait que notre étude cinétique a été réalisée sur des catalyseurs partiellement encrassés, l'état pseudo-stationnaire obtenu sur les différents catalyseurs pouvant être différent.

E REMARQUES SUR LES CONSTANTES CINÉTIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

De la même façon que cela a été réalisé dans l'hypothèse d'une adsorption compétitive, nous avons essayé d'explicitier les différents paramètres cinétiques en fonction de la température.

Il est alors apparu que la méthode d'optimisation ne permettait pas d'obtenir des résultats satisfaisants. En effet, le solveur n'a jamais convergé vers un jeu de valeurs précis, la solution proposée dépendant des valeurs initialement introduites. Nous avons cependant reporté dans le tableau V.9 les valeurs résultant de l'introduction des résultats obtenus dans le cas de l'adsorption compétitive comme jeu de valeurs initiales en utilisant comme hypothèse l'adsorption non compétitive et comme site de dissociation de NO adsorbé sur le rhodium un site de platine. Il convient néanmoins d'être très prudent quant à celles-ci.

A	Ea cal	f _{CO}	ΔH _{CO} cal	f _{NO}	ΔH _{NO} cal
3,7 1010	31240	9,2	-3406	1	-7195

Tableau V.9: valeurs des constantes cinétiques dans le cas d'une adsorption non compétitive

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans l'hypothèse d'adsorptions compétitives.

V.1.3 CINETIQUE DE TRANSFORMATION DE NO

La vitesse de transformation de NO est calculable, à partir de la vitesse d'oxydation de CO par NO, et de la sélectivité de cette réaction. Ainsi, on peut déterminer v_{NO} à partir de la relation suivante:

$$v_{NO} = v_1 \left[1 + \frac{1}{1 + v_{N_2} / v_{N_2O}} \right]$$

Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'étude du rapport v_{N_2}/v_{N_2O} pour diverses pressions de P_{NO} permet d'estimer les rapports k_4/k_6^2 et k_5/k_6 . Nous avons rassemblé les différentes valeurs obtenues pour le rapport v_{N_2}/v_{N_2O} pour PtRh/I dans le tableau V.10.

$P_{NO}(\text{atm})$	v_{N_2}/v_{N_2O}	$P_{NO}(\text{atm})$	v_{N_2}/v_{N_2O}
0,0005	0,655	0,0035	0,71
0,0015	0,71	0,0045	0,675
0,0025	0,73	0,0056	0,68
0,005	0,68		

tableau V.10: valeurs de v_{N_2}/v_{N_2O} pour différentes P_{NO} sur PtRh/I à 300°C

On a reporté $[(4v_{N_2}/v_{N_2O} + 1)^2 - 1]$ en fonction de $1/P_{NO}$ pour PtRh/I (figure V.26).

On peut noter que les variations du rapport v_{N_2}/v_{N_2O} pour PtRh/I peuvent être considérées comme négligeables en tenant compte de l'importante marge d'erreur liée au calcul des vitesses. Au contraire de ce qui a été observé sur les catalyseur à base de platine seul, on peut conclure que l'azote est formé sur ce catalyseur PtRh/I par une réaction entre NO_{ads} et N_{ads} , lors d'une étape similaire à celle observée pour N_2O qui conduit à une sélectivité constante pour la conversion du monoxyde d'azote, quelles que soient les pressions P_{CO} et P_{NO} .

Pour PtRh/I, l'étape (4) semble pouvoir être omise du mécanisme réactionnel de la réduction de NO par CO, ce qui est en bon accord avec le processus proposé par Hecker et

Bell [4] pour un rhodium supporté sur silice. La présence de rhodium semble donc favoriser l'étape (5) par rapport à l'étape (4).

La limite de $(4v_{N_2}/v_{N_2O} + 1)^2$ est $(4k_5/k_6 + 1)^2$ quand $1/P_{NO}$ tend vers zéro, de plus les variations de $(4v_{N_2}/v_{N_2O} + 1)^2$ en fonction de $1/P_{NO}$ sont linéaires. Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite donnent alors un ordre de grandeur de $(4k_5/k_6 + 1)^2$ et de $16k_4k_{10}/k_6^2 \lambda_{NO} P_{NO}$. Le résultat de ces estimations a été reporté dans le tableau V.11.

catalyseurs	pente	ordonnée	k_4/k_6^2	k_5/k_6
PtRh/I	négligeable	$\cong 13$	faible	0,7

tableau V.11: rapports k_4/k_5 et k_5/k_6 pour PtRh/I

A partir de ces valeurs, il est possible d'exprimer v_{NO} comme étant une fonction de v_1 , la vitesse d'oxydation du monoxyde de carbone par le monoxyde d'azote. Ainsi, on obtient dans le cas d'un catalyseur de type PtRh/I, la relation suivante: $v_{NO} \cong 1,5 v_1$ en considérant que $v_{N_2}/v_{N_2O} \cong k_5/k_6$.

Notons par ailleurs que la sélectivité en N_2 et N_2O de ce catalyseur varie à peine selon la température à laquelle on opère. Par conséquent les énergies d'activation des étapes (5) et (6) sont sensiblement les mêmes. Une telle insensibilité de la sélectivité en N_2 et N_2O , tant à la température de réaction qu'aux pressions des réactifs, a déjà été observée sur le Rh(111) [43]. Ainsi les propriétés d'un catalyseur mettant en oeuvre le platine ainsi que le rhodium sont proches de celles d'un catalyseur n'utilisant que le rhodium en ce qui concerne la sélectivité de la conversion de NO. On peut remarquer que cette observation s'explique parfaitement bien par le mécanisme de réaction avec adsorption de CO et NO non compétitives, puisque à la fois NO et N sont adsorbés sur un site de rhodium et par conséquent la sélectivité de leur recombinaison en N_2 ou en N_2O est caractéristique du rhodium que celui-ci soit seul ou en association avec le platine.

V.2 CATALYSEUR PtRh/F (PtRh/Al₂O₃ fritté)

Dans toutes les études réalisées jusqu'à présent, il a toujours été observé une désactivation du catalyseur au cours de son vieillissement, Plusieurs causes peuvent en être l'origine tel un empoisonnement des sites actifs ou encore un problème lié à la stabilité des espèces actives selon la composition du mélange réactionnel. Ces différents processus peuvent conduire à une modification des constantes cinétiques ou même à un changement de mécanisme réactionnel.

Dans le but d'étudier ces phénomènes, un échantillon de PtRh/I a été artificiellement vieilli par frittage dans un mélange dont la composition était 10% d'eau dans l'azote à 800 °C pendant 16 heures. Ce catalyseur, nommé PtRh/F, a, dans un premier temps, été étudié de façon similaire à PtRh/I.

Par ailleurs, la nature chimique de l'environnement réactionnel est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques d'un catalyseur. Ce paramètre est très important dans notre cas, car la composition des gaz en entrée de pot catalytique évolue selon le régime de fonctionnement du moteur (le catalyseur devant agir tantôt en milieu oxydant, tantôt en milieu réducteur). Or il apparaît expérimentalement qu'un milieu oxydant régénère partiellement les propriétés catalytiques de PtRh/I qui avaient préalablement été dégradées par un passage en milieu réducteur. Afin de vérifier s'il existe effectivement une modification des propriétés catalytiques lors d'un traitement oxydant et si la désactivation observée présente un caractère irréversible, une étude cinétique a été réalisée sur un catalyseur de type PtRh/F ayant auparavant longuement travaillé dans un mélange NO 0,5%, CO 0,5% et O₂ 0,1% dans l'hélium à 280°C, ce qui permet d'observer les effets d'un mélange oxydant sur les propriétés du catalyseur. Ce catalyseur sera appelé PtRh/F désactivé.

Les principales caractéristiques du catalyseur PtRh/F sont regroupées dans le tableau V.12 en comparaison avec PtRh/I.

catalyseur	aire B.E.T. m ² /g	dispersion %	pourcentages massiques			
			O	Al	Pt	Rh
PtRh/F	71,3	26	46,3	48,8	1,09	0,17
PtRh/I	96,5	64	49,8	47,2	1,1	0,17

tableau V.12: caractéristiques de PtRh/F

On peut remarquer que le processus de frittage à haute température du catalyseur PtRh/I a entraîné une diminution non négligeable de l'aire B.E.T. ainsi qu'une chute importante de la dispersion métallique. Néanmoins, même si les teneurs relatives en chacun des constituants montrent une légère diminution du pourcentage d'oxygène, aucune perte de métal n'est mise en évidence à l'issue de ce traitement.

Comme cela a déjà été fait sur nos autres catalyseurs, on a déterminé par une étude cinétique les énergies d'activation des diverses transformations et les ordres partiels en réactifs de manière à pouvoir décrire la réaction de réduction de NO par CO par une loi de vitesse formelle.

V.2.1 DETERMINATION D'UNE LOI CINETIQUE FORMELLE

V.2.1.1 Effet de la température

L'effet de la température sur l'évolution des taux de transformation de NO et CO a été étudié sur les catalyseurs PtRh/F neuf et désactivé dans les mêmes conditions standards que celles employées pour PtRh/I ($P_{CO}=P_{NO}=0,005$ atm).

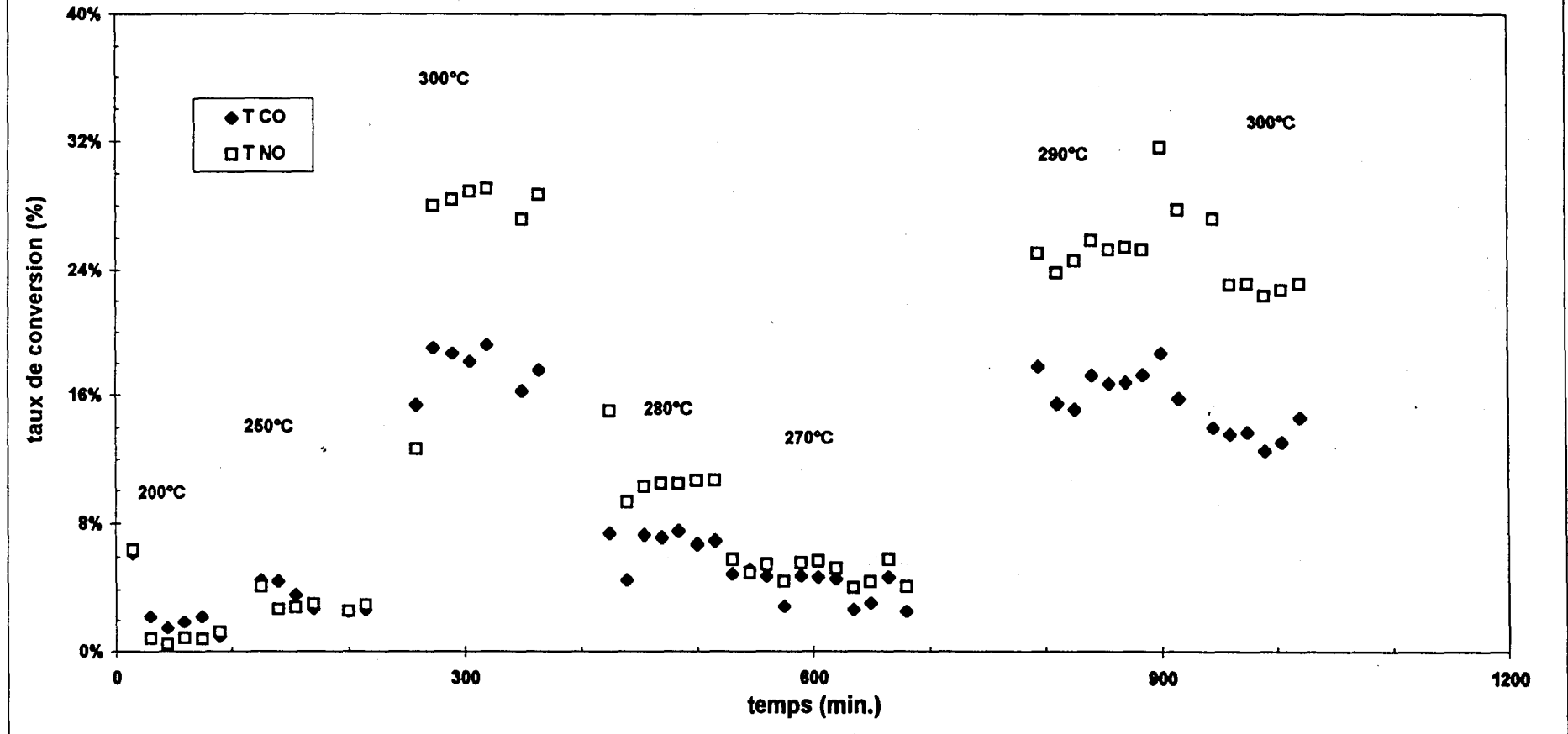
Les taux de transformation globaux en NO et CO en fonction du temps pour plusieurs températures sont reportés dans les figures V.27 et V.29 pour PtRh/F neuf et désactivé respectivement tandis que les taux T_{100} et T'_{CO} correspondant à la transformation de CO uniquement due à NO d'une part et à une réaction « parasite » d'autre part sont reportés sur les figures V.28 et V.30 pour ces mêmes catalyseurs.

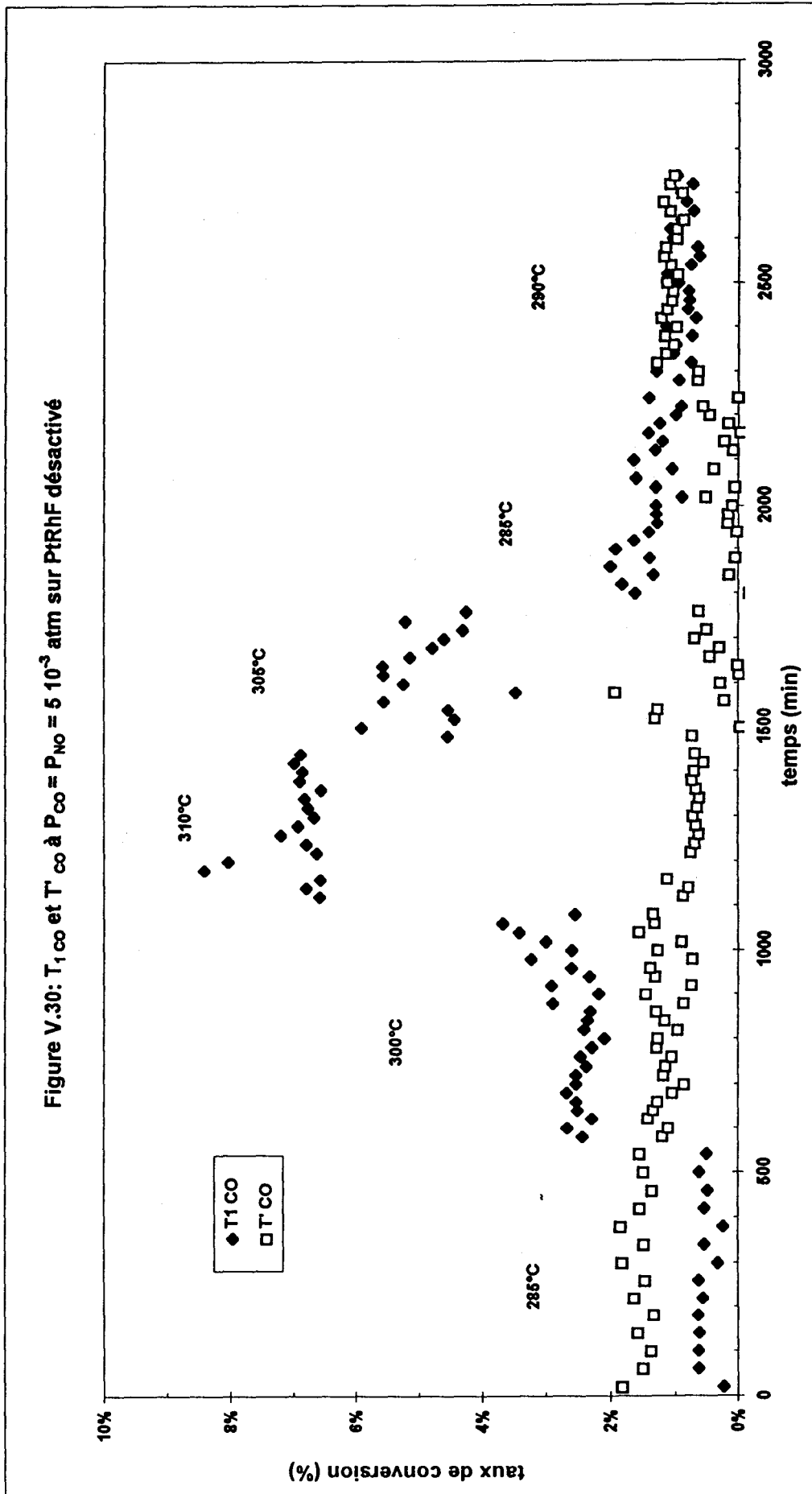
On peut noter que dans les deux cas, la désactivation est beaucoup plus faible que pour le PtRh/I.

Il apparaît que pour une même température, comme on pouvait s'y attendre, le taux de conversion T_{100} d'un catalyseur désactivé est plus faible que celui du catalyseur neuf.

Par ailleurs, la formation de CO_2 par la réaction supplémentaire, si elle est mise en évidence sur le catalyseur usagé, est très faible sur le catalyseur neuf. Notons d'ailleurs que notre méthode de calcul du taux de conversion de cette réaction « parasite » conduit parfois dans le cas du catalyseur neuf à des valeurs négatives, ceci entrant dans la marge d'erreur des calculs.

Figure V.27: Taux de conversion de CO et NO
à $P_{CO} = P_{NO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/F





Les valeurs des taux de conversion relevées pour ces deux catalyseurs sont reportées tableau V.13.

PtRh/F neuf								
température °C	V _{co} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{no} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{N₂O} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{N₂} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{ico} ×10 ⁴ mol/h.g	Sélectivité en N ₂ O (%)	T _{co} (%)	T _{no} (%)
252	2,6	2,2	2,1	0	1,02	100	2,5	2,1
300	18,9	27,1	18,5	9,8	17,6	65	18,5	26,5
278	9,7	11,3	5,8	5,0	8,3	54	9,5	11,0
269	5,1	6,7	3,6	1,9	4,4	65	5,0	6,5
300	17,4	2,8	18,2	10,1	17,9	64	17,0	27,0
PtRh/F désactivé								
température °C	V _{co} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{no} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{N₂O} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{N₂} ×10 ⁴ mol/h.g	V _{ico} ×10 ⁴ mol/h.g	Sélectivité en N ₂ O (%)	T _{co} (%)	T _{no} (%)
285	2,2	1,3	1,3	1,3	0,6	50	2,1	1,25
297	3,9	4,0	2,5	1,4	2,6	65	3,8	3,9
309	7,8	10,8	7,3	3,3	7,0	69	7,6	10,5
290	2,0	1,4	1,0	0,4	0,9	74	1,9	1,4
315	10,0	11,8	8,2	4,1	8,2	67	9,75	11,5
305	5,2	6,3	4,2	2,3	4,3	65	5,1	6,1
295	2,6	2,3	1,5	0,8	1,5	66	2,5	2,2

tableau V.13: vitesses, taux de conversion et sélectivité sur PtRh/F neuf et désactivé

Les énergies d'activation de formation de N₂O et N₂, ainsi que celles de transformation de CO et NO que l'on détermine par les droites d'Arrhenius (Cf. fig. V.31 à V.40) sont reportées dans le tableau V.14.

catalyseur	énergie d'activation (kcal/mol)				
	CO	NO	N ₂ O	N ₂	CO (1)
PtRh/l	28,5	28,9	29,5	29,3	29,4
PtRh/F neuf	29,2	28,6	28,3	29,5	34,6
PtRh/F dés.	40,8	54,6	51,9	62,7	66,8

tableau V.14: Energies d'activation sur PtRh/F neuf et désactivé

Figure V.31: $\ln(T_{CO})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F

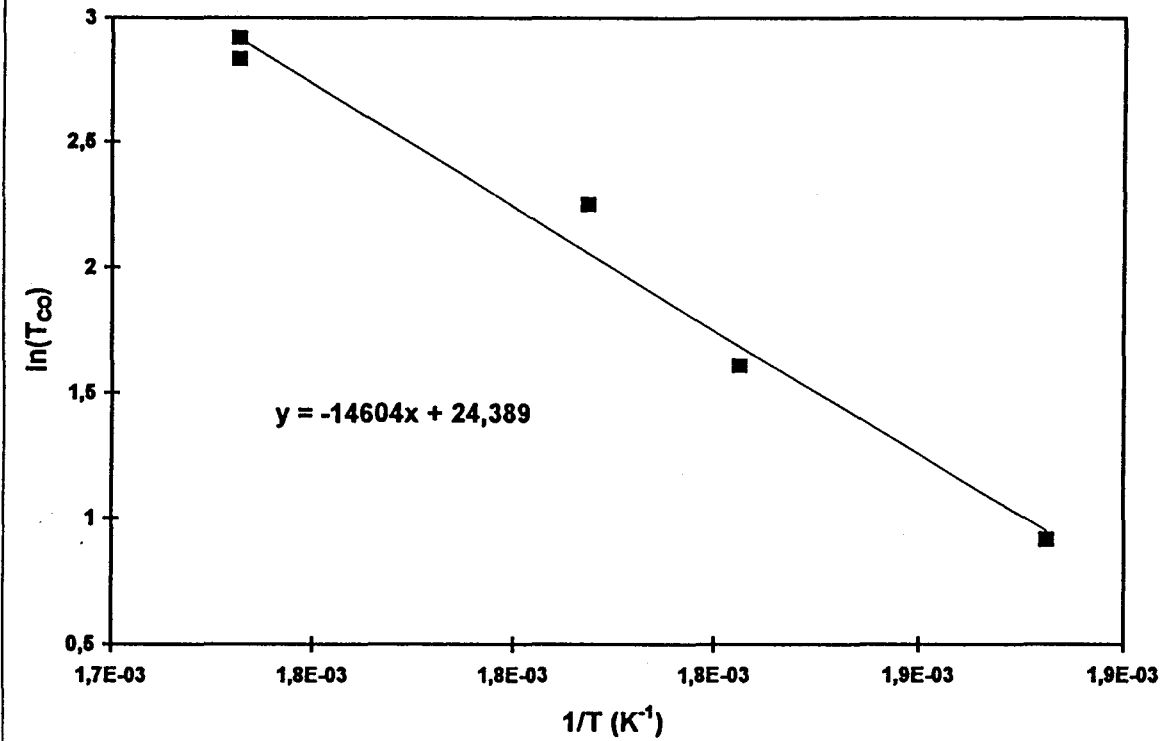


Figure V.32: $\ln(T_{NO})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F

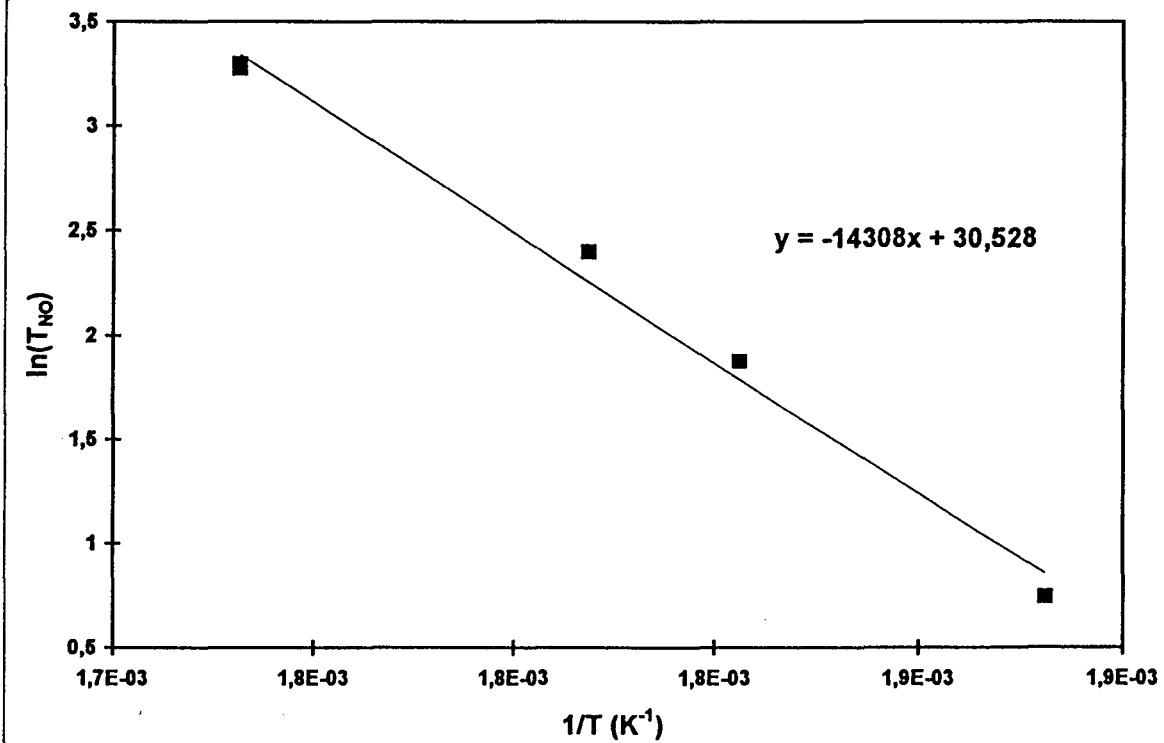


Figure V.33: $\ln(T_{N_2O})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F

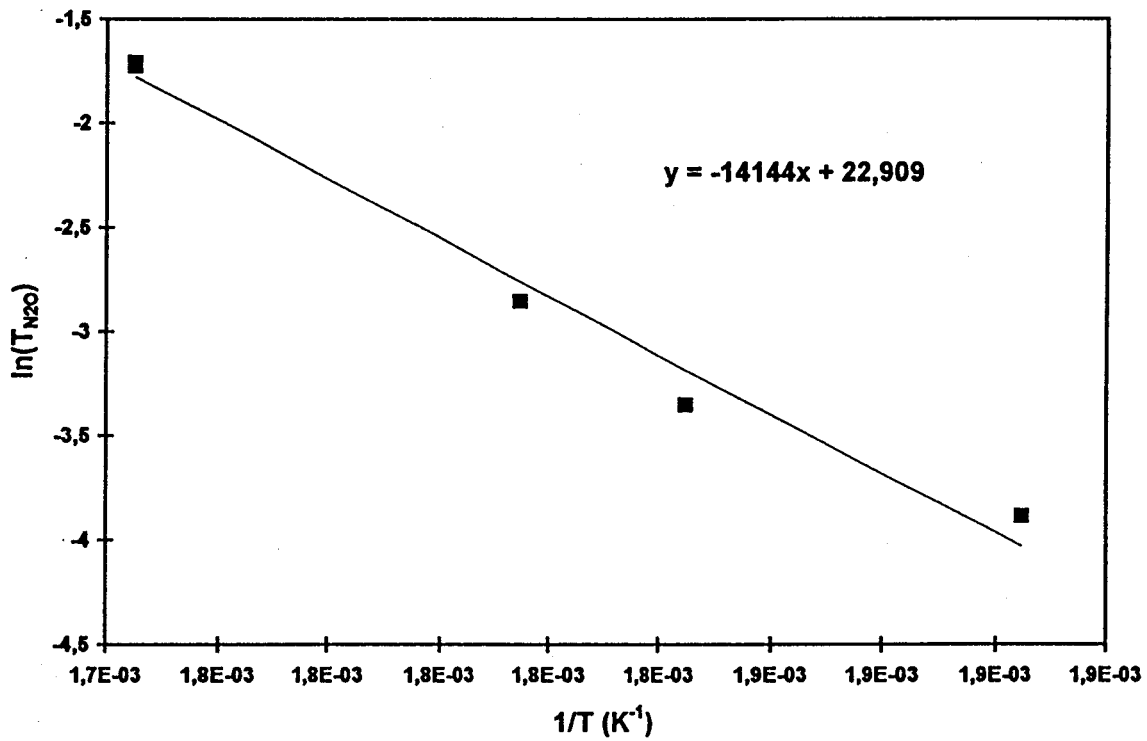


Figure V.34: $\ln(T_{N_2})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F

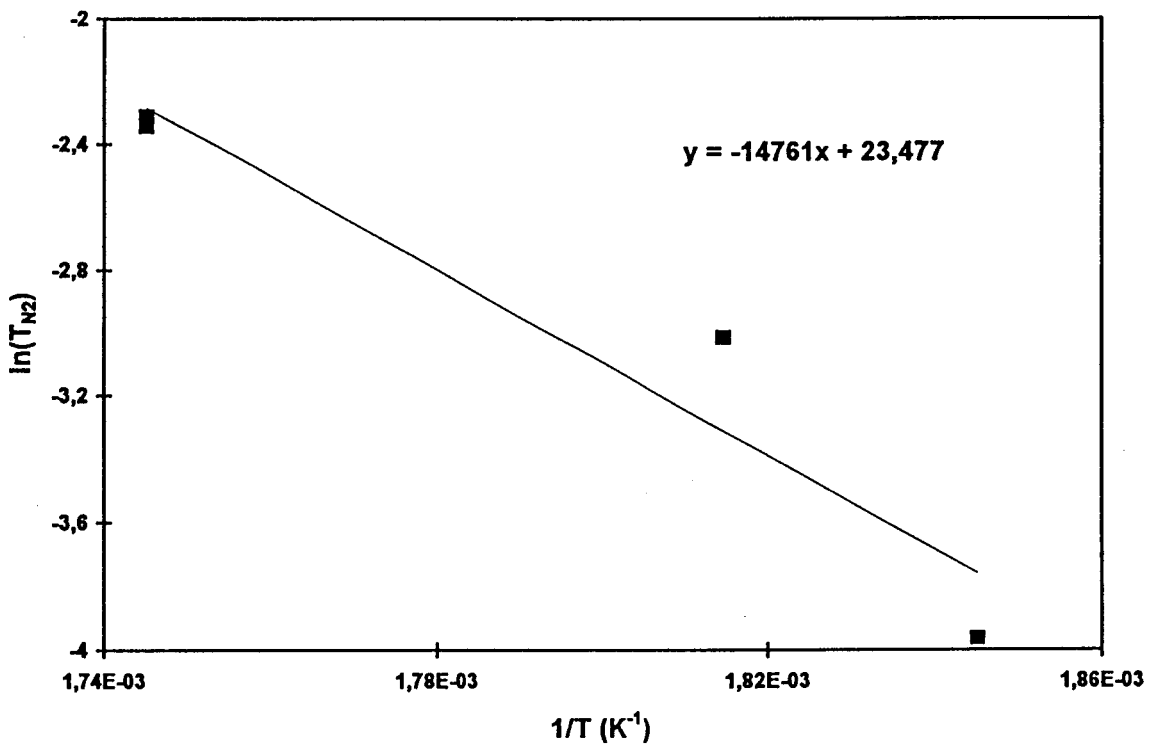


Figure V.35: $\ln(T_{1\text{co}})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F

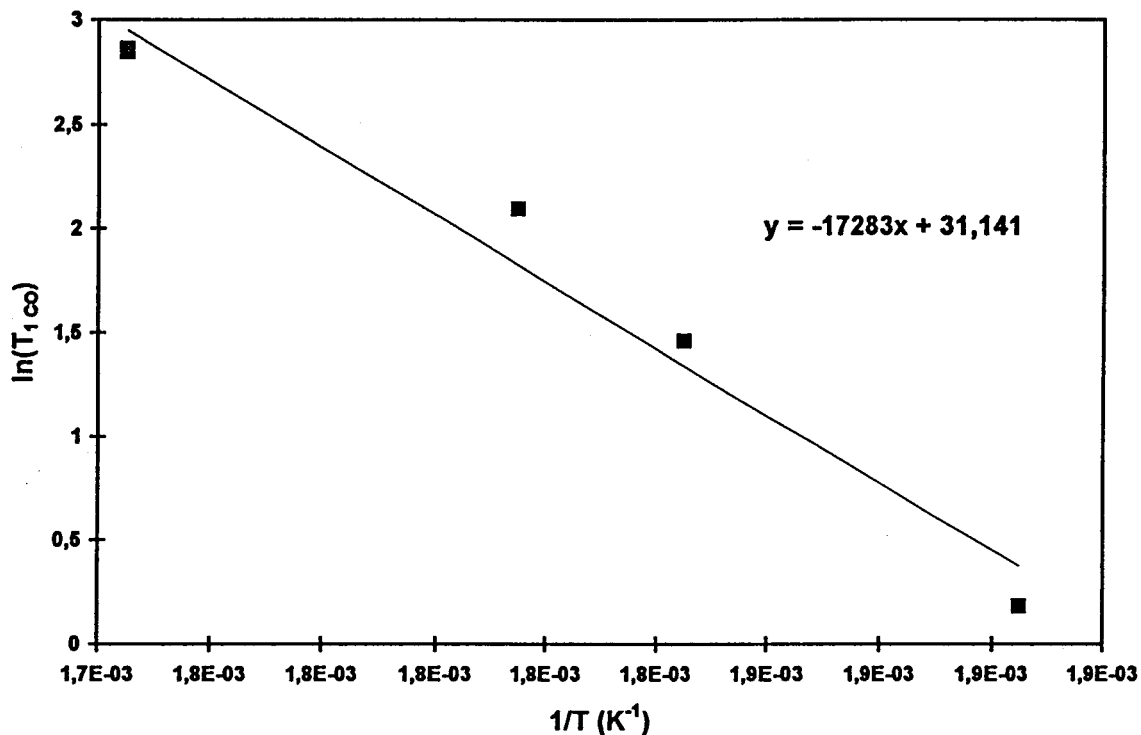


Figure V.36: $\ln(T_{\text{co}})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F désactivé

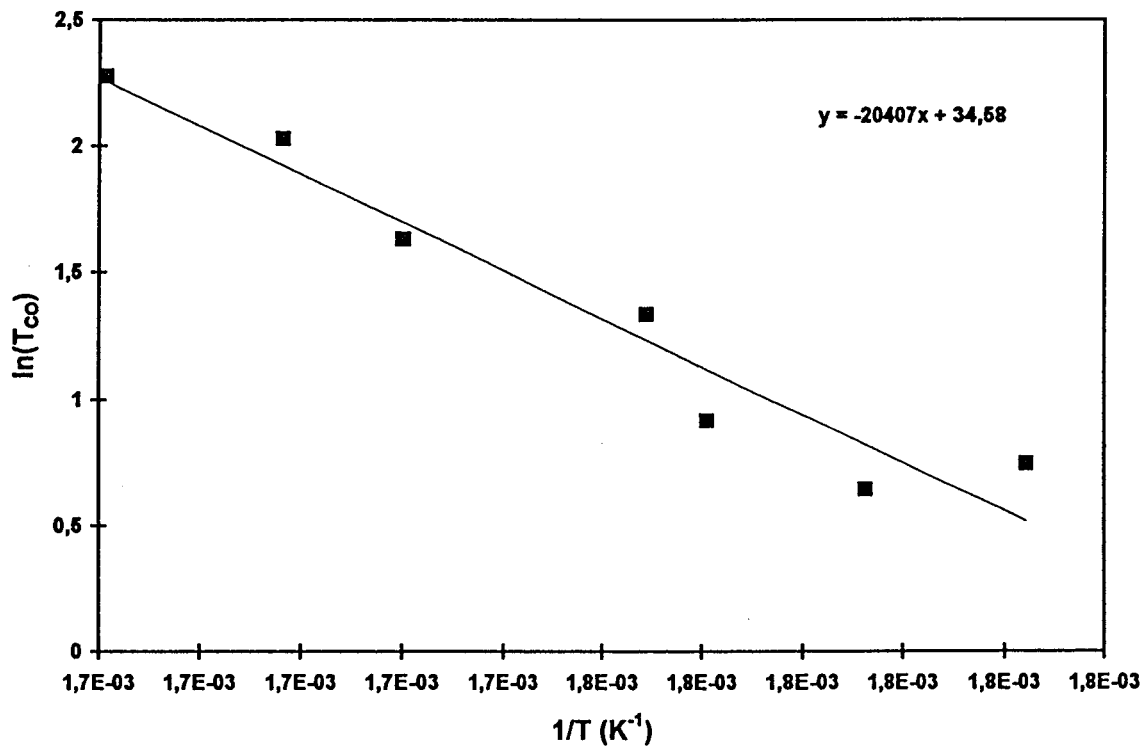


Figure V.37: $\ln(T_{NO})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F désactivé

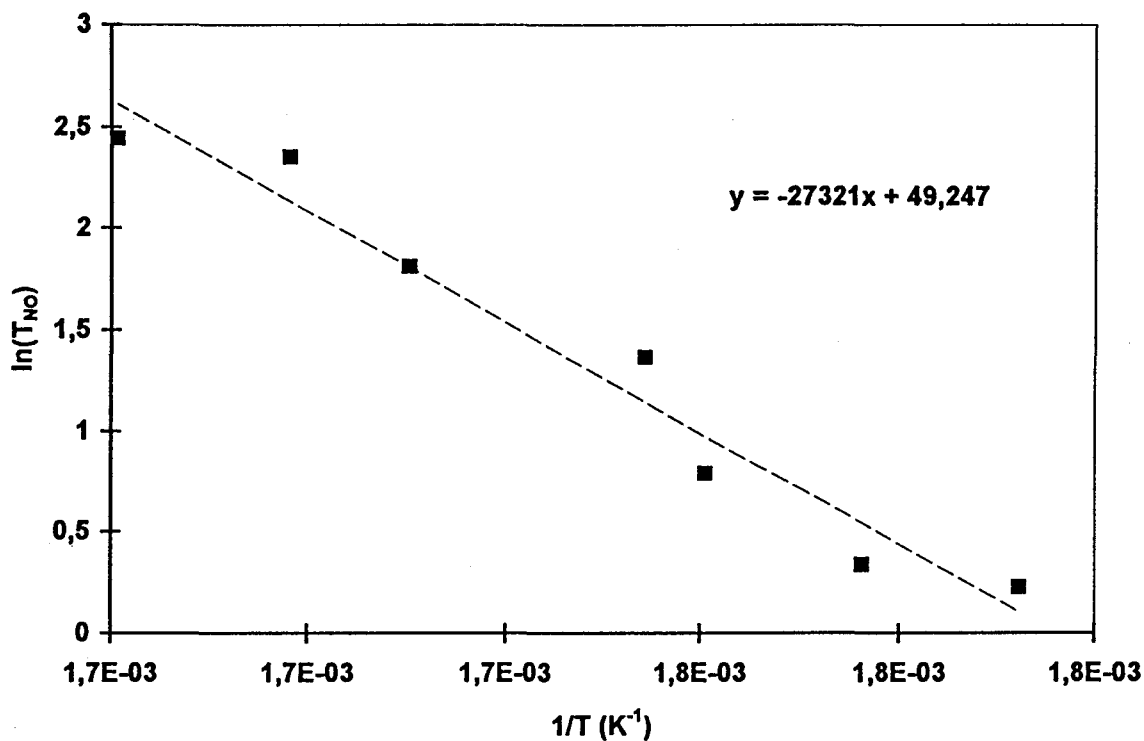


Figure V.38: $\ln(T_{N_2O})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F désactivé

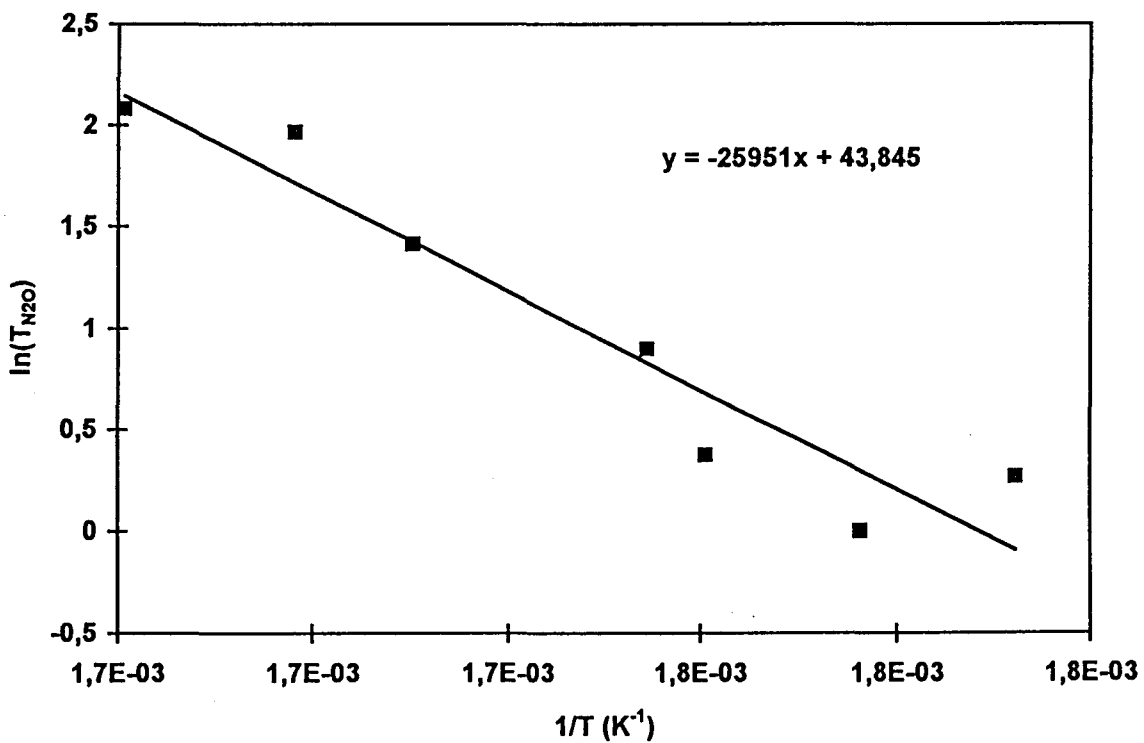




Figure V.39: $\ln(T_{N_2})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F désactivé

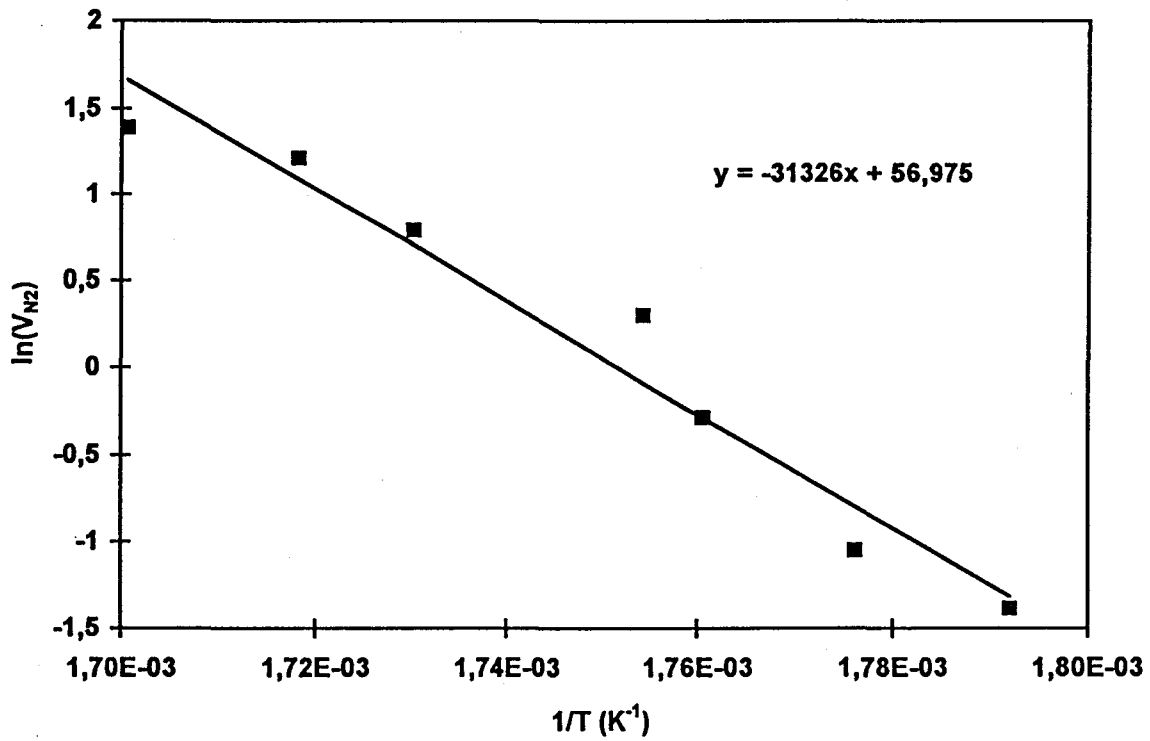
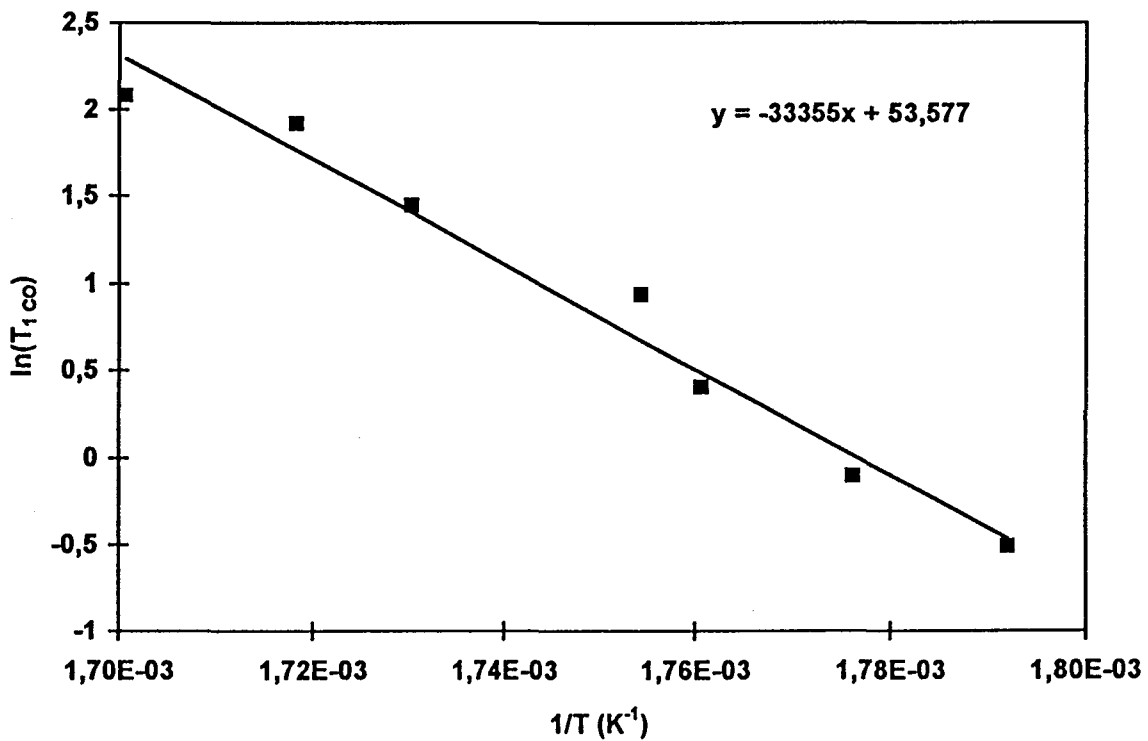


Figure V.40: $\ln(T_{1,co})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/F désactivé



Il est remarquable d'observer que les valeurs obtenues pour PtRh/F sont comparables à celles relevées pour PtRh/I. On peut voir une augmentation significative des différentes énergies d'activation sur le catalyseur désactivé. Toutefois l'ordre de grandeur de ces valeurs indique que les phénomènes diffusionnels ne sont pas déterminants sur ce catalyseur.

V.2.1.2 Effet des pressions partielles de réactifs

A EFFET DE P_{CO}

L'étude de la pression partielle en monoxyde de carbone a été réalisée sur le PtRh/F neuf et désactivé à 300°C dans les conditions expérimentales suivantes: VVH 25000 h⁻¹, débit total 10 l/h, la pression de NO étant fixée à 0,0035 atm dans le cas de PtRh/F neuf et à 0,005 atm pour PtRh/F désactivé, la pression de CO variant dans une gamme comprise entre 0,003 et 0,009 atm.

Les figures V.41 et V.42 montrent les taux de transformation globaux de CO et NO pour les différents mélanges réactionnels obtenus pour PtRh/F neuf et désactivé respectivement ainsi que T_{1CO} . On observe dans les deux cas de fortes perturbations, mise en évidence par la variation des taux de conversion. De plus, on note que pour le catalyseur neuf T_{1CO} est supérieur à T_{CO} global, ceci étant dû à l'importance de l'incertitude expérimentale. Ces variations proviennent de l'introduction d'une nouvelle composition de mélange dans le réacteur, ce qui se traduit par un temps de mise en régime avant de revenir à une activité stationnaire. Ces perturbations sont plus fortes que celles observées sur les catalyseurs précédents, et sont à l'origine des difficultés rencontrées lors de cette étude cinétique, en conduisant par exemple à une erreur plus importante lors de l'extrapolation à temps nul. Par ailleurs, la comparaison des taux de conversion observés pour des paliers réalisés dans des conditions expérimentales semblables montre que ces deux catalyseurs présentent une désactivation moindre que celle relevée sur un catalyseur de type PtRh/I.

Les courbes représentant T_{N_2} , T_{N_2O} et T'_{CO} n'ont pas été représentées ici, car on peut y observer des phénomènes similaires à ceux décrits à propos de T_{CO} et T_{NO} . Signalons cependant que le T'_{CO} dû à la réaction supplémentaire d'oxydation de CO est proche de zéro pour le catalyseur fritté neuf, et en revanche de l'ordre de quelques pourcents sur le catalyseur désactivé.

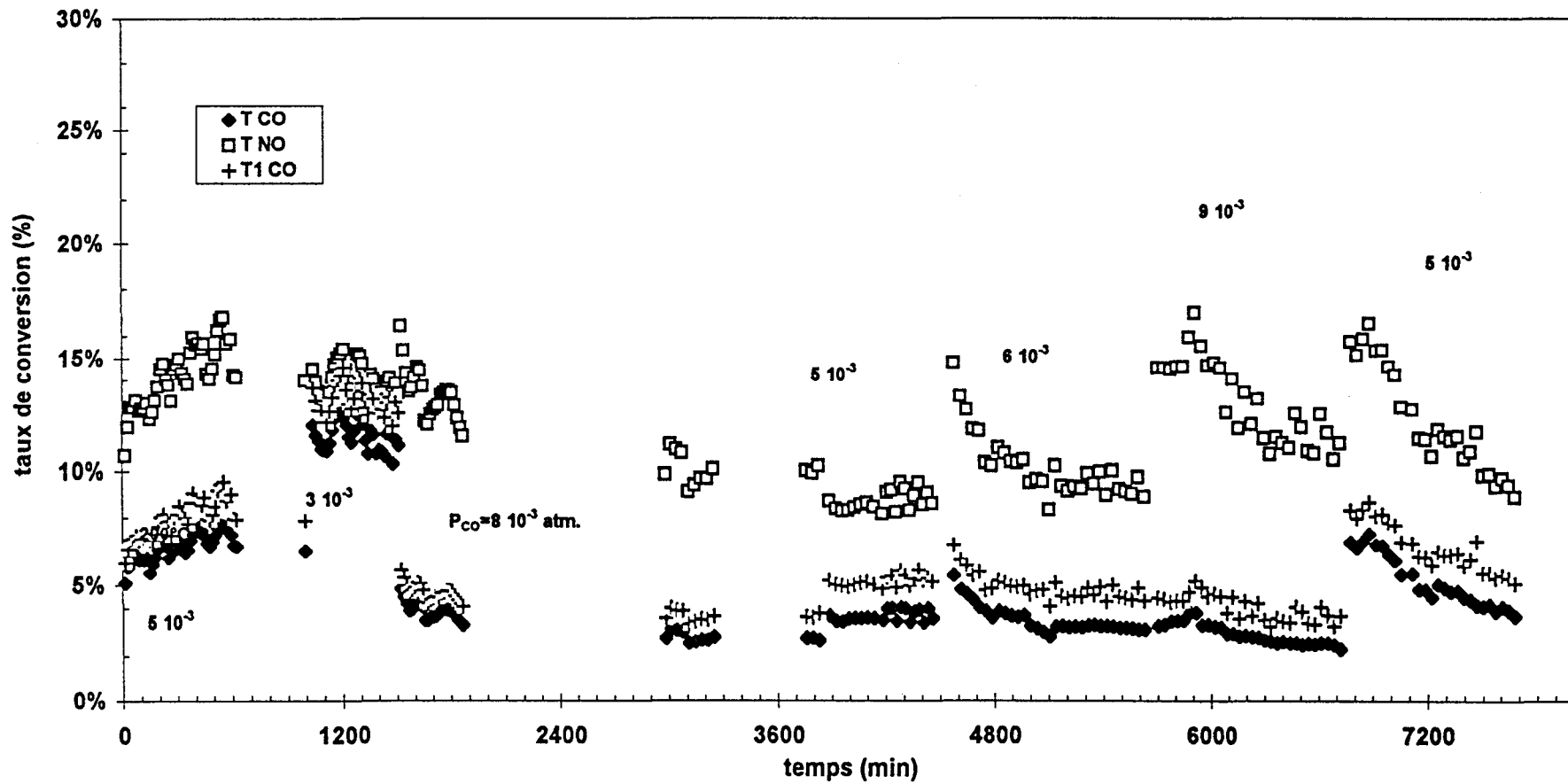
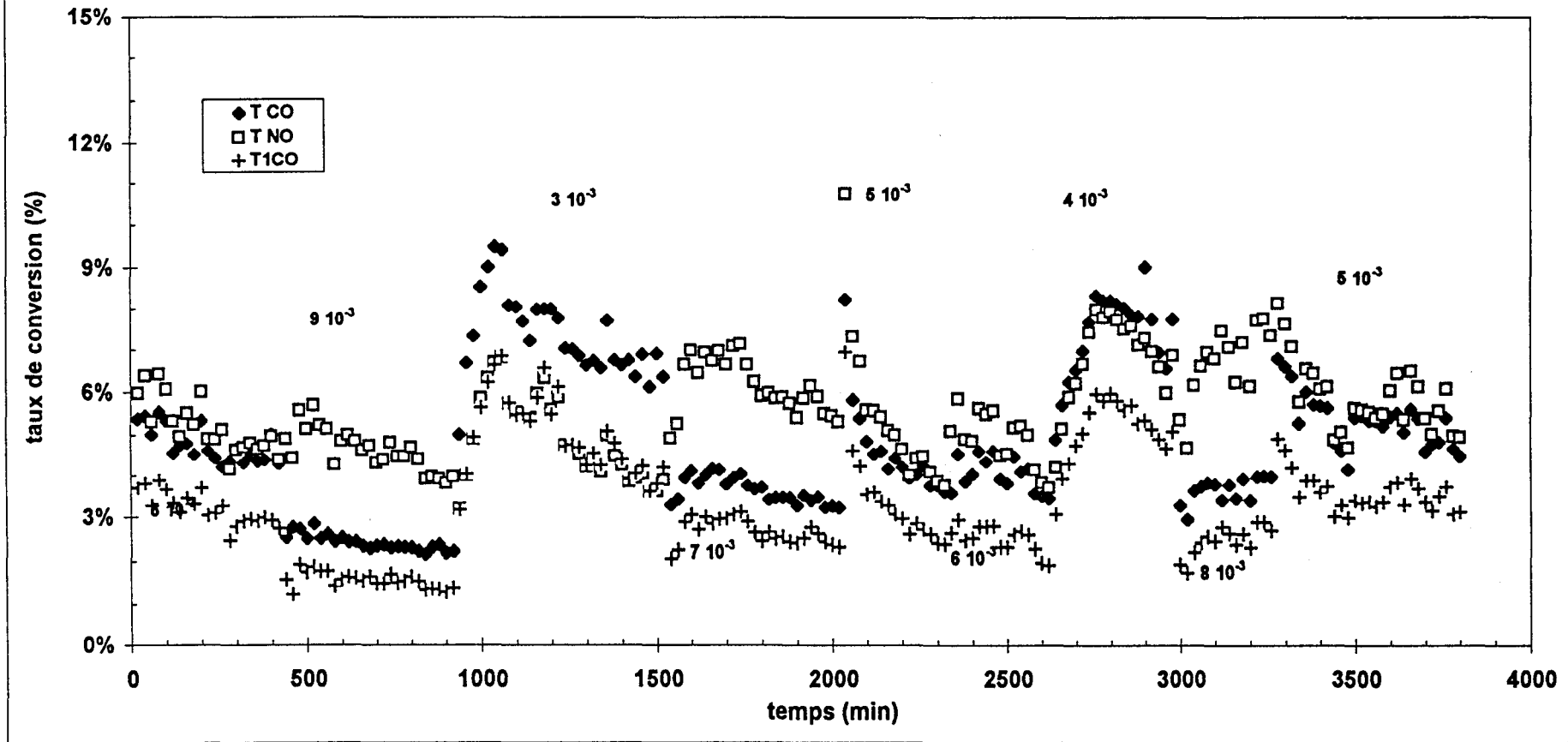
Figure V.41: T_{CO} , T_{1CO} et T_{NO} à 300°C, P_{CO} variable et $P_{NO} = 3,95 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/F

Figure V.42: Effet de P_{CO} sur T_{CO} , T_{1CO} et T_{NO} à $P_{NO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm et à 300°C sur PtRh/F désactivé

B EFFET DE P_{NO}

L'étude de la pression partielle de NO sur le catalyseur PtRh/F neuf et désactivé a été menée à 300°C avec une pression de CO constante restant fixée à 0,005 atm, la pression de NO variant entre 0,003 et 0,009 atm, la VVH était de 25000 h⁻¹.

Les courbes représentant les taux de conversion globaux en CO et NO ainsi que T_{1CO} pour PtRh/F neuf et désactivé (Cf figures V.43 et V.44) montrent que le catalyseur met un certain temps avant d'atteindre un régime de fonctionnement stationnaire, temps pendant lequel une diminution d'activité est lente.

Les courbes représentant T_{N_2} , T_{N_2O} et T'_{CO} n'ont pas été représentées ici car on y observe sensiblement les mêmes caractéristiques.

C DETERMINATION DES LOIS CINETIQUES FORMELLES

PtRh/F neuf			
P_{CO} (10 ⁻³ atm)	P_{NO} (10 ⁻³ atm)	T_{CO} (%)	V_{CO} (10 ⁻⁴ mol/g.h)
4,69	3,41	6,25	8,0
2,65	3,40	12,43	8,9
7,77	3,49	3,2	6,0
5,75	3,57	3,35	6,5
4,61	3,62	8,46	8,0
4,50	1,56	11,06	10,2
4,60	6,94	8,59	8,1
4,57	3,77	9,39	8,8
4,62	3,77	8,34	7,9
4,61	8,25	8,36	7,9
4,66	8,25	7,43	7,1

tableau V.15 : valeurs de V_{CO} sur PtRh/F neuf à 300°C

A partir des résultats obtenus par l'étude des effets des pressions partielles des réactifs, (Cf tableaux V.15 et V.16), il est possible de tracer pour PtRh/F neuf et désactivé $\ln(V_1)$ en fonction de $\ln(P_{CO})$ et de $\ln(P_{NO})$ à P_{NO} et P_{CO} constantes respectivement (Cf figures V.45 à V.48). Remarquons que dans le cas de PtRh/F neuf, les valeurs qui ont été exploitées sont

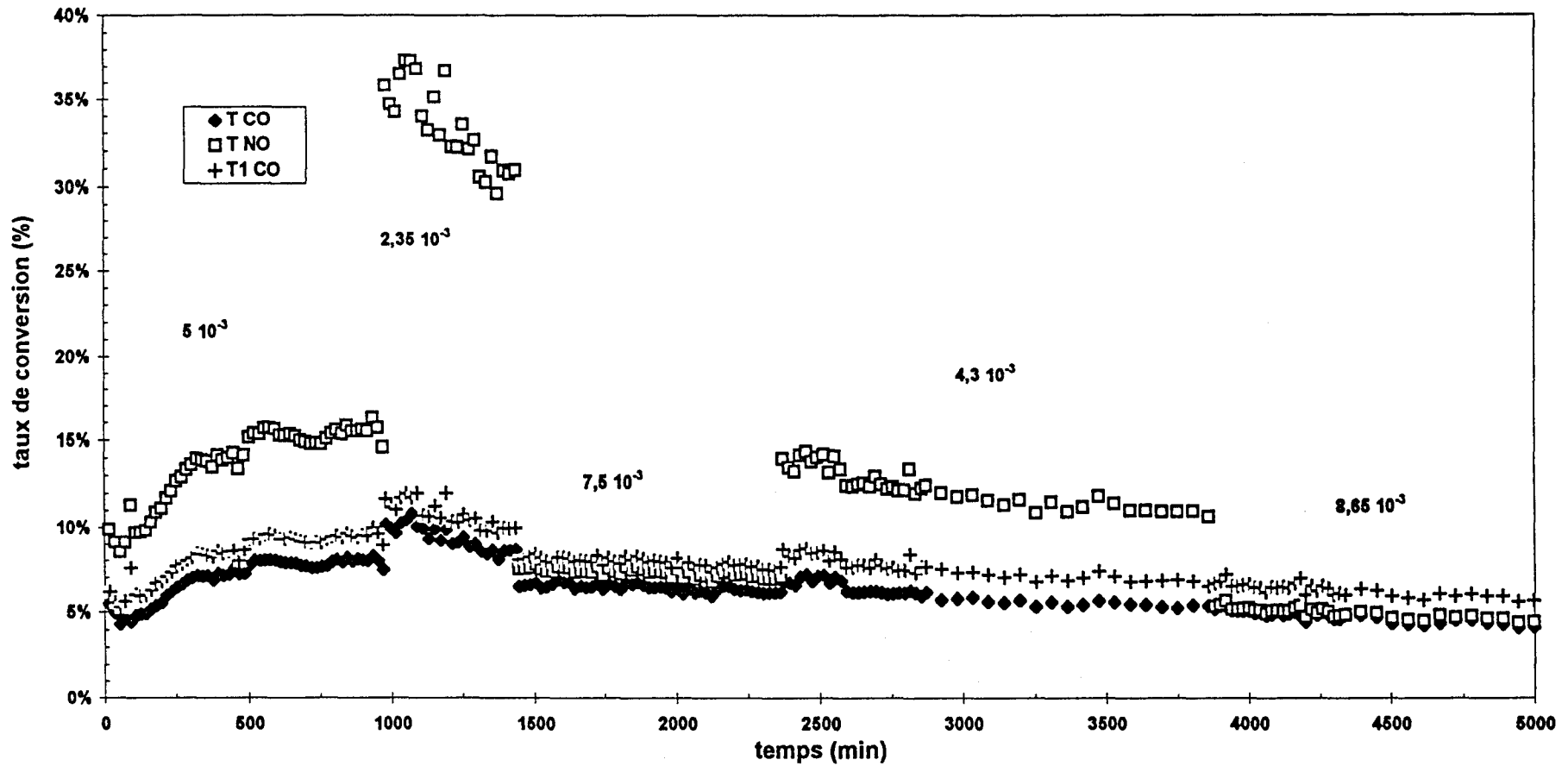
Figure V.43: Effet de P_{NO} sur T_{CO} , T_{1CO} et T_{NO} à $P_{CO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm et à 300°C sur PtRh/F

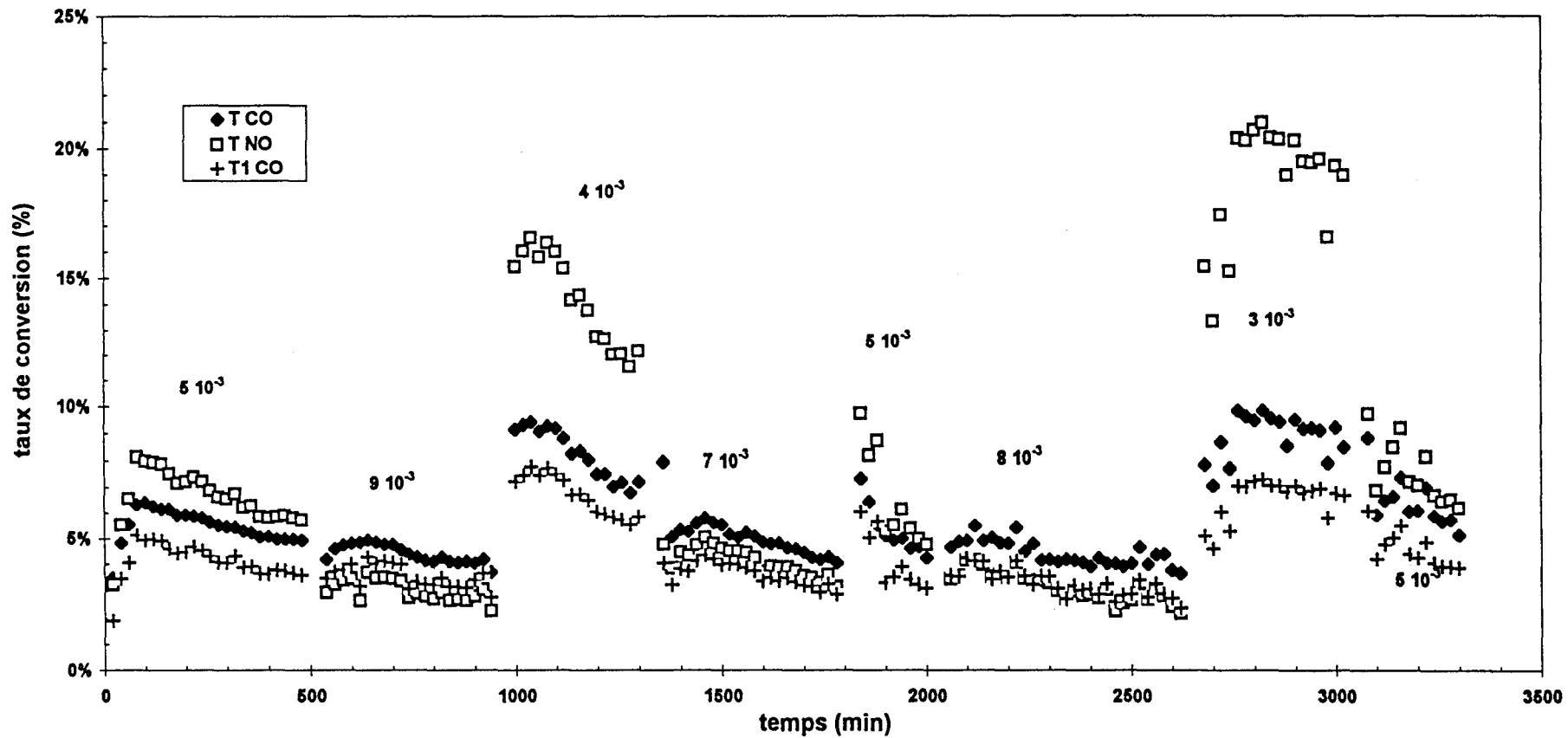
Figure V.44: Effet de P_{NO} sur T_{CO} , $T1_{CO}$ et T_{NO} à $P_{CO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm et à 300°C sur PtRh/F désactivé

Figure V.45: détermination de l'ordre partiel en CO sur PtRh/F

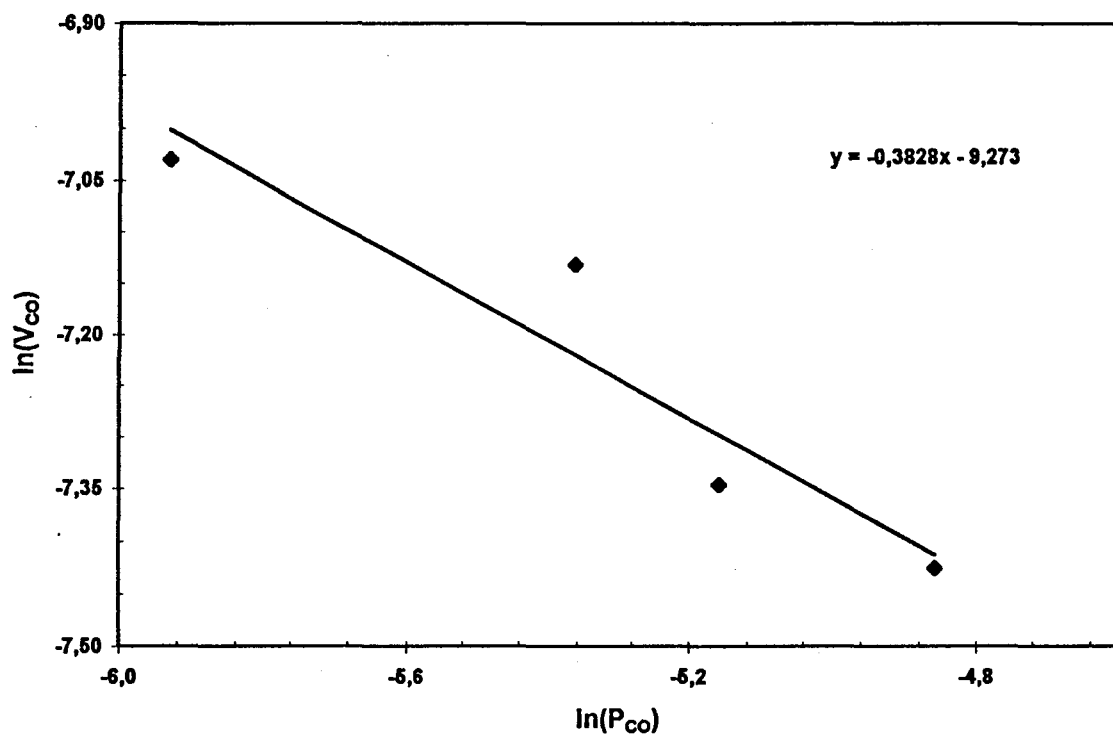


Figure V.46: détermination de l'ordre partiel en CO sur PtRh/F désactivé

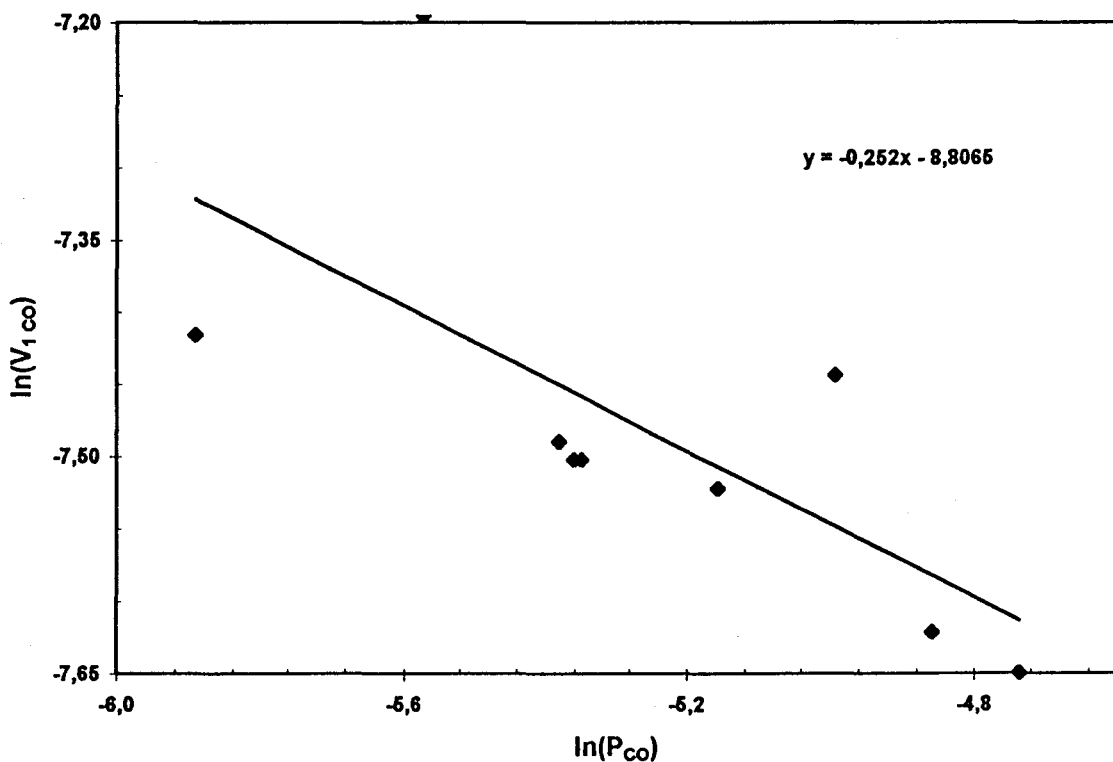


Figure V.47: détermination de l'ordre partiel en NO sur PtRh/F

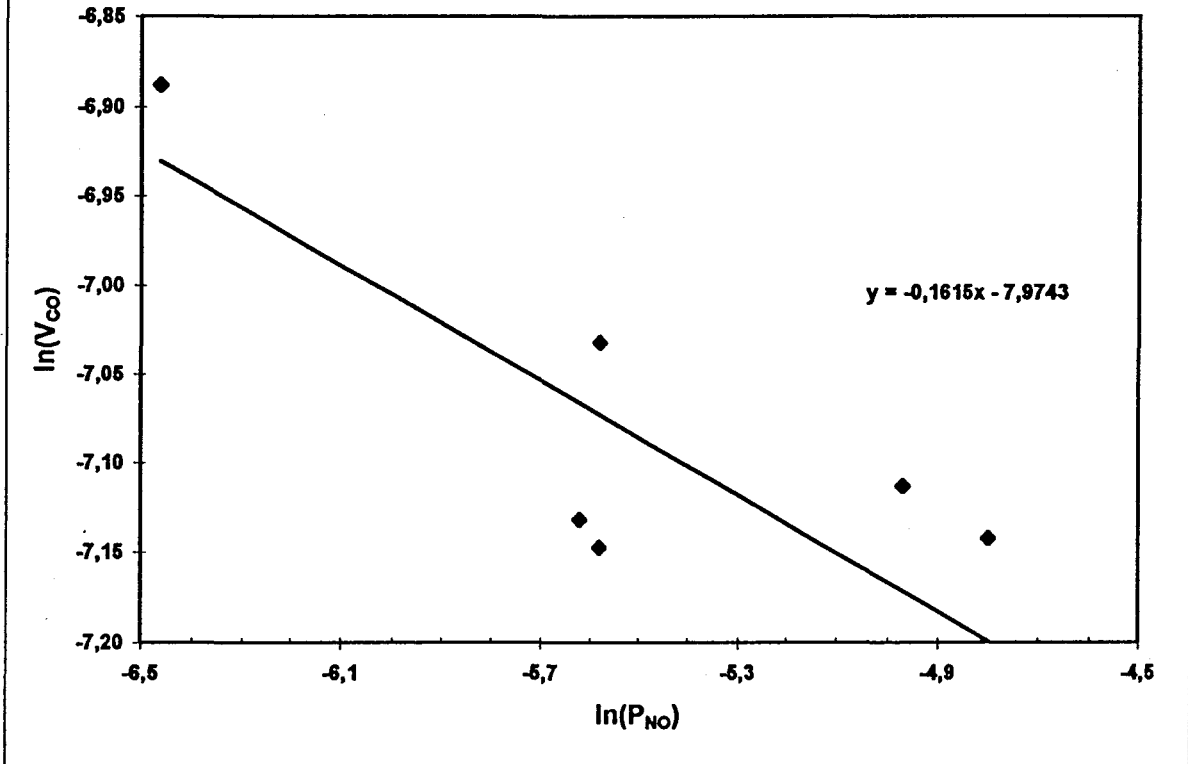
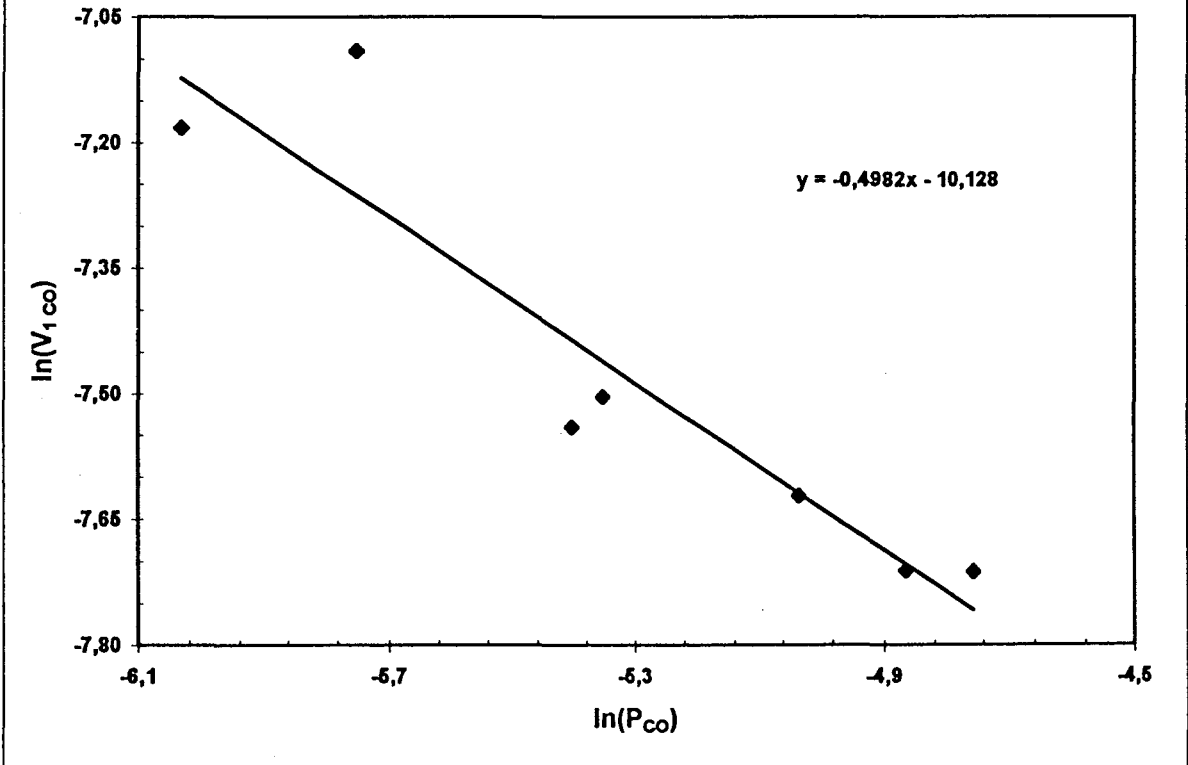


Figure V.48: détermination de l'ordre partiel en NO sur PtRh/F désactivé



celles de la transformation globale de CO et non celles de l'oxydation de CO par NO. En effet, lors de cette expérience, il semble qu'il y ait eu introduction d'air dans le réacteur, d'où une surestimation du taux de formation de N₂ entraînant une forte incertitude sur les valeurs de T_{1CO}. Or sur PtRh/F neuf la participation de la réaction « parasite » à la transformation de CO est très faible, on peut ainsi remplacer T_{1CO} par T_{CO}.

PtRh/F désactivé									
pression de CO atm	pression de NO atm	V _{CO} × 10 ⁻⁴ mol/h.g	V _{NO} × 10 ⁻⁴ mol/h.g	V _{N₂O} × 10 ⁻⁴ mol/h.g	V _{N₂} × 10 ⁻⁴ mol/h.g	V _{1CO norm} × 10 ⁻⁴ mol/h.g	sélectivité en N ₂ O (%)	T _{CO} (%)	T _{NO} (%)
4,75	4,70	5,12	5,79	3,84	1,38	5,52	74	5,0	5,7
8,78	4,75	4,61	5,26	3,84	1,02	4,76	79	2,5	5,1
2,76	4,80	4,81	5,43	5,02	1,02	6,02	83	7,8	5,3
6,79	4,75	5,88	7,27	9,22	1,33	5,85	87	4,1	7,1
4,60	4,65	5,43	6,48	7,07	1,02	5,59	87	5,3	6,3
5,76	4,75	6,02	5,84	4,10	1,13	5,41	78	4,9	5,7
3,80	4,80	7,3	9,02	6,61	1,38	7,50	83	8,9	8,8
7,76	4,75	6,07	6,86	6,15	1,38	4,90	82	3,7	6,7
4,70	4,65	5,64	6,40	4,35	1,33	5,52	77	5,5	6,3
4,71	7,73	1,54	5,64	5,48	1,79	5,51	75	5,75	5,5
4,86	8,60	0,92	8,11	5,16	2,03	4,47	72	2,85	4,4
4,63	3,18	2,25	16,8	14,3	3,20	8,33	82	7,4	20,5
4,75	6,52	1,84	9,75	11,8	1,58	4,89	88	5,0	6,8
4,56	4,50	1,38	10,2	18,0	2,05	5,31	90	8,8	10,0
4,77	7,71	1,18	5,90	10,2	2,30	4,48	82	4,6	3,6
4,29	2,18	4,15	16,8	18,1	1,97	7,60	90	14,2	27,4

tableau V.16 : valeurs de V_{1CO} sur PtRh/F désactivé à 300°C

Les pentes des droites obtenues permettent d'obtenir l'ordre apparent de la réaction d'oxydation de CO par NO. Ces ordres sont reportés dans le tableau V.17 en comparaison avec ceux obtenus sur PtRh/I.

catalyseur	ordre en CO	ordre en NO
PtRh/I	-0,38	0,40
PtRh/F	-0,38	-0,16
PtRh/F désactivé	-0,25	-0,50

tableau V.17: ordres apparents en CO et NO pour les catalyseurs de type PtRh/Al₂O₃

On peut remarquer que l'ordre apparent par rapport à CO est identique pour PtRh/I et PtRh/F. En revanche, cet ordre est plus faible que celui trouvé pour le catalyseur fritté désactivé. Il apparaît alors que le processus de désactivation induit une diminution de l'effet inhibiteur de CO qui a été observé précédemment.

Si l'on considère l'ordre en NO, on note que celui-ci devient négatif pour les catalyseurs frittés. De plus cet effet inhibiteur de NO semble s'accroître lors de la désactivation.

V.2.2 DETERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES

V.2.2.1 Cas d'une adsorption compétitive

Les résultats des précédentes études permettent de vérifier si, dans le cas de PtRh/F neuf et désactivé, le même mécanisme régit la réaction de transformation de NO par CO. Ainsi, si l'hypothèse d'une adsorption compétitive de NO et CO est envisagée, on peut linéariser les vitesses des différents mécanismes retenus, et tracer $(P_{CO} \cdot P_{NO}/V_1)^{0,5}$, $P_{NO}/V_1^{0,5}$, $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ et P_{NO}/V_1 en fonction de P_{CO} et P_{NO} à P_{NO} et P_{CO} constantes respectivement.

On observe pour ces quatre mécanismes des droites, cependant seul le troisième conduit à des valeurs positives pour les différentes constantes cinétiques, excluant les trois autres (cf figures V.49 à V.52).

Les coefficients directeurs des droites $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{NO} et P_{CO} obtenues à P_{CO} et P_{NO} constantes respectivement pour PtRh/F neuf sont:

$$\alpha_{CO} = 97,3 \text{ et } \beta_{CO} = 1,69$$

$$\alpha_{NO} = 289,5 \text{ et } \beta_{NO} = 0,96$$

tandis que dans le cas de PtRh/F désactivé, on relève les valeurs suivantes:

$$\alpha_{CO} = 59,5 \text{ et } \beta_{CO} = 2,64$$

$$\alpha_{NO} = 418,1 \text{ et } \beta_{NO} = 0,79$$

Il est alors possible de calculer les valeurs des constantes cinétiques par méthode graphique pour PtRh/F neuf et désactivé. Ces valeurs sont reportées dans le tableau V.18 en vis-à-vis de celles que donne la méthode d'optimisation.

Figure V.49: $(P_{NO}/V_{CO})^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/F

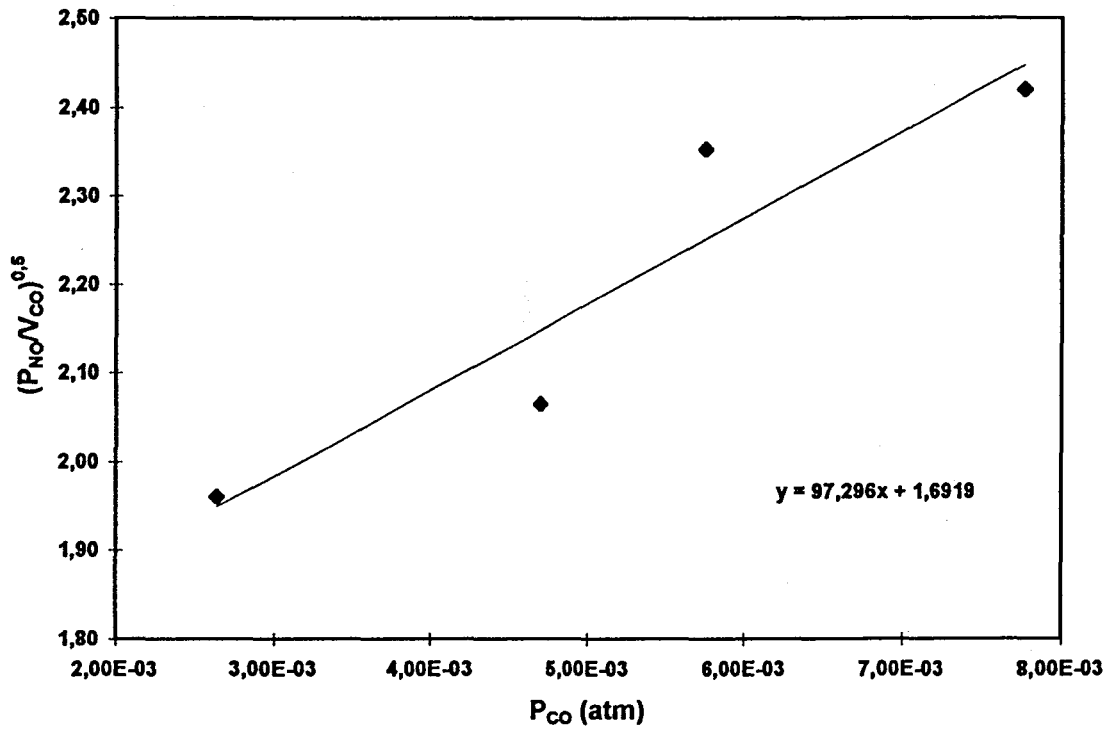


Figure V.50: $(P_{NO}/V_{CO})^{0,5}$ en fonction de P_{CO}
sur PtRh/F désactivé

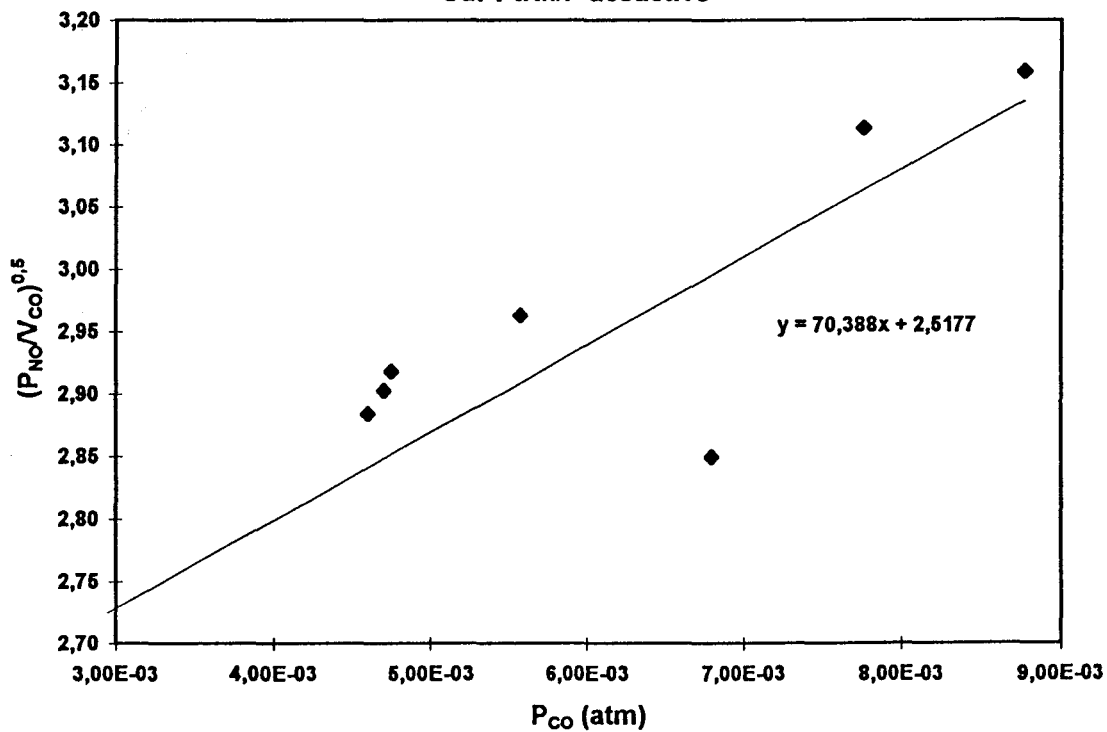


Figure V.51: $(P_{NO}/V_{CO})^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur PtRh/F

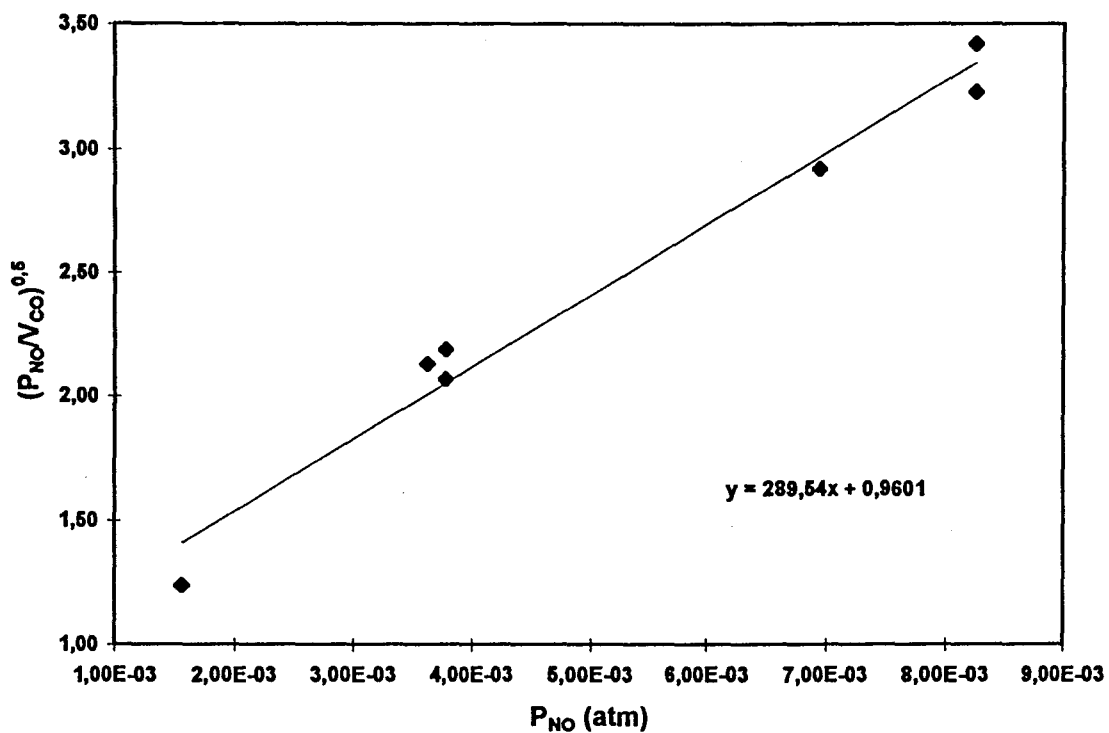
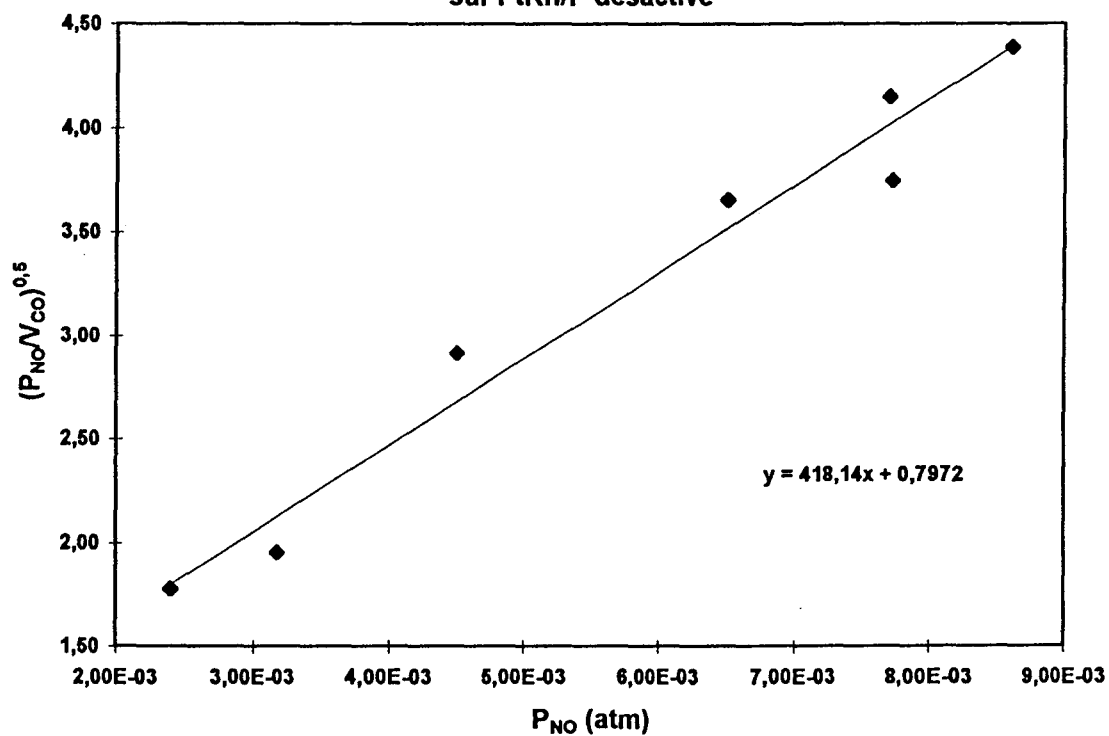


Figure V.52: $(P_{NO}/V_{CO})^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur PtRh/F désactivé



catalyseur	méthode graphique			méthode informatique		
	λ_{CO} atm ⁻¹	λ_{NO} atm ⁻¹	k mol/h.g	λ_{CO} atm ⁻¹	λ_{NO} atm ⁻¹	k mol/h.g
PtRh/I	92	195	1,25 10 ⁻²	92	191	1,29 10 ⁻²
PtRh/F	188	587	7,11 10 ⁻³	188	644	6,32 10 ⁻³
PtRh/F dés.	120	874	4,69 10 ⁻³	207	1357	6,47 10 ⁻³

tableau V.18 : valeurs de k, λ_{NO} et λ_{CO} pour PtRh/F neuf et désactivé

On constate, en tenant compte de l'incertitude liée aux différentes méthodes, qu'il existe un assez bon accord entre les deux jeux de valeurs trouvées.

On note en particulier une forte augmentation de la constante d'équilibre d'adsorption de NO, celle de CO étant augmentée de façon plus modeste. Naturellement, la constante de vitesse de dissociation de NO est diminuée à cause de l'abaissement de l'aire spécifique consécutive au frittage. Ces observations sont valables pour les deux catalyseurs PtRh/F neuf et désactivé. Il est difficile de dire si les constantes d'équilibre d'adsorption sont modifiées par la désactivation vu l'incertitude élevée sur la détermination des grandeurs (points assez mal alignés sur les figures V.49 à V.52).

Ces modifications des valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption, surtout de celle de NO, peuvent vraisemblablement être reliées à l'enrichissement superficiel en rhodium observé en SPX (cf. chapitre III) sur PtRh/F par rapport au PtRh/I. L'adsorption de NO serait par conséquent plus forte sur Rh que sur Pt.

V.2.2.2 Cas d'une adsorption non compétitive

Ainsi que nous l'avons fait pour le catalyseur non fritté, nous avons tenté de déterminer les différentes valeurs des constantes cinétiques dans l'hypothèse d'une adsorption non compétitive de CO sur le platine et de NO sur le rhodium.

Rappelons que trois cas ont été évoqués: une dissociation d'un NO adsorbé sur un site rhodium avec un site platine, un site rhodium ou encore n'importe quel site libre.

Les équations de vitesses correspondant à ces trois cas ont déjà été reportées dans le paragraphe V.1.2.2.

Le cas faisant intervenir un site libre de rhodium pour la dissociation de NO est une nouvelle fois écarté, car il ne fait pas intervenir dans son expression de vitesse la pression en CO.

Il est possible, dans l'hypothèse d'un site libre de platine permettant la dissociation de NO, de tenter une résolution graphique; cependant les valeurs trouvées ($\lambda_{CO} = -296 \text{ atm}^{-1}$ et $\lambda_{NO} = -5096 \text{ atm}^{-1}$ pour le catalyseur neuf; $\lambda_{CO} = -66,3 \text{ atm}^{-1}$ et $\lambda_{NO} = -676 \text{ atm}^{-1}$ pour le catalyseur usagé) sont négatives pour les deux catalyseurs PtRh/F étudiés tant le neuf que l'usagé. De plus, l'essai d'un traitement informatique des résultats ne permet pas de proposer des valeurs. En effet, le solveur n'arrive pas à converger vers un unique jeu de valeurs.

Il apparaît donc impossible de déterminer des valeurs de constantes cinétiques réalistes dans le cas d'adsorptions non compétitives. Il paraît ainsi justifié d'écarter cette hypothèse dans le cas de PtRh/F neuf et désactivé, contrairement à ce qu'on avait noté pour PtRh/I, et de considérer, que, seule une adsorption compétitive peut se dérouler sur ces catalyseurs.

Le fait que l'adsorption non compétitive ne soit pas compatible avec les résultats obtenus sur PtRh/F n'implique pas que cette hypothèse soit à rejeter dans le cas de PtRh/I. En effet, il est possible que par suite à l'enrichissement superficiel en rhodium, la surface de PtRh/F neuf et après désactivation ne présente que des atomes de rhodium, et par conséquent seule l'adsorption compétitive de CO et NO peut se produire. Sur PtRh/I, le platine et le rhodium peuvent se trouver tous les deux en surface, et dans ces conditions l'adsorption non compétitive de CO sur Pt et NO sur Rh peut intervenir.

En fait, le calcul simple, mais approximatif suivant, permet de montrer à partir des dispersions de métal et des teneurs en platine et rhodium, que PtRh/I contient obligatoirement du platine (et du rhodium) en surface. Par contre pour les PtRh/F, si tous les atomes de Rh se trouvent en surface, cette dernière peut n'être constituée que d'atomes de Rh.

Les valeurs des dispersions de 0,26 et 0,64 respectivement pour PtRh/F et PtRh/I permettent d'estimer la taille moyenne des particules métalliques à environ 34 et 14Å en utilisant la formule classique:

$$\bar{d} = \frac{6 \times M \times \bar{d}_{at}}{D \times N \times \rho}$$

où M et ρ sont ici la masse atomique et la masse volumique moyennes du métal, en admettant que toutes les particules ont la même composition moyenne, \bar{d}_{at} est le nombre d'atome de métal pour 1 m² de surface (nous avons pris 10¹⁹ atomes/m²), D est la dispersion et N le nombre d'Avogadro. Les particules métalliques sont supposées sphériques. Les rayons atomiques de Pt et Rh sont sensiblement les mêmes respectivement de 1,39 et 1,34Å. Par conséquent, on voit que dans une sphère de diamètre 34 et 14Å on peut placer 12 à 13 atomes pour PtRh/F et 5 atomes pour PtRh/I respectivement. En admettant qu'un atome de métal se trouve au centre de la particule métallique sphérique, on pourra placer un nombre approximatif d'atomes sur les différentes couches comme cela est reporté dans le tableau V.19.

n° de couche	0	1	2	3	4	5	6	n
nombre atomes	1	3	6	9	12	16	18 à 19	$n \times \pi$

tableau V.19: nombre d'atomes contenus par couche atomique

Pour une particule de 14Å de diamètre, on s'arrêtera donc à la deuxième couche. Elle contiendra environ 10 atomes dont 2 ou 3 de rhodium (une teneur atomique en rhodium de 27,5% correspondant à une teneur en poids de 0,2% en Rh et 1% en Pt). La composition maximale de la surface en rhodium sera donc de 50% environ si tous les atomes de Rh se trouvent en surface. Par contre pour les particules de 34Å (PtRh/F), il y aura 65 ou 66 atomes de métal dans la particule dont environ 18 seront en surface. Le nombre d'atomes de Rh dans la particule étant de 18, on voit que la surface des particules métalliques dans le PtRh/F peut être constitué presque entièrement d'atomes de rhodium compte tenu de l'imprécision sur les mesures et des hypothèses à la base de nos estimations.

Dans ces conditions, on comprend que si les atomes de Rh sont ségrégués à la surface des particules métalliques, sur PtRh/F, il y aura adsorption compétitive de NO et CO sur le Rh. Pour le catalyseur non fritté, il y aura en surface à la fois des atomes de Pt et des atomes de Rh, ce qui autorise une adsorption préférentielle de CO sur Pt et de NO sur Rh.

Rappelons à l'appui de cette thèse les résultats de l'étude infrarouge de CO adsorbé sur PtRh/F montrant des fréquences d'absorption plutôt caractéristiques de CO adsorbé sur rhodium tandis que pour PtRh/I on observait des fréquences caractéristiques de CO adsorbé sur le platine et sur le rhodium.

Revenons sur les résultats obtenus sur PtRh/I dans le cas d'adsorptions non compétitives. La valeur de λ_{NO} , la constante d'équilibre d'adsorption de NO, est dans ce cas très élevée et égale à 450 ou 505 atm⁻¹, valeur assez proche de celle obtenue sur PtRh/F, en

considérant l'incertitude importante sur la détermination de ces valeurs. Ce qui, associé à la valeur de λ_{NO} sur PtRh/I, presque exactement égale à celle calculée pour Pt/Al₂O₃, nous semble un argument en faveur de l'adsorption non compétitive de CO et NO sur Pt et Rh suggérée par les travaux de Nieuwenhuys et coll. [18].

V.3 CONCLUSION

Ce chapitre a mis en évidence l'importance de l'addition de rhodium à un catalyseur Pt/Al₂O₃ sur la cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO. Cet additif entraîne bien sûr une augmentation bien connue et déjà signalée maintes fois de la vitesse de réaction, mais aussi une diminution de l'effet inhibiteur de CO puisque l'ordre apparent en CO passe de -0,84 sur Pt/Al₂O₃ à -0,38 sur PtRh/I. Au contraire l'ordre en NO diminue: 0,40 au lieu de 0,95 sur Pt/Al₂O₃ ou même -0,5 pour PtRh/F neuf et désactivé.

On a par ailleurs montré que le mécanisme de réaction sélectionné pour l'oxydation de CO par NO sur les catalyseurs au platine s'applique également sur PtRh/I. Pour l'établissement des équations de vitesse qui découlent de ce mécanisme de réaction, nous avons envisagé deux hypothèses. La première admet une adsorption compétitive de CO et NO sur les mêmes sites d'adsorption qui peuvent être des sites de platine ou de rhodium que nous n'avons pas discernés. Dans ces conditions, les constantes cinétiques qui découlent de ce mécanisme peuvent être considérées comme moyennes pour Pt et Rh. La seconde hypothèse qui a été inspirée des travaux de Nieuwenhuys et coll, fait intervenir une adsorption préférentielle de CO sur Pt et de NO sur Rh qui a été appelée adsorption non compétitive. Les deux hypothèses sont compatibles avec les résultats expérimentaux sur PtRh/I et conduisent à des jeux de valeurs très plausibles pour les constantes d'équilibre d'adsorption de CO et NO (λ_{CO} et λ_{NO}) ainsi que pour la constante de vitesse de dissociation de NO adsorbé moléculairement. Dans les deux cas on constate que l'ajout de Rh à Pt augmente très notablement l'adsorption de NO, mais change assez peu celle de CO. Il augmente légèrement la constante de vitesse de dissociation de NO dans l'hypothèse de l'adsorption compétitive. Nous avons montré que cette étape de dissociation fait intervenir NO adsorbé sur Rh et un site libre de Pt. Au contraire, pour les catalyseurs PtRh/F, seule l'expression de vitesse qui admet une adsorption compétitive de CO et NO semble vérifiée. Dans ces conditions, la constante d'équilibre d'adsorption de NO est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur PtRh/I avec l'adsorption non compétitive. Des considérations à partir des valeurs de dispersion des métaux sur les deux bimétalliques frittés et non frittés, la mise en évidence d'un enrichissement superficiel en Rh pour le PtRh/F, et les valeurs des fréquences d'absorption infrarouge de CO adsorbé sur les deux catalyseurs, ont montré que, à la surface du PtRh/I, se trouvent obligatoirement des atomes de platine (associés

très probablement à des atomes de rhodium), tandis qu'il est possible que la surface des particules métalliques du PtRh/I soit constituée uniquement d'atomes de rhodium. Ce qui expliquerait que seule l'hypothèse de l'adsorption compétitive convienne pour PtRh/F, mais que sur le PtRh/I l'adsorption non compétitive puisse avoir lieu. Par ailleurs, dans ce dernier cas (adsorption non compétitive sur PtRh/I), la valeur de la constante d'équilibre d'adsorption de CO est presque exactement la même que sur Pt/Al₂O₃, tandis que λ_{NO} est, comme on l'a rappelé plus haut, du même ordre de grandeur que celle obtenue sur PtRh/F dont la surface pouvait être constituée uniquement de rhodium (Cf. étude infrarouge). Cette observation, associée aux résultats de Nieuwenhuys, nous semble un bon argument en faveur de l'adsorption non compétitive.

L'ajout de rhodium modifie également de façon notable la sélectivité de la conversion de NO en diminuant la formation de N₂O, en même temps que le chemin réactionnel. La formation de N₂ a lieu presque uniquement par recombinaison de N_{ads} et de NO_{ads} (comme celle de N₂O) tandis que sur Pt c'est le processus par recombinaison de deux atomes d'azote adsorbés qui se trouve favorisé par rapport au précédent. Ceci entraîne une valeur pratiquement constante de la sélectivité en N₂O (S_{N₂O}) quelles que soient les pressions partielles de CO et de NO mais aussi la température. Cette insensibilité de la sélectivité de la conversion de NO a également été reportée sur un Rh(111) [43]. Ces deux observations sont également en faveur de l'hypothèse de l'adsorption non compétitive puisque, dans ce cas, les réactions de recombinaison font intervenir NO et N tous deux adsorbés sur rhodium sans intervention du platine.

CHAPITRE VI

REACTION CO + NO



EFFETS D'UN AJOUT DE CERIUM A UN CATALYSEUR BIMETALLIQUE DE TYPE PtRh/Al₂O₃

Chapitre VI : EFFETS D'UN AJOUT DE CERIUM A UN CATALYSEUR BIMETALLIQUE DE TYPE PtRh/Al₂O₃

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence de l'ajout de cérine à un catalyseur PtRh/Al₂O₃ sur la cinétique de la réaction CO + NO et sur son mécanisme. En effet, le catalyseur utilisé réellement dans le procédé de dépollution des gaz d'échappement automobiles est un catalyseur de type PtRhCeO₂/Al₂O₃. Cet ajout de cérine a pour but d'améliorer l'efficacité du catalyseur tant en milieu réducteur (mélange trop riche en carburant) qu'en milieu oxydant (mélange trop pauvre), la cérine jouant un rôle régulateur sur le milieu réactionnel par sa capacité à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le libérer en milieu réducteur. Elle peut, grâce à ses propriétés redox intrinsèques, activer l'oxydation de CO et à son contact, les propriétés d'adsorption des métaux nobles peuvent être modifiées.

Un échantillon de PtRhCeO₂/Al₂O₃ a été préparé à l'IFP. Il contient 12% en poids de CeO₂, 1% de platine et 0,2% de rhodium. Ses caractéristiques principales sont reportées dans le tableau III.1 (cf caractérisation des catalyseurs).

Il est nécessaire, avant d'entreprendre l'étude cinétique, de rappeler brièvement les résultats obtenus par C.Dathy [34] sur ce catalyseur.

Lors de l'étude en programmation de température de la réaction de réduction de NO par CO sur PtRh/Al₂O₃ neuf, que nous avons appelé PtRh/I, et PtRhCeO₂/Al₂O₃, ce dernier présentait deux domaines d'activité distincts contrairement au catalyseur ne contenant pas de cérine. La figure VI.1 permet d'avoir d'une bonne idée de ce phénomène.

Le premier domaine d'activité de PtRhCeO₂/Al₂O₃ se situe à basse température entre 100 et 280°C. Dans le second domaine, à plus haute température (supérieure à 300°C), les courbes de conversion observées sur les catalyseurs PtRhCeO₂/Al₂O₃ et PtRh/I se superposent approximativement. Ainsi, dans ce domaine de température, les performances de ces deux catalyseurs sont comparables.

Figure VI.1: Taux de conversion de CO sur PtRh/Al₂O₃ et PtRh/Al₂O₃-CeO₂ en fonction de la température

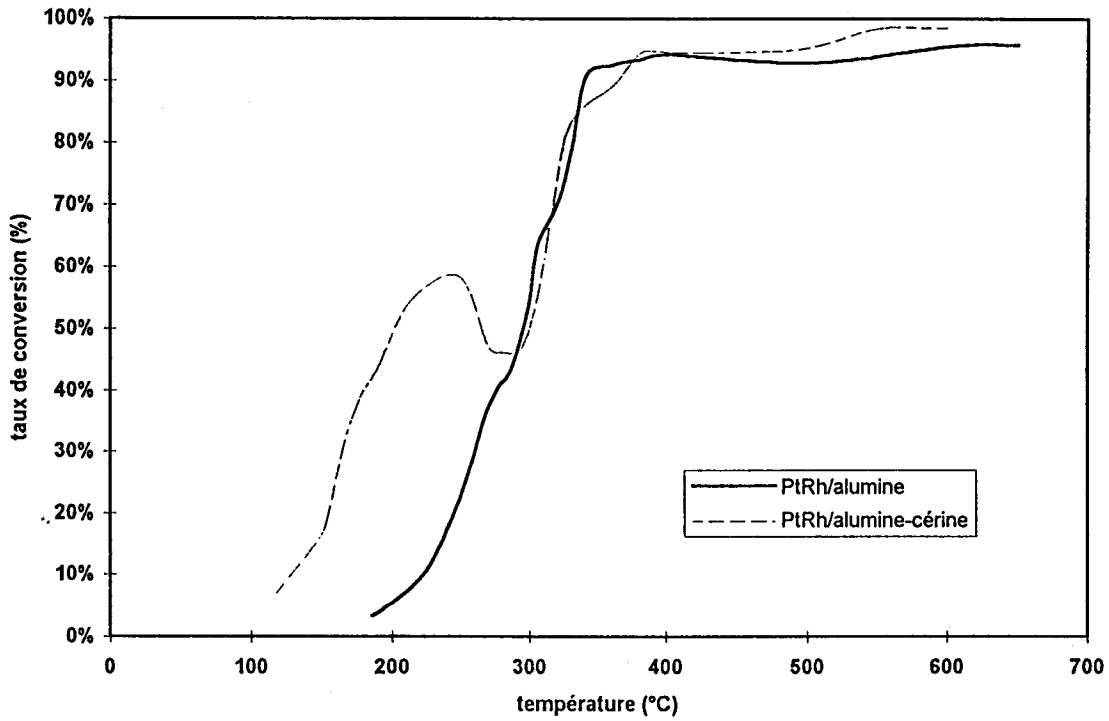
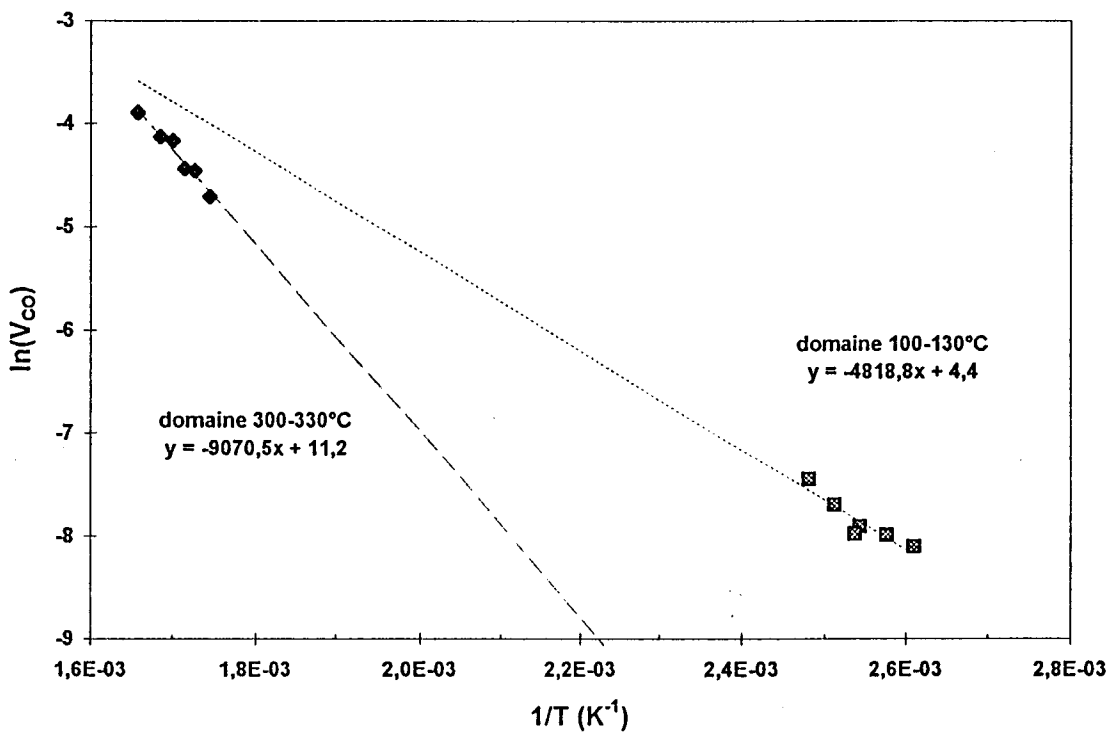


Figure VI.2: droites d'Arrhénius $\ln(V_{CO})=f(1/T)$ sur PtRh/Al₂O₃-CeO₂



Ces deux domaines d'activité ont été interprétés de la façon suivante : l'intervention de la cérine dans le mécanisme réactionnel entraîne une forte augmentation, à basse température, de l'activité du PtRhCeO₂/Al₂O₃ par rapport à PtRh/l. Dans cette zone CO serait oxydé par la cérine, celle-ci serait ensuite réoxydée par NO. Cependant la vitesse de ce second processus pourrait être plus lente que celle du premier, provoquant ainsi une réduction de la cérine et une diminution de l'activité. Le deuxième domaine d'activité, à haute température, correspondrait à une catalyse faisant intervenir uniquement les métaux déposés sur un support Al₂O₃-CeO₂ réduit.

Il nous a alors semblé nécessaire de mener des études cinétiques de l'oxydation de CO par NO à la fois dans le domaine haute température (vers 300°C), et dans un domaine de température plus faible.

VI.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

L'effet de la température sur les taux de conversion des réactifs de la réaction CO + NO a été étudié sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃ dans deux domaines de température distincts, l'un dans une gamme s'étendant entre 100 et 130°C, le deuxième étant compris entre 300 et 330°C.

Les vitesses obtenues lors de ces expériences sont reportées dans le tableau VI.1.

On peut remarquer qu'à température élevée, la vitesse v_1 d'oxydation de CO par NO est sensiblement égale à la vitesse globale de disparition de CO, ce qui montre que la réaction supplémentaire mentionnée auparavant ne se produit pas. A basse température il semblerait qu'il en soit de même. Cependant on peut noter que la vitesse v_1 est, dans certains cas, un peu supérieure à la vitesse totale de disparition de CO, v_{CO} , ce qui pourrait peut-être faire soupçonner une légère rentrée d'air dans l'appareillage. Ceci entraîne donc sans doute une incertitude sur la détermination des énergies d'activation correspondant au processus de formation de N₂, de disparition de NO et de réduction de CO par NO.

haute température								
temp. (°C)	V _{CO} 10 ⁻² mol/g.h	V _{NO} 10 ⁻² mol/g.h	V _{N2O} 10 ⁻² mol/g.h	V _{N2} 10 ⁻² mol/g.h	V _{1CO} 10 ⁻² mol/g.h	Sél. en N ₂ O (%)	T _{CO} (%)	T _{NO} (%)
330	2,02	2,98	1,73	1,24	2,12	58,2	4,10	6,73
320	1,60	2,35	1,26	1,01	1,60	55,5	3,26	5,31
310	1,17	1,54	0,73	0,74	1,09	49,7	2,37	3,48
300	0,90	1,17	0,47	0,71	0,84	38,8	1,83	2,65
306	1,15	1,47	0,61	0,93	1,09	39,6	2,33	3,32
315	1,54	2,04	0,87	1,20	1,47	42,0	3,13	4,62
330	2,03	2,75	1,25	1,48	1,96	45,8	4,21	6,21
basse température								
temp. (°C)	V _{CO} 10 ⁻² mol/g.h	V _{NO} 10 ⁻² mol/g.h	V _{N2O} 10 ⁻² mol/g.h	V _{N2} 10 ⁻² mol/g.h	V _{1CO} 10 ⁻² mol/g.h	Sél. en N ₂ O (%)	T _{CO} (%)	T _{NO} (%)
120	3,64	8,21	5,14	2,12	4,69	70,8	3,55	9,10
125	4,50	9,38	6,55	2,71	5,98	70,7	4,39	10,40
130	5,79	10,59	7,99	2,89	6,88	73,9	5,65	11,75
110	3,01	3,99	1,95	1,60	2,58	54,9	2,94	4,43
115	3,36	3,79	2,34	1,71	2,88	57,8	3,28	4,20
121	3,41	8,13	4,48	2,34	4,58	65,7	3,33	9,02

tableau VI.1 : vitesses de transformation observées sur PtRhCeO₂/Al₂O₃
 dans deux domaines de températures

Les énergies d'activation déterminées à partir des droites d'Arrhénius, sont reportées dans le tableau VI.2. Un exemple est donné figure VI.2, où est représenté Ln(V_{CO}) = f(1/T) dans les deux domaines de température.

catalyseur	domaines de température	E _a CO kcal/mol	E _a NO kcal/mol	E _a N ₂ O kcal/mol	E _a N ₂ kcal/mol	E _a 1CO kcal/mol
PtRh/Al ₂ O ₃	260 - 300°C	28,5	28,9	29,5	29,3	29,4
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	300 - 330°C	18,1	20,6	26,6	14,1	20,1
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	100 - 130°C	9,6	17,8	23,8	10,2	16,6

tableau VI.2 : énergies d'activation observées sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

Un point important à souligner est la diminution sensible de l'énergie d'activation associée au processus de transformation globale de CO pour PtRhCeO₂/Al₂O₃ par rapport

à celle qui a été observée pour PtRh/I dans des conditions similaires. Notons également que l'énergie d'activation d'apparition de N₂ est bien inférieure à celle de N₂O, ce qui est très différent des résultats obtenus sur PtRh/I pour lequel ces deux énergies d'activation étaient égales.

Cette diminution est encore plus accentuée quand le catalyseur contenant de la cérine travaille dans le domaine des basses températures. L'énergie d'activation de formation de N₂O, ici encore, est nettement plus élevée que celle de N₂ puisque la différence de 13,6 kcal/mol est du même ordre de grandeur qu'à plus haute température. D'une manière générale, l'ajout de cérine au catalyseur semble, dans une même gamme de température, provoquer une diminution de la valeur de l'énergie d'activation pour chaque transformation.

VI.2 EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE DES REACTIFS

L'étude de l'influence de la pression partielle de CO et NO a été menée à deux températures distinctes, 120°C et 300°C.

Les conditions expérimentales étaient : VVH= 25000 h⁻¹, masse de catalyseur : 0,2 g de catalyseur dilué dans 0,8 g d'alumine.

La pression de NO est fixée à 5.10⁻³ atm tandis que celle de CO varie de 5 à 9.10⁻³ atm lors de l'étude de P_{CO}.

La pression de CO est maintenue à 5.10⁻³ alors que P_{NO} varie entre 1,5 et 5.10⁻³ atm dans l'étude de l'influence de NO.

VI.2.1 ETUDE CINETIQUE A 300°C

VI.2.1.1 Détermination des ordres partiels

Un exemple des courbes des taux de conversion en fonction du temps à P_{NO} variable et P_{CO} constante est illustré figure VI.3, et celle obtenue à P_{NO} constante et P_{CO} variable est représentée figure VI.4.

Une fois encore, on observe un temps de mise en régime d'environ 3 heures après l'introduction du mélange réactionnel avant d'atteindre un régime stationnaire.

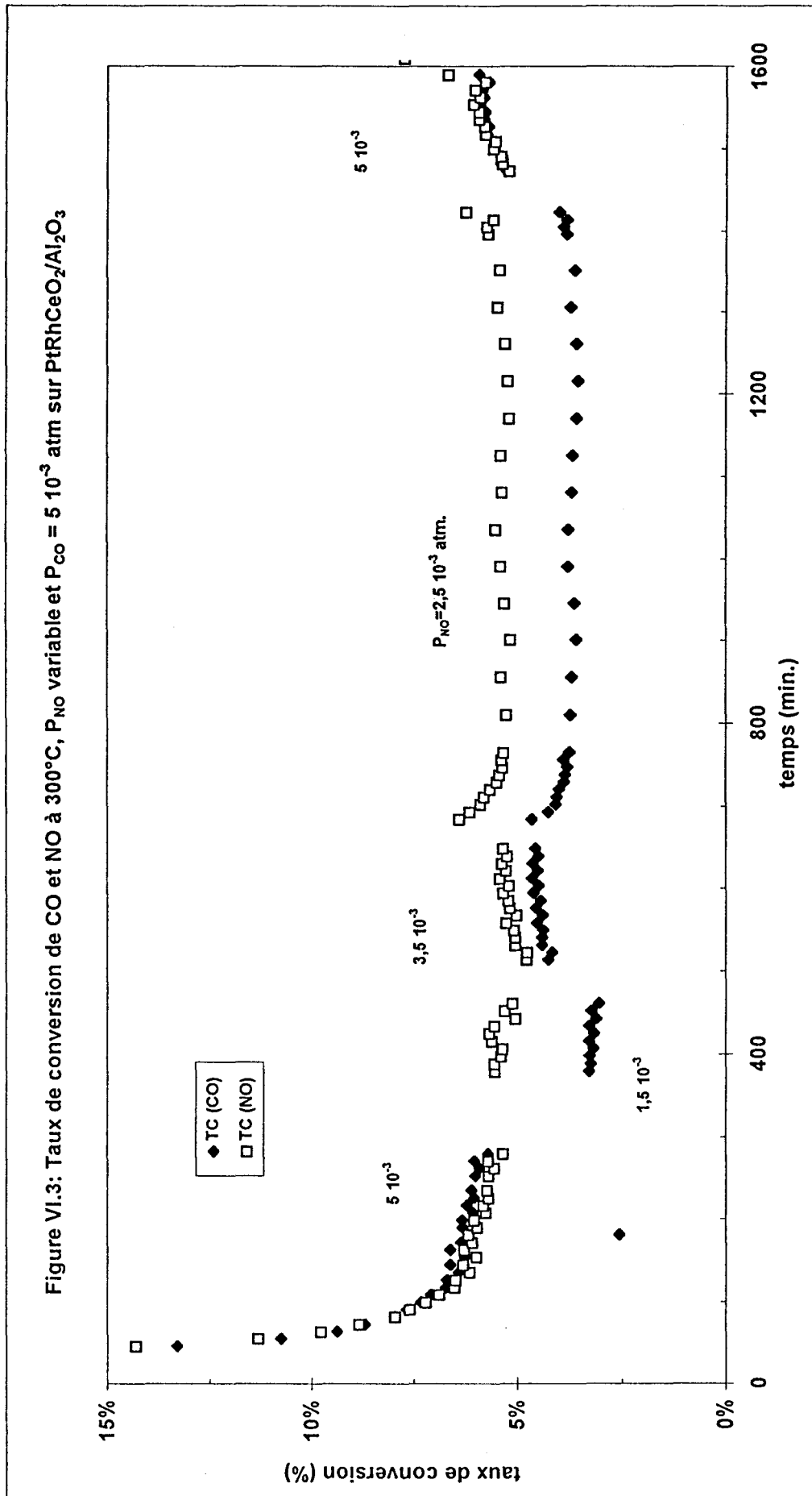


Figure VI.4: Taux de conversion de CO et NO à 300°C, P_{CO} variable et P_{NO} = 5 10⁻³ atm sur PtRh-CeO₂/Al₂O₃

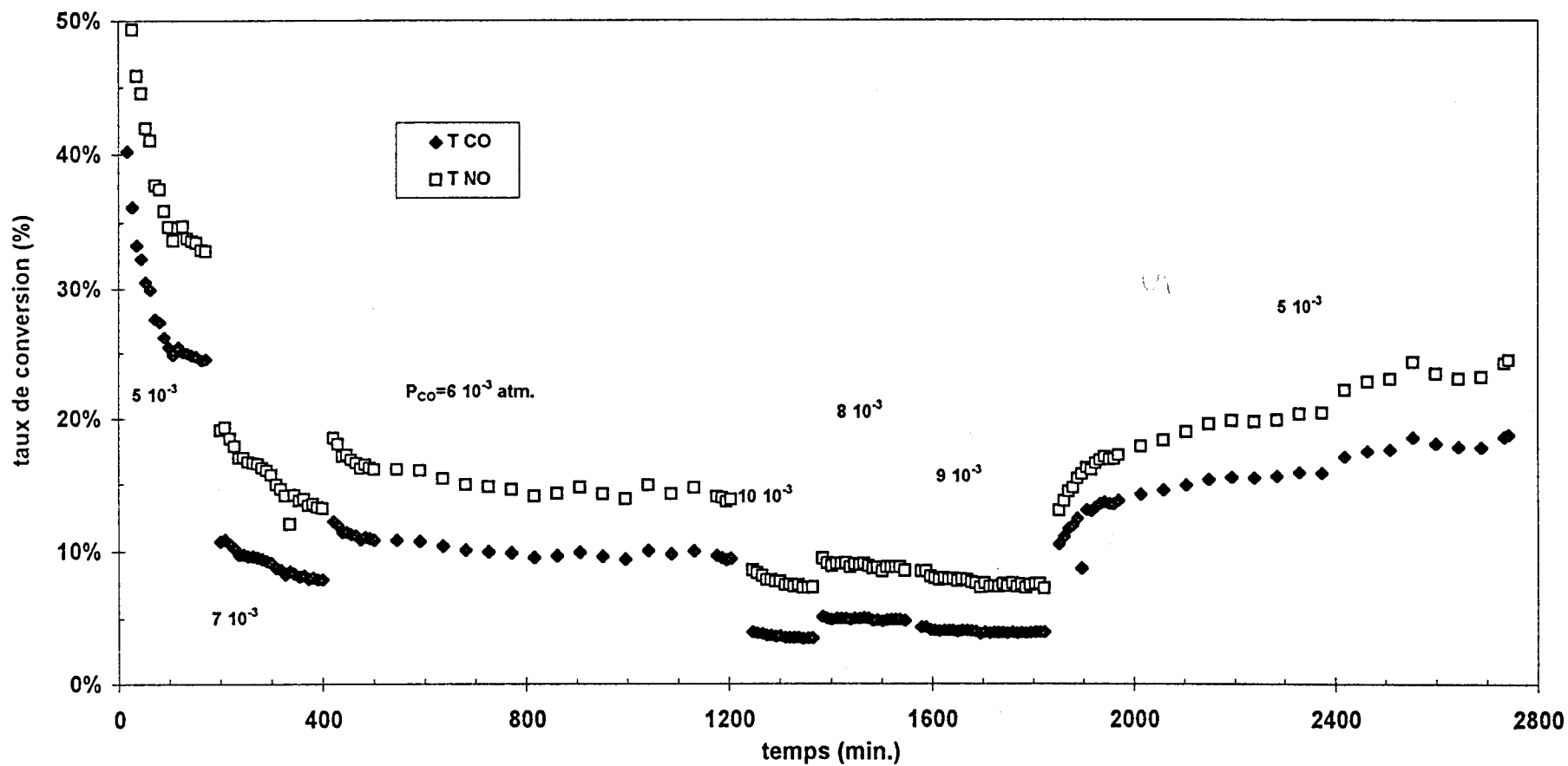


Figure VI.5: ordre partiel en NO à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

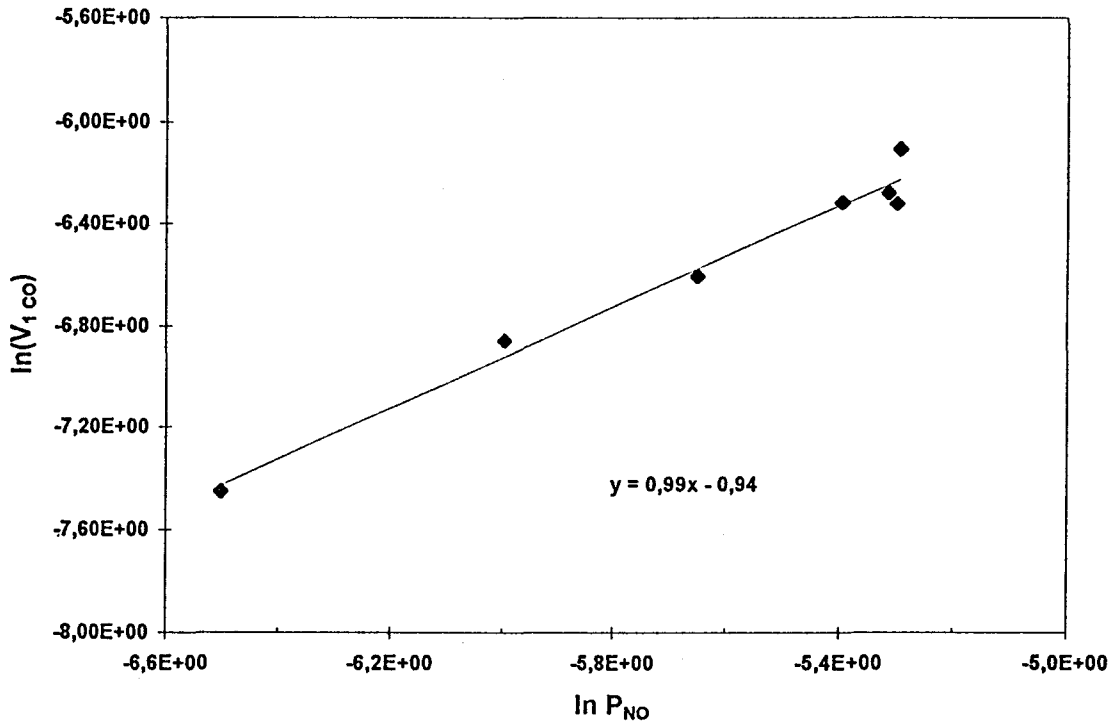
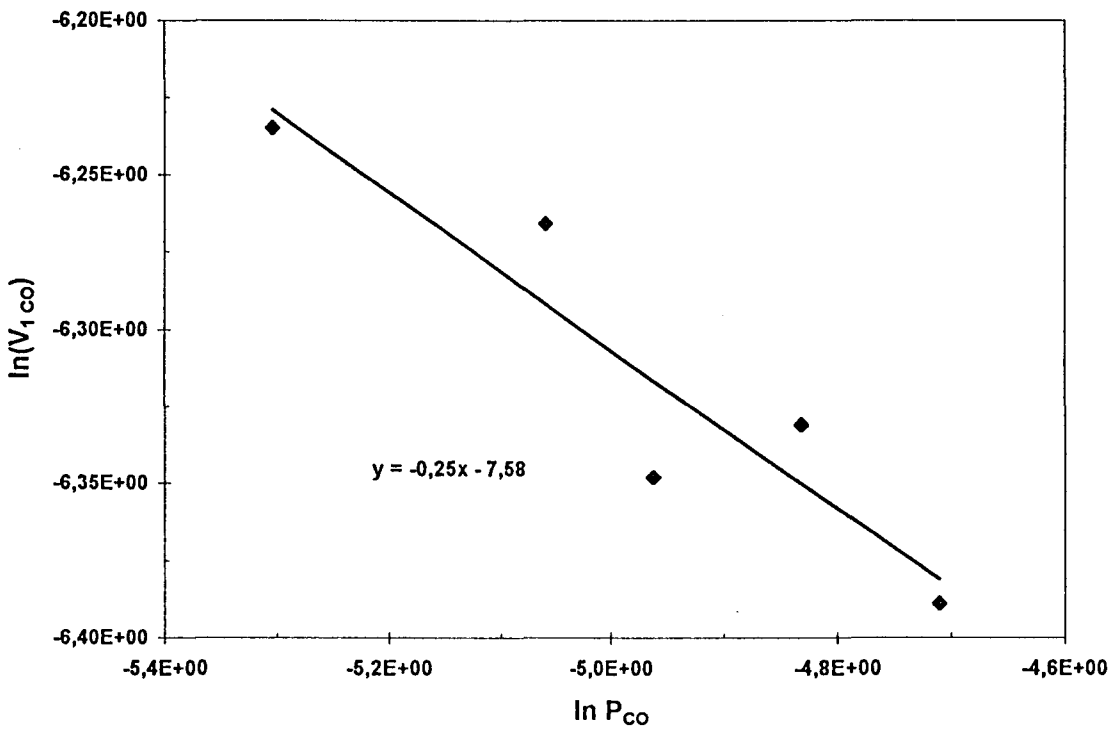


Figure VI.6: ordre partiel en CO à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



A partir de ces courbes, on peut calculer les vitesses initiales d'oxydation de CO par NO pour les différentes pressions de CO et NO (cf. tableau VI.3) et donc déterminer les ordres partiels en NO et CO pour PtRhCeO₂/Al₂O₃. Les droites obtenues sont tracées dans les figures VI.5 et VI.6 alors que les valeurs des ordres sont regroupées dans le tableau VI.4.

P_{CO} $\times 10^3$ atm	P_{NO} $\times 10^3$ atm	V_{CO} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{NO} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{N_2O} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{N_2} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{1CO} $\times 10^3$ mol/h.g	sélectivité en N ₂ O (%)	T_{CO} (%)	T_{NO} (%)
4,97	4,99	2,77	2,45	1,64	0,86	1,96	65,5	6,8	5,89
5	1,5	1,66	0,75	0,48	0,27	0,58	63,5	4,04	6,00
5,02	3,52	2,49	1,75	1,15	0,59	1,35	66,0	6,05	5,97
4,97	2,49	2,13	1,25	0,83	0,42	1,05	66,0	5,24	6,02
4,9	4,92	2,65	3,13	2,08	1,05	1,88	66,5	6,6	7,63
4,97	4,54	2,61	2,25	1,49	0,76	1,81	66,0	6,4	5,95
5	5	3,09	2,71	1,76	0,94	2,23	65,1	7,55	6,5
4,97	4,99	2,40	2,52	1,43	1,10	1,96	56,5	5,8	6,07
7	5,04	2,26	2,56	1,47	1,08	1,75	57,6	3,88	6,09
6,05	5,04	2,28	2,73	1,57	1,15	1,9	57,7	4,53	6,49
7,98	5,01	2,32	2,76	1,57	1,19	1,78	56,8	3,486	6,6
9	5,04	2,31	2,23	1,29	0,94	1,68	57,9	3,08	5,3

tableau VI.3 : vitesse d'oxydation de CO par NO à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

catalyseur	ordre en CO	ordre en NO
PtRh/I	-0,4	0,4
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	-0,25	0,99

tableau VI.4 : ordres partiels en CO et NO à 300°C

On observe qu'un ajout de cérium sur le catalyseur tend à diminuer l'effet inhibiteur de CO sur la réaction.

Par ailleurs, on note que l'ordre partiel par rapport à NO augmente notablement.

VI.2.1.2 Détermination des paramètres cinétiques

A REACTION D'OXYDATION DE CO PAR NO

Si on admet l'explication proposée précédemment pour rendre compte de l'évolution de la conversion en fonction de la température, à 300°C la cérine réduite n'interviendrait plus dans le mécanisme de réaction et seuls les métaux auraient un rôle catalytique dans ce domaine de température. Nous avons par conséquent repris les équations de vitesse obtenues pour la réaction d'oxydation de CO par NO sur le catalyseur PtRh/l et qui dérivent de deux jeux d'hypothèses différents concernant la façon dont les gaz sont adsorbés.

1 cas d'une adsorption compétitive

En représentant $P_{CO}P_{NO}/V_1$, $P_{NO}/(V_1)^{0,5}$, $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ et P_{NO}/V_1 en fonction de P_{NO} et P_{CO} , on constate une nouvelle fois que seul le troisième mécanisme, déjà sélectionné pour des catalyseurs à base de platine et de platine-rhodium, conduit à des valeurs cinétiques cohérentes. Sur les figures VI.7 et VI.8 ont été reportées les variations de $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} et P_{NO} respectivement. Les coefficients des droites ainsi obtenues sont $\alpha_{CO} = 31,01$, $\beta_{CO} = 1,45$, $\alpha_{NO} = 18,66$ et $\beta_{NO} = 1,57$. Ces valeurs permettent de calculer les constantes d'équilibre d'adsorption de NO et CO ainsi que la constante de vitesse de dissociation de NO. Celles-ci sont reportées dans le tableau VI.5 avec les valeurs obtenues à l'aide de la méthode informatique.

catalyseur	Linéarisation			optimisation		
	λ_{CO} atm ⁻¹	λ_{NO} atm ⁻¹	k_{10} mol/g.h	λ_{CO} atm ⁻¹	λ_{NO} atm ⁻¹	k_{10} mol/g.h
PtRh/Al ₂ O ₃	93,5	195	1,25 10 ⁻²	91,8	191	1,29 10 ⁻²
PtRhCeO ₂ /Al ₂ O ₃	23,1	14,9	3,78 10 ⁻²	21,6	14,3	3,4 10 ⁻²

tableau VI.5 : valeurs des constantes cinétiques pour PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 300°C

La concordance entre les valeurs obtenues par la méthode graphique avec celles provenant de la méthode informatique est acceptable.

Un fait significatif est la très nette diminution des constantes d'équilibre d'adsorption de CO et NO quand la cérine est ajoutée au catalyseur.

Figure VI.7: $(P_{NO}/V_{1CO})^{0.5} = f(P_{CO})$ à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

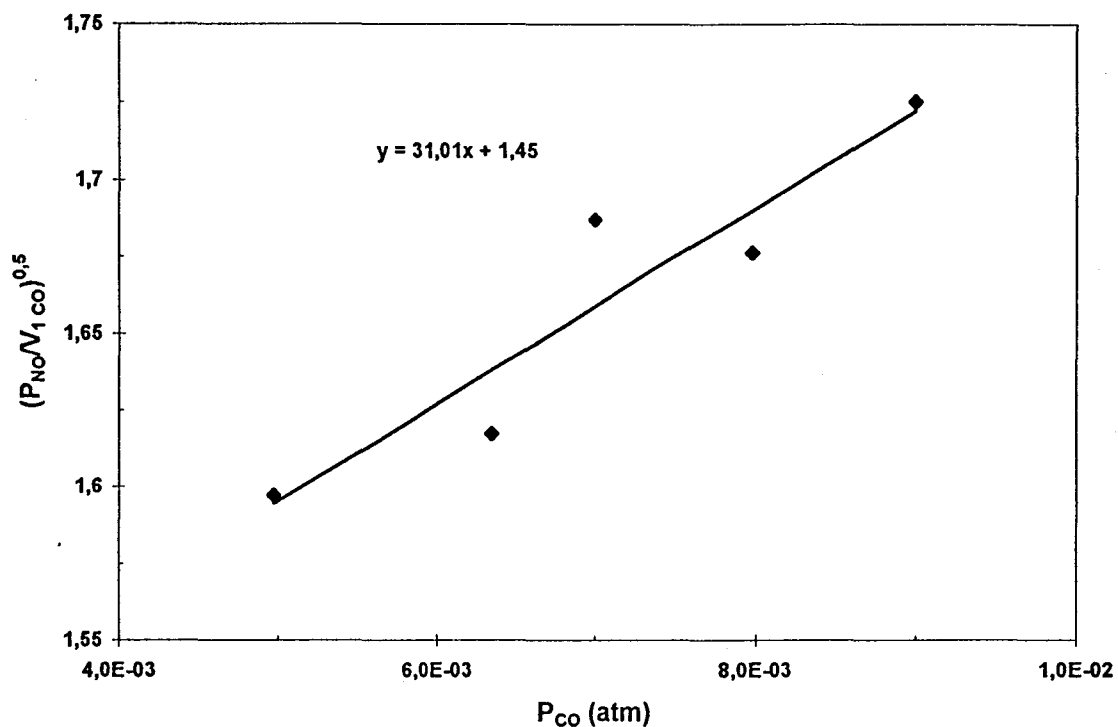
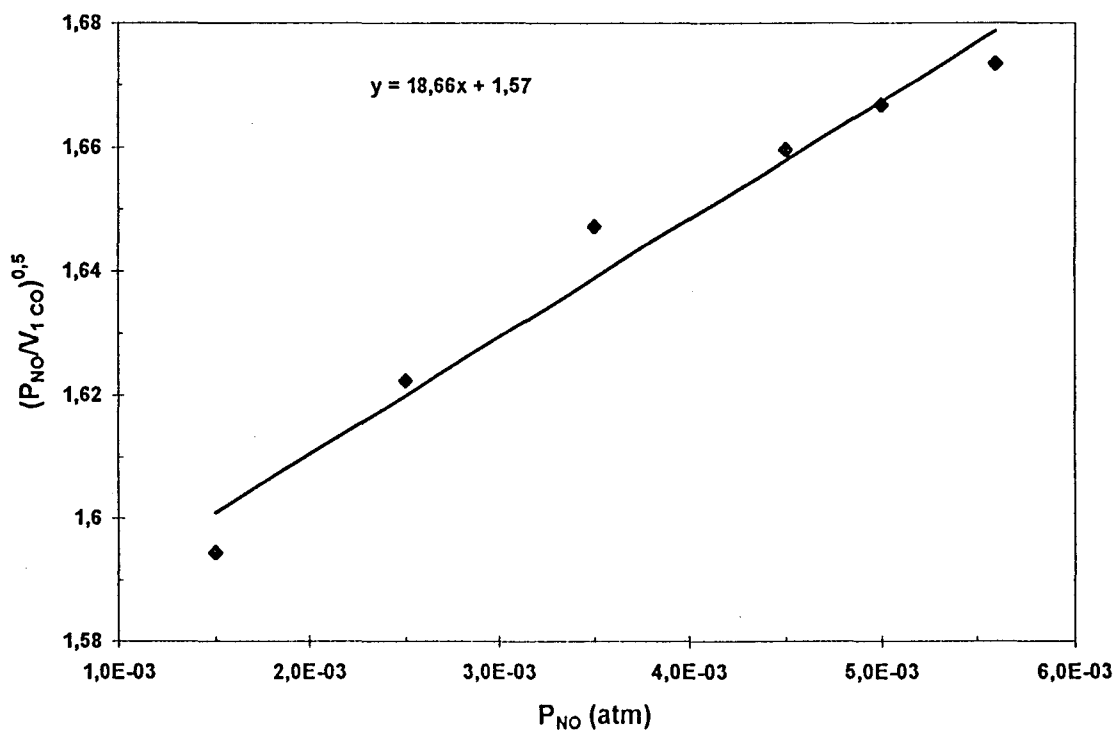


Figure VI.8: $(P_{NO}/V_{1CO})^{0.5} = f(P_{NO})$ à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



Par ailleurs notons que la constante de vitesse de dissociation de NO semble légèrement plus élevée que celle d'un catalyseur ne contenant pas de cérium.

On voit donc que la cinétique de l'oxydation de CO par NO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ dans le domaine « haute température », qui correspond à une activité plus faible, obéit à une loi de vitesse de même type que celle relevée sur PtRh/l. Ceci est en bon accord avec l'interprétation initiale proposée dans ce domaine de température, la cérium à l'état réduit ne participe plus au mécanisme réactionnel, la réaction ne faisant plus alors intervenir que les métaux. Néanmoins, les changements, importants de λ_{NO} et λ_{CO} , plus faible de k_{10} , semblent montrer que les propriétés du platine et du rhodium ont été modifiées par la présence de cérium, même à l'état réduit. L'ajout de cérium a probablement modifié les propriétés électroniques du platine et du rhodium, avec comme résultat une forte diminution de la force d'adsorption de CO et NO.

2 Cas d'une adsorption non compétitive

Nous avons voulu essayer l'hypothèse d'une adsorption non compétitive dans le cas de ce catalyseur, comme cela a déjà été réalisé pour PtRh/l.

Les mêmes cas ont été étudiés : l'adsorption de NO se fait sur le rhodium et celle de CO sur le platine, l'incertitude portant sur la nature du site de dissociation de NO, soit un site libre de rhodium, soit un site libre de platine, soit encore l'un ou l'autre de ces sites indifféremment.

Les équations associées à ces trois cas sont reportées au paragraphe V.1.2.2. L'hypothèse faisant intervenir seulement un site de rhodium pour la dissociation de NO n'est pas retenue car elle ne fait pas intervenir la pression de CO.

La méthode graphique de vérification des équations de vitesse est seulement possible dans l'hypothèse où NO adsorbé se dissocie sur un site libre de platine :

$$v_1 = \frac{k_{10} \lambda_{NO} P_{NO}}{(1 + \lambda_{NO} P_{NO})(1 + \lambda_{CO} P_{CO})}$$

$$\text{soit } \frac{P_{NO}}{v_1} = \frac{1}{k_{10} \lambda_{NO}} (1 + \lambda_{NO} P_{NO})(1 + \lambda_{CO} P_{CO})$$

Le jeu de valeur des pentes et des ordonnées à l'origine de courbes des figures VI.9 et VI.10 sont les suivants:

Figure VI.9: P_{NO}/V_{1CO} en fonction de P_{NO} à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

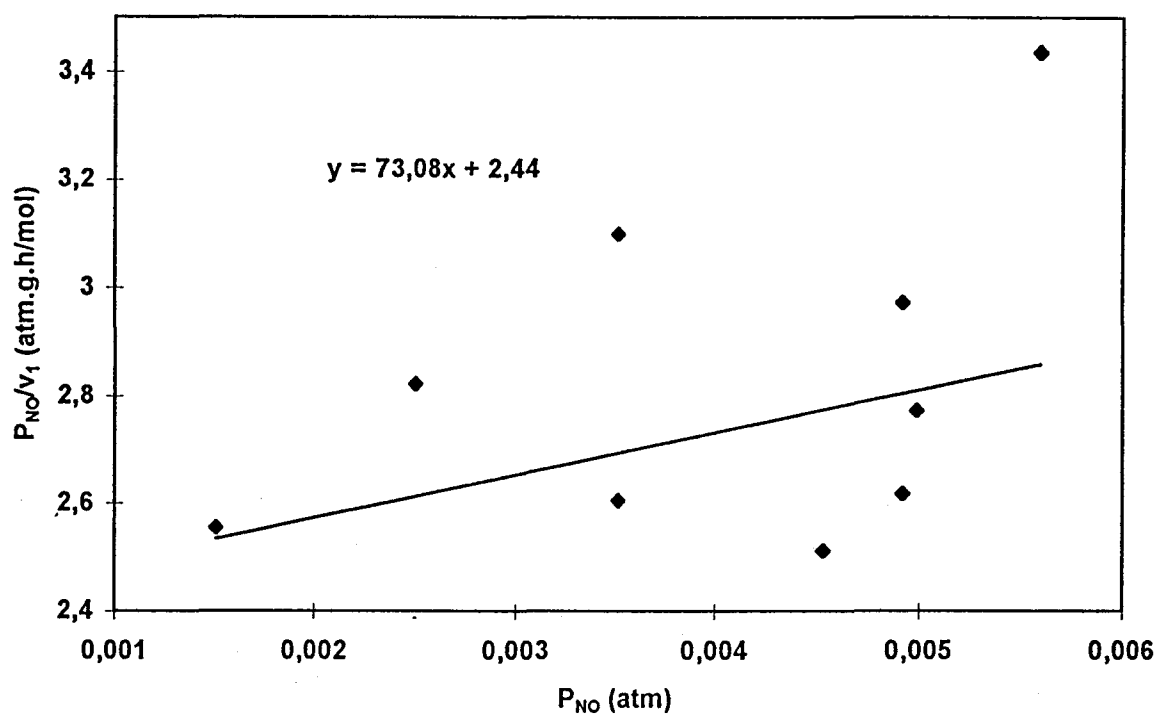
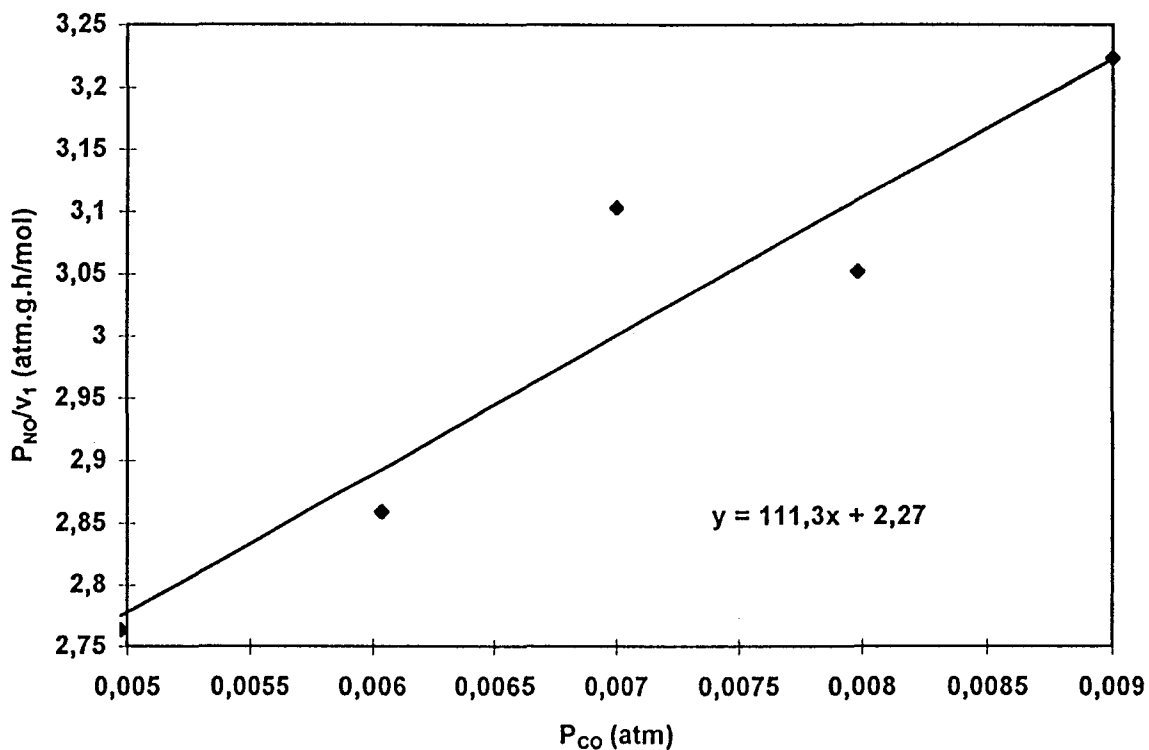


Figure VI.10: P_{NO}/V_{1CO} en fonction de P_{CO} à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



$$\alpha_{NO} = 73,1 \qquad \beta_{NO} = 2,44$$

$$\alpha_{CO} = 111,3 \qquad \beta_{CO} = 2,27$$

Celles-ci conduisent aux valeurs λ_{NO} , λ_{CO} et k_{10} reportées dans le tableau VI.6.

	site de platine		site de rhodium et de platine	
	graphiquement	optimisation		optimisation (a)
k_{10} (mol/g.h)	$1,70 \cdot 10^{-2}$ $1,69 \cdot 10^{-2}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	k_{rh} (mol/g.h) k_{Pt} (mol/g.h)	$2,55 \cdot 10^{-2}$ 3,75
λ_{CO} (atm ⁻¹)	49	104	λ_{CO} (atm ⁻¹)	3530
λ_{NO} (atm ⁻¹)	30	17	λ_{NO} (atm ⁻¹)	9

(a) notons que dans ce cas, seul l'ordre de grandeur est respecté selon le jeu de valeurs initiales

tableau VI.6 : valeurs des constantes cinétiques dans le cas d'une adsorption non compétitive sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 300°C

Si on compare les résultats obtenus sur PtRh/I et PtRhCeO₂/Al₂O₃ dans le cas où CO s'adsorbe sur Pt et NO sur Rh, on constate là encore une forte diminution des constantes d'équilibre d'adsorption de CO et de NO avec une diminution plus importante de λ_{NO} . Au contraire, la constante de vitesse de dissociation de NO - étape qui semble se faire préférentiellement sur Pt si le jeu des hypothèses ci-dessus est correct - augmente quand on ajoute de la cérine.

En conclusion de cette étude de la cinétique de l'oxydation de CO par NO sur un catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à température élevée, c'est à dire lorsque la cérine est probablement réduite, on peut admettre que la vitesse obéit à une loi du type de celle établie en absence de CeO₂, le mécanisme réactionnel ne met alors en jeu que des étapes se produisant sur le platine ou sur le rhodium. Il n'est pas possible ici de préciser si l'adsorption de CO et NO a lieu de façon compétitive indifféremment sur Pt et Rh (première hypothèse) ou si CO s'adsorbe surtout sur Pt et NO sur Rh (seconde hypothèse). Néanmoins, dans les deux cas, les constantes d'équilibre d'adsorption de CO et NO sont fortement diminuées, particulièrement celle de NO. Au contraire, la constante de vitesse de dissociation de NO adsorbé est augmentée selon le principe de Sabatier qui veut que moins une espèce est fortement adsorbée, plus elle est réactive. Il est vraisemblable que ces modifications importantes des propriétés du platine et du rhodium apportées par la

présence de cérine réduite sont dues à un effet de cet oxyde sur la répartition électronique dans les atomes de platine et de rhodium.

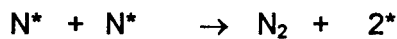
B SELECTIVITE DE LA CONVERSION DE NO A 300°C

On peut remarquer, comme cela a déjà été signalé, que d'après les résultats des tableaux VI.1 et VI.2, la sélectivité S_{N_2O} varie notablement avec la température, les énergies d'activation de formation de N₂ et N₂O sont donc différentes, celle de formation de N₂ étant la plus faible, contrairement à ce que l'on avait observé sur PtRh/I, pour lequel la sélectivité était pratiquement indépendante de la température. On peut remarquer qu'en présence de cérine cette sélectivité S_{N_2O} est plus faible que sur PtRh/I à 300°C. L'énergie d'activation de formation de N₂O est sensiblement la même sur les deux catalyseurs, à haute température, celle de N₂ est nettement plus faible sur PtRhCeO₂/Al₂O₃.

Au contraire, comme on l'avait observé avec le catalyseur PtRh/I, la sélectivité ne change pas à 300°C lorsque P_{CO} varie de 0,005 à 0,009 atm et P_{NO} de 0,0015 à 0,009 atm. On peut donc en conclure que comme sur PtRh/I, la formation de N₂ intervient surtout par le processus:

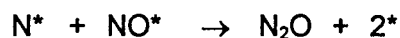
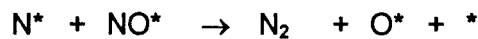


plutôt que selon:



qui est prépondérant sur Pt déposé sur divers supports.

Les valeurs des sélectivités reportées dans le tableau VI.3, permettent d'estimer que le rapport k_5/k_6 des constantes de vitesse relatives aux processus suivants:



est à 300°C sensiblement le même sur PtRh/I et PtRhCeO₂/Al₂O₃, ce qui appuie l'hypothèse que à température élevée, la cérine serait totalement réduite (ou plutôt les atomes d'oxygène de CeO₂ disponibles pour l'oxydation de CO auraient été presque totalement consommés), et par conséquent les réactions auraient lieu uniquement sur les métaux.

VI.2.2 Etude de la cinétique d'oxydation de CO par NO à 120°C

A REACTION D'OXYDATION DE CO PAR NO

Les valeurs des vitesses aux différentes pression de CO et de NO sont rassemblées dans le tableau VI.7. Remarquons que v_{1CO} et v_{CO} sont peu différentes, la valeur de v_1 calculée à partir de v_{N_2} et v_{N_2O} étant même un peu supérieure à v_{CO} , ce qui traduit sans doute l'incertitude sur les mesures.

Les valeurs des ordres partiels en NO et CO pour la réaction de transformation de NO par CO sont : ordre en NO = 0,16, ordre en CO = 0,13 (cf. figures VI.11 et VI.12). Ceci conduit à une équation de vitesse formelle de type $V_1 = kP_{CO}^{0,13} P_{NO}^{0,16}$, ce qui semble peu compatible avec les équations de vitesse développées auparavant où la pression en CO intervenait seulement au dénominateur.

De plus, si on trace $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} , on peut voir que l'on n'obtient pas de droite (cf. figure VI.13).

P_{CO} $\times 10^3$ atm	P_{NO} $\times 10^3$ atm	V_{CO} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{NO} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{N_2O} $\times 10^3$ mol/h.g	V_{N_2} $\times 10^3$ mol/h.g	sélectivité en N ₂ O (%)	T_{1CO} (%)	T_{NO} (%)
4,18	3,44	1,40	0,85	0,24	0,62	27,9	32,8	24,3
4,44	2,13	1,30	0,78	0,11	0,67	14,2	14,3	35,9
4,19	6,64	1,56	1,39	0,61	0,78	43,7	18,2	20,5
4,53	3,24	1,40	0,71	0,15	0,55	21,8	15,1	21,3
4,36	8,01	1,57	1,02	0,47	0,55	45,7	17,6	12,4
4,54	5,22	1,61	0,91	0,31	0,60	34,0	17,3	17,1
4,58	4,35	1,44	0,82	0,24	0,58	29,3	15,4	18,3
3,93	3,51	1,40	1,07	0,32	0,75	30,3	17,4	29,8
2,32	3,87	1,40	1,35	0,60	0,75	44,6	29,4	34,0
7,26	4,06	1,55	1,35	0,29	1,06	21,4	10,4	32,4
8,41	4,22	1,66	1,40	0,45	0,95	32,5	9,7	32,4
5,51	4,28	1,60	1,48	0,31	1,17	20,9	14,2	33,7
4,55	4,29	1,64	1,50	0,41	1,09	27,3	17,6	34,2

tableau VI.7 : vitesse de transformation de CO à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

Il semble ainsi que le mécanisme proposé jusqu'à présent ne puisse plus être applicable à la réaction d'oxydation de CO par NO à basse température sur un catalyseur de type PtRhCeO₂/Al₂O₃.

Figure VI.11: ordre partiel en NO à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

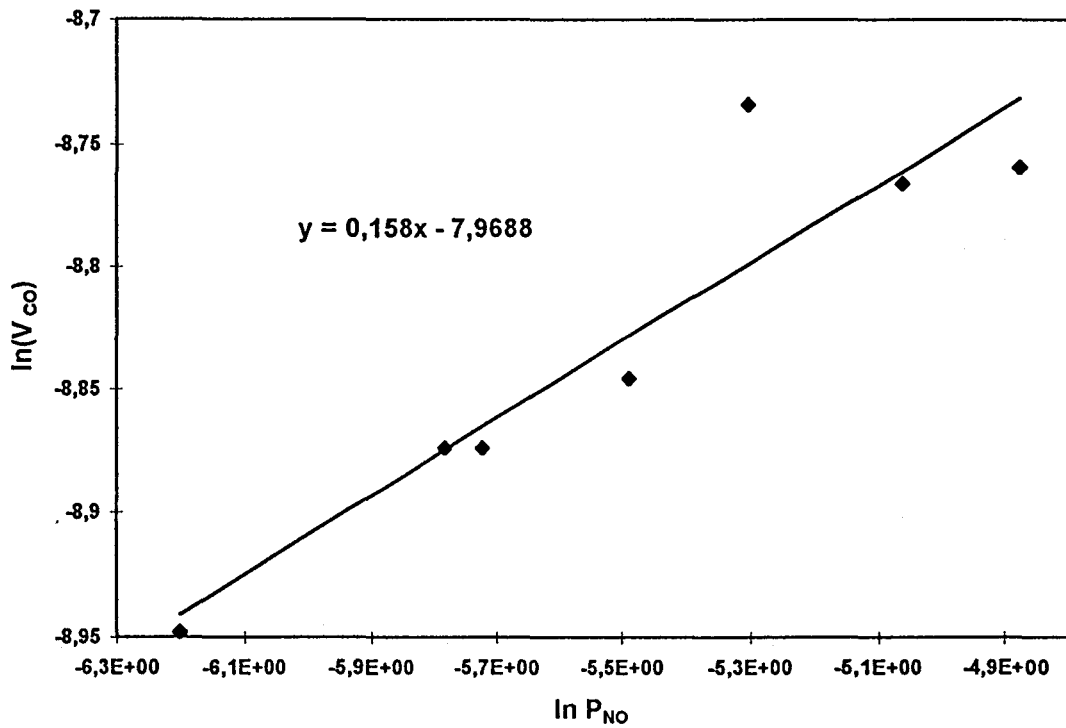


Figure VI.12: ordre partiel en CO à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

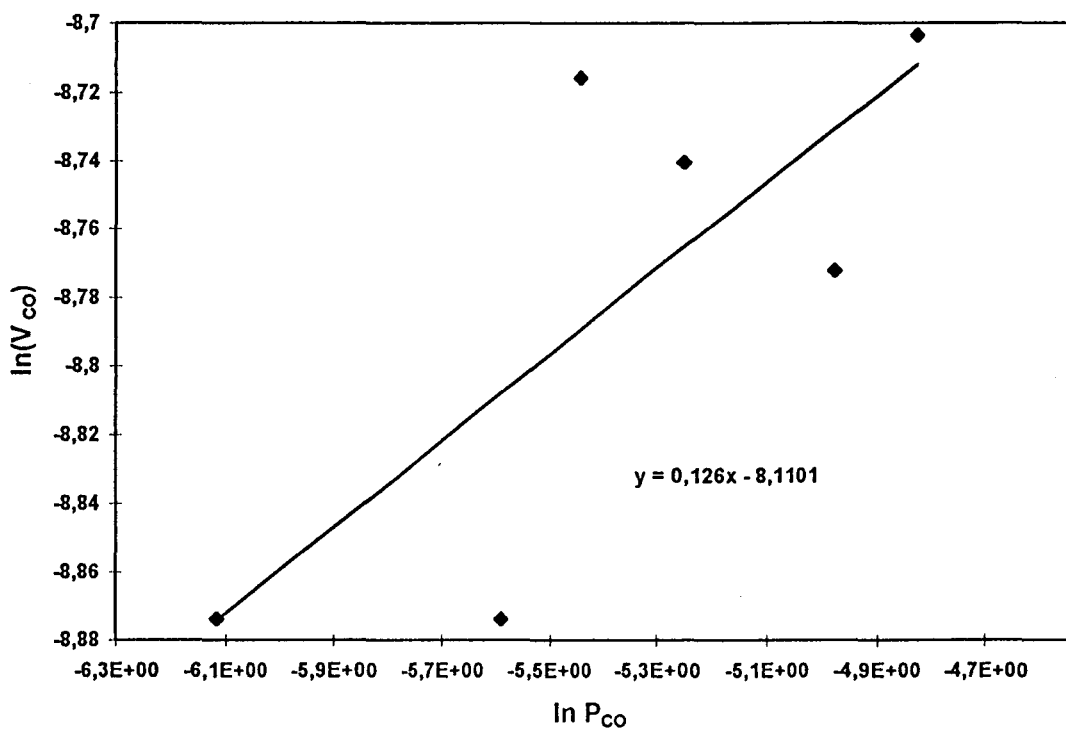


Figure VI.13: $(P_{NO}/V_{1CO})^{0,5} = f(P_{CO})$ à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

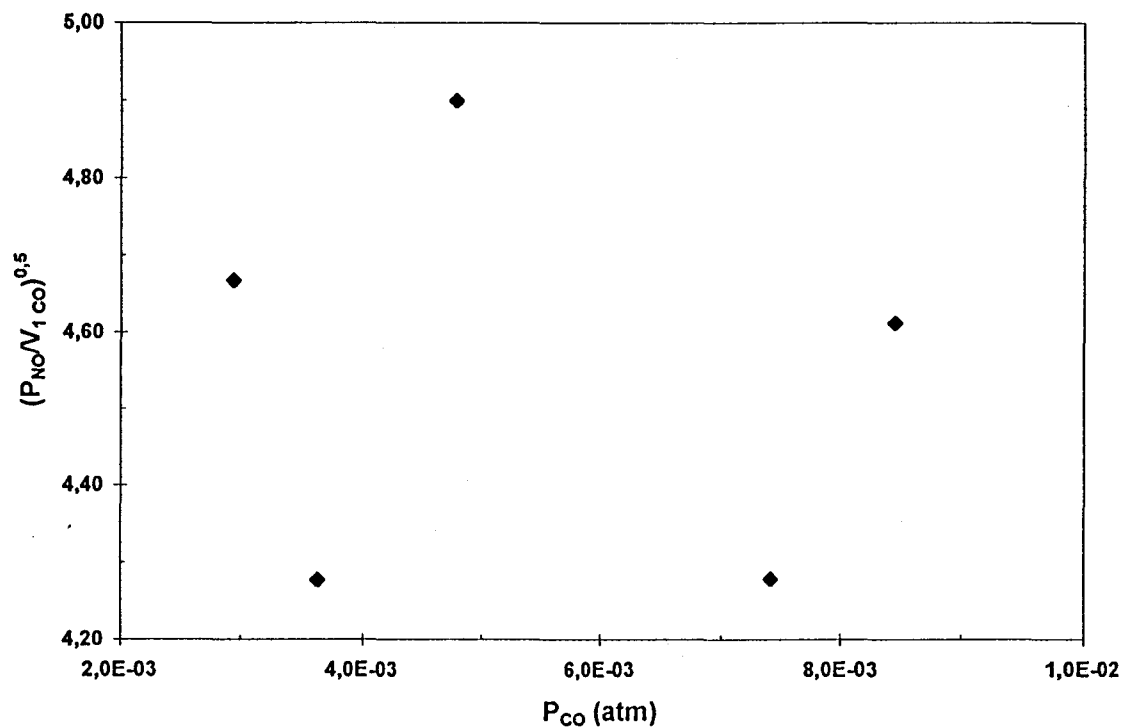
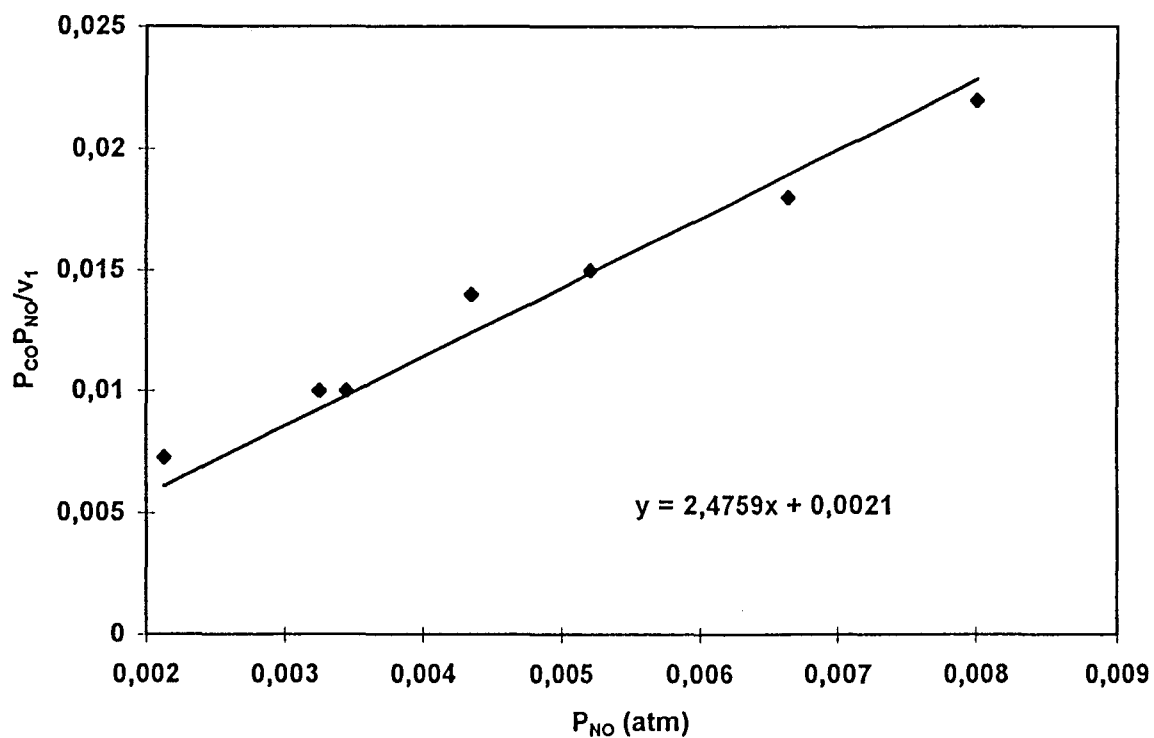


Figure VI.14: $P_{CO}P_{NO}/V_1$ en fonction de P_{NO} sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 120°C



Ainsi, dans le domaine des basses températures, un autre mécanisme réactionnel doit être envisagé, celui-ci devra prendre en compte la présence de la cérine dans le catalyseur.

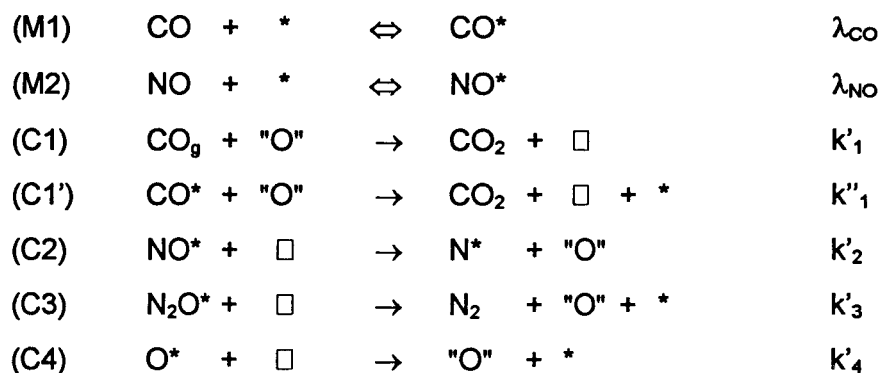
On peut ainsi considérer que l'on se trouve en présence de deux mécanismes, l'un ayant lieu uniquement sur les particules métalliques, l'autre faisant intervenir la cérine. Pour ce dernier cas, nous nous sommes inspirés du modèle de mécanisme proposé par Harrison et Coll [42].

Sur la cérine, deux possibilités de transformation de CO sont envisageables :

☛ soit une molécule de CO à l'état gazeux réagit avec un atome d'oxygène de la cérine pour former CO₂ et une lacune d'oxygène.

☛ soit une molécule de CO adsorbé sur métal réagit avec un oxygène de la cérine pour former CO₂ et laisser une lacune ainsi qu'un site libre de métal.

Ceci se traduit par les mécanismes suivants :



On peut noter que ce mécanisme proposé sur la cérine est composé de deux grandes étapes : la consommation des atomes d'oxygène de la cérine d'une part (C1 et/ou C1') et le processus de recharge de celle-ci d'autre part (C2 à C4).

Le maximum observé à basse température sur les profils de conversion montre sans doute que la vitesse de consommation des atomes d'oxygène de la cérine est plus rapide que la vitesse de recharge des lacunes d'oxygène.

On peut supposer que la vitesse d'oxydation de CO par NO est la somme de deux processus, l'un intervenant sur les métaux, l'autre sur la cérine. On arrive alors à l'expression de vitesse suivante :

$$v_{CO} = \underbrace{k'_1 P_{CO} \theta'_O}_{\text{contribution de CeO}_2} + \underbrace{k_{10} \theta_{NO} (1 - \Sigma \theta)}_{\text{contribution de Rh et Pt}}$$

cas CO gazeux

$$v_{CO} = \underbrace{k''_1 \theta_{CO} \theta'_O}_{\text{contribution de CeO}_2} + \underbrace{k_{10} \theta_{NO} (1 - \Sigma \theta)}_{\text{contribution de Rh et Pt}}$$

cas CO adsorbé

où θ'_O représente la fraction d'atomes d'oxygène de la cérine du support disponible pour l'oxydation de CO.

Ainsi, on peut penser que dans un domaine de température supérieur à 300°C, le premier terme de la somme, en rapport avec l'intervention de la cérine, serait négligeable, on se rapporterait alors à une équation de vitesse de type :

$$V_{CO} = k_{10} \theta_{NO} (1 - \Sigma \theta)$$

qui est une expression semblable à celle déjà rencontrée sur un catalyseur de type PtRh/Al₂O₃.

Cependant, dans un domaine de température voisin de 100°C, le processus réactionnel faisant intervenir les atomes d'oxygène de la cérine serait prépondérant, ce qui conduirait alors à une équation de vitesse du type :

$$v_{CO} = \underbrace{k'_1 P_{CO} \theta'_O}_{\text{CO gazeux}}$$

$$v_{CO} = \underbrace{k''_1 \theta_{CO} \theta'_O}_{\text{CO adsorbé}}$$

Il apparaît nécessaire de déterminer le taux de recouvrement de la cérine en oxygène. Pour cela, appliquons l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux espèces "O".

Dans le cas de CO gazeux, on a alors :

$$\frac{d\theta'_O}{dt} = k'_2 \theta_{NO}(1 - \theta'_O) + k'_3 \theta_{N_2O}(1 - \theta'_O) + k'_4 \theta_O(1 - \theta'_O) - k'_1 P_{CO} \theta'_O$$

tandis que l'hypothèse de CO adsorbé conduit à l'équation suivante :

$$\frac{d\theta'_O}{dt} = k'_2 \theta_{NO}(1 - \theta'_O) + k'_3 \theta_{N_2O}(1 - \theta'_O) + k'_4 \theta_O(1 - \theta'_O) - k''_1 \theta_{CO} \theta'_O$$

Les conditions de fonctionnement du réacteur permettent de supposer que θ_{N_2O} et θ_O sont négligeables devant θ_{NO} , ce qui conduit aux relations suivantes :

$$\theta'_O = \frac{k'_2 \theta_{NO}}{\underbrace{k'_2 \theta_{NO} + k'_1 P_{CO}}_{\text{cas CO gazeux}}}$$

$$\theta'_O = \frac{k'_2 \theta_{NO}}{\underbrace{k'_2 \theta_{NO} + k''_1 \theta_{CO}}_{\text{cas CO adsorbé}}}$$

et les vitesses seront:

$$(a) \quad v_{1CO} = \frac{k'_1 k'_2 \theta_{NO} P_{CO}}{k'_2 \theta_{NO} + k'_1 P_{CO}} \quad \text{cas de CO gazeux}$$

$$(a') \quad v_{1CO} = \frac{k'_1 k'_2 \theta_{NO} \theta_{CO}}{k'_2 \theta_{NO} + k''_1 \theta_{CO}} \quad \text{cas de CO adsorbé}$$

1 Cas d'une adsorption compétitive

Si on suppose que les adsorptions de CO et de NO sur le métal se font de façon compétitive et de façon indifférenciée (dans ces conditions, on considère des valeurs moyennes de λ_{CO} et λ_{NO} sur Pt-Rh) et qu'elles sont rapides et à l'équilibre, on obtient les équations finales suivantes:

$$(b) \quad v_{1CO} = \frac{k'_1 k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k'_1 P_{CO} (1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{CO} P_{CO})} \quad \text{cas de CO gazeux}$$

$$(b') \quad v_{1CO} = \frac{k''_1 k'_2 \lambda_{NO} \lambda_{CO} P_{NO} P_{CO}}{(k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k''_1 \lambda_{CO} P_{CO}) (1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{CO} P_{CO})} \quad \text{cas de CO adsorbé}$$

respectivement dans le cas où CO réagit avec la cérine à l'état gazeux ou adsorbé.

Ces deux équations ne peuvent être linéarisées et, par conséquent, ne permettent pas d'appliquer une méthode de résolution graphique.

Cependant, si on admet en première approximation que les produits $\lambda_{NO} P_{NO}$ et $\lambda_{CO} P_{CO}$ peuvent être négligés devant 1, ces expressions se simplifient et deviennent:

$$(c) \quad v_{1CO} = \frac{k'_1 k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k'_1 P_{CO}} \quad \text{cas de CO gazeux}$$

$$\text{ou (d) } v_{1CO} = \frac{k''_1 k'_2 \lambda_{NO} \lambda_{CO} P_{NO} P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k''_1 \lambda_{CO} P_{CO}} \quad \text{cas de CO adsorbé}$$

Elles peuvent alors être linéarisées selon:

$$\frac{P_{NO} P_{CO}}{v_{1CO}} = \frac{P_{NO}}{k'_1} + \frac{P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO}}$$

ou

$$\text{ou} \quad \frac{P_{NO} P_{CO}}{v_{1CO}} = \frac{P_{NO}}{k''_1 \lambda_{CO}} + \frac{P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO}}$$

On voit (cf. fig. VI.14 et VI.15) que les courbes représentant $P_{CO}P_{NO}/V_1$ en fonction de P_{NO} et P_{CO} sont des droites très correctes et leurs coefficients sont les suivants:

$$\alpha_{CO} = 2,48 \quad \text{et} \quad \beta_{CO} = 6,632 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha_{NO} = 2,476 \quad \text{et} \quad \beta_{NO} = 0,0021$$

Mais ces différents coefficients doivent être reliés entre eux selon:

$$\beta_{NO}/\alpha_{CO} = P_{CO} \quad \text{et} \quad \beta_{CO}/\alpha_{NO} = P_{NO}$$

pour les deux relations (c) et (d)

or les valeurs précédentes conduisent aux résultats suivants: $\beta_{NO}/\alpha_{CO} = 0,0006$ et $\beta_{CO}/\alpha_{NO} = 0,0264$ qui sont très différentes des valeurs moyennes de P_{CO} (0,0044 atm) et P_{NO} (0,004 atm). Par conséquent, les hypothèses qui ont conduits aux équations de vitesse (c) et (d) ne sont pas correctes. Soit le schéma réactionnel imaginé précédemment est faux, soit plus vraisemblablement $\lambda_{NO}P_{NO}$ et/ou $\lambda_{CO}P_{CO}$ ne sont pas faible devant 1.

Nous avons examiné d'autres possibilités de simplification.

a) Cas de la réaction avec CO gazeux

a1- $\lambda_{CO}P_{CO} \ll 1$

Dans ces conditions:

$$(e) \quad V_1 = \frac{k_1 k_2 \lambda_{NO} P_{NO} P_{CO}}{k_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k_1 P_{CO} (1 + \lambda_{NO} P_{NO})}$$

$$\text{et} \quad \frac{P_{NO} P_{CO}}{V_1} = \frac{\lambda_{NO} P_{NO} (k_2 + k_1 P_{CO}) + k_1 P_{CO}}{k_1 k_2 \lambda_{NO}}$$

$$\text{avec} \quad \alpha_{NO} = \frac{1}{k_1} + \frac{P_{CO}}{k_2} \quad \text{et} \quad \beta_{NO} = \frac{P_{CO}}{k_2 \lambda_{NO}}$$

$$\text{et } \alpha_{\text{CO}} = \frac{1}{k_2 \lambda_{\text{NO}}} + \frac{P_{\text{NO}}}{k_1} \quad \text{et} \quad \beta_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{NO}}}{k_1}$$

L'ordonnée à l'origine β_{NO} permet de calculer $k_2 \lambda_{\text{NO}}$ (les valeurs moyenne de P_{CO} et P_{NO} étant respectivement égales à 0,0044 et 0,004 atm d'après le tableau VI.7). on obtient alors $k_2 \lambda_{\text{NO}} = 2,095$

α_{NO} conduit à $k_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/g.h et $k_1 = 3,66$ mol/g.h

Par contre β_{CO} nous amène à une valeur de k_1 un peu différente (6,03 mol/g.h). Nous pensons cependant que la seconde valeur de k_1 est plus imprécise puisque calculée à partir d'une ordonnée à l'origine très faible donc d'une faible précision relative (une imprécision de l'ordre de 100% est très réaliste).

Les résultats de la méthode statistique sont reportés dans le tableau VI.8.

	linéarisation	optimisation (a)
k'_1 (mol/g.h)	3,66	2,77
k'_2 (mol/g.h)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
λ_{NO} (atm ⁻¹)	1102	1080

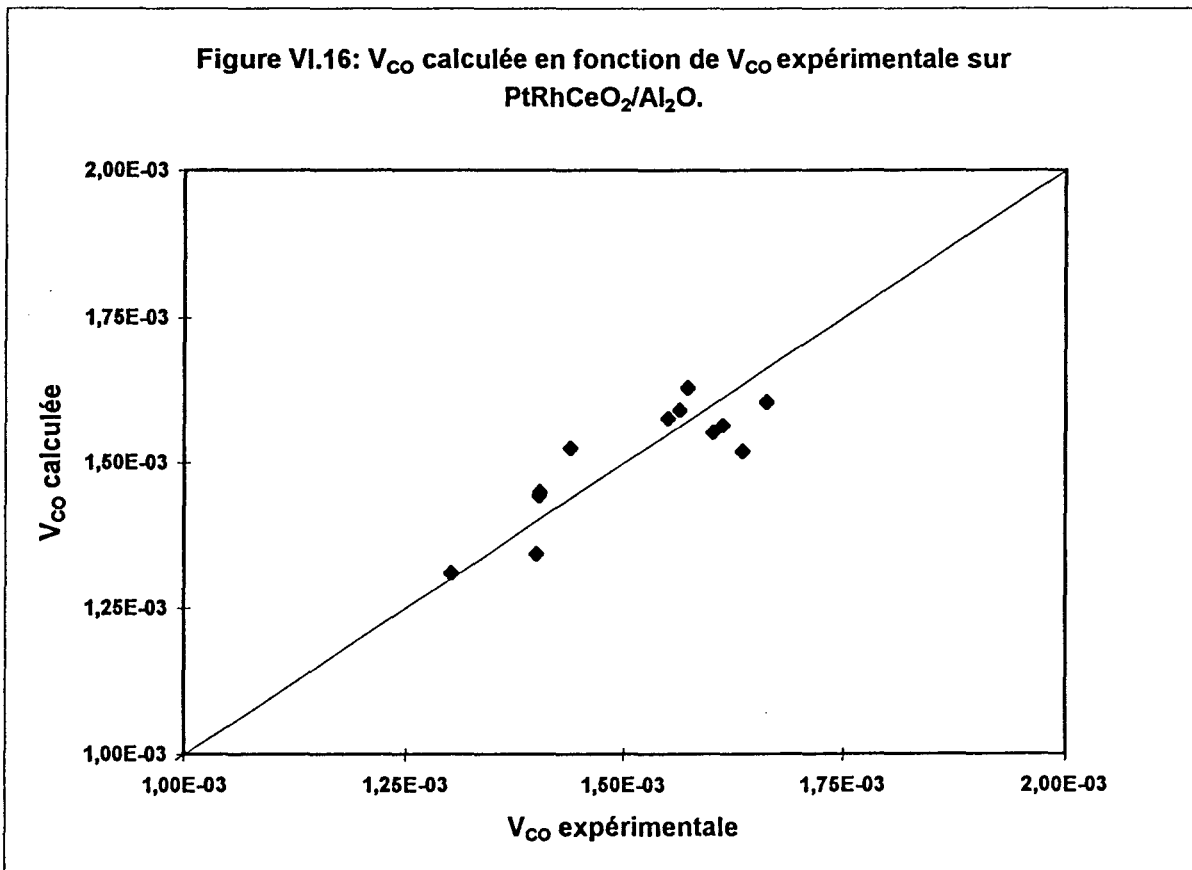
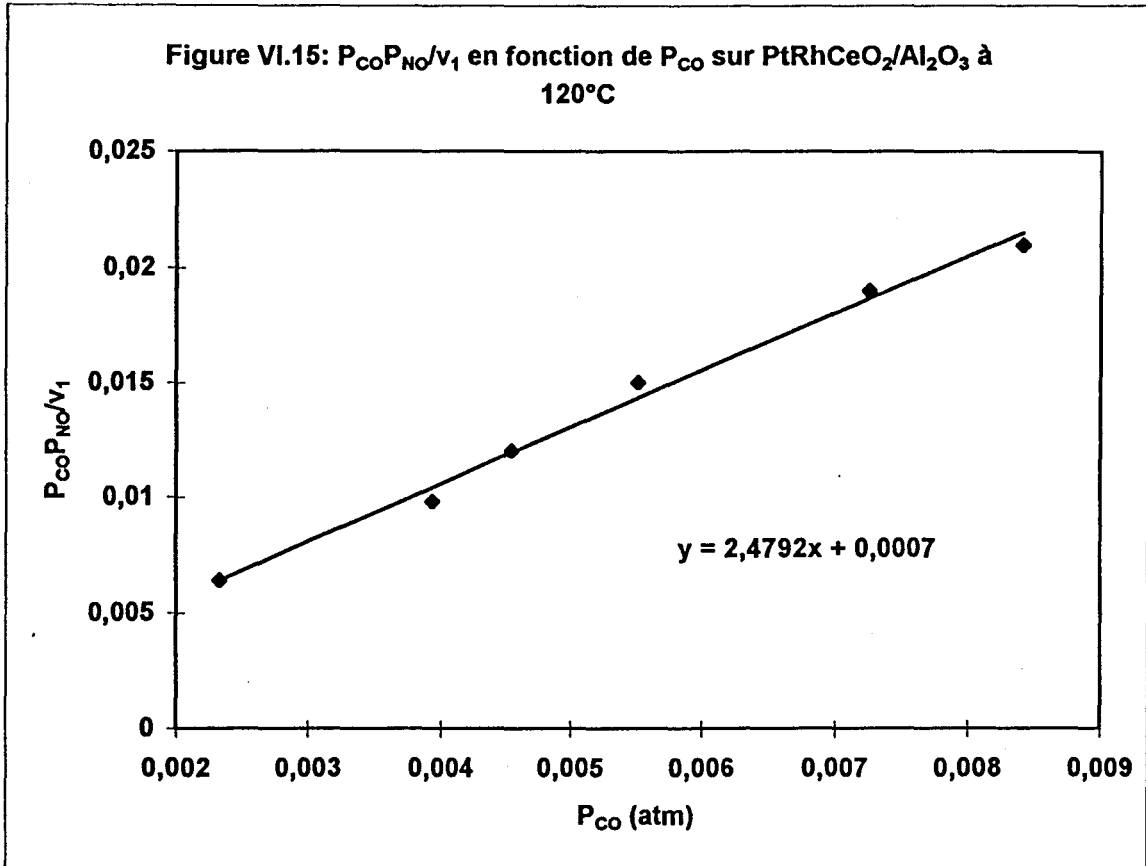
(a) en admettant que $\lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}}$ négligeable

tableau VI.8: constantes cinétiques avec CO gazeux à 120°C

La figure VI.16 où on a reporté les variations des vitesses expérimentales et calculées avec les paramètres du tableau VI.8 montre le bon accord entre les deux jeux de valeurs.

a2- autres hypothèses

les autres hypothèses émises: $\lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \ll 1$, ou au contraire $\lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \gg 1$ ne conduisent pas à une relation linéaire de v en fonction de P_{CO} .



b) Cas de la réaction avec CO adsorbé

Aucune hypothèse simplificatrice ne permet la linéarisation de l'équation (b').

Nous avons ensuite repris les équations complètes (b) et (b') et calculé les paramètres cinétiques par la méthode statistique. Ces résultats sont reportés dans le tableau VI.9 où on compare les résultats obtenus avec CO en phase gaz (eq (b)) sans hypothèse simplificatrice.

	CO gazeux	CO adsorbé
k'_1 (mol/g.h)	2,77	$k_1 \times \lambda_{CO} = 9,76$
k'_2 (mol/g.h)	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$
λ_{NO} (atm ⁻¹)	1085	584
λ_{CO} (atm ⁻¹)	≈ 0	-

tableau VI.9: paramètres cinétiques déterminés par la méthode statistique

Pour le premier cas (CO gaz), la méthode statistique conduit à des valeurs de λ_{CO} négatives si on ne lui impose pas de contraintes. Si on lui impose que tous les paramètres doivent être positifs, on obtient alors un valeur nulle de λ_{CO} tandis que les autres paramètres convergent naturellement vers les valeurs du tableau VI.8.

Dans le cas de CO adsorbé, on obtient toujours les mêmes valeurs de k_2 et λ_{NO} quelles que soient les valeurs de départ; par contre les valeurs de k_1 et λ_{CO} varient énormément, mais le produit $k_1 \times \lambda_{CO}$ reste toujours le même, compris entre 9,75 et 9,80. Ceci montre que dans l'équation (b'), ce produit au dénominateur est très faible et négligeable devant 1 et $\lambda_{NO}P_{NO}$. Dans ces conditions ($\lambda_{CO}P_{CO} \ll 1$), k'_1 et λ_{CO} sont toujours associés sous forme d'un produit, il est donc impossible de les calculer séparément.

Par conséquent, les deux hypothèses étudiées ici dans le cas des adsorptions compétitives montrent que l'adsorption de CO est sans doute très faible. Il est donc impossible de préciser si CO réagit à l'état gazeux ou adsorbé. Au contraire l'adsorption de NO est très forte avec une constante d'équilibre d'adsorption élevée (de 500 à 1100 atm⁻¹). Les constantes de vitesse k'_1 et k''_1 sont beaucoup plus grandes que la constante k'_2 (environ 1000 fois plus élevée). Ceci semble indiquer que le processus de consommation de l'oxygène de la cérine est beaucoup plus rapide que celui de recharge des lacunes

d'oxygène. Dans ces conditions, le degré de réduction de la cérine à l'état stationnaire doit être assez élevé.

2 Cas d'une adsorption non compétitive

Dans l'hypothèse d'une adsorption préférentielle de CO sur Pt et de NO sur Rh, alors on a:

$$\theta_{CO} = \frac{\lambda_{CO}P_{CO}}{1 + \lambda_{CO}P_{CO}} \quad \text{et} \quad \theta_{NO} = \frac{\lambda_{NO}P_{NO}}{1 + \lambda_{NO}P_{NO}}$$

Les équations (a) et (a') deviennent:

$$(f) \quad V_{1CO} = \frac{k'_1 k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k'_1 P_{CO} (1 + \lambda_{NO} P_{NO})} \quad \text{cas de CO gazeux}$$

$$(f') \quad V_{1CO} = \frac{k''_1 k'_2 \lambda_{NO} \lambda_{CO} P_{NO} P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} (1 + \lambda_{CO} P_{CO}) + k''_1 \lambda_{CO} P_{CO} (1 + \lambda_{NO} P_{NO})} \quad \text{cas de CO adsorbé}$$

L'équation (f) est la même que l'équation (e) précédente et par conséquent, elle conduit au même jeu de valeurs pour k'_1, k'_2 et λ_{NO} que celui du tableau VI.8 puisque l'adsorption de CO n'intervient pas.

L'équation (f') peut être linéarisée sous la forme:

$$\frac{P_{NO} P_{CO}}{V_{1CO}} = \frac{P_{NO} (1 + \lambda_{CO} P_{CO})}{k''_1 \lambda_{CO}} + \frac{P_{CO} (1 + \lambda_{NO} P_{NO})}{k'_2 \lambda_{NO}}$$

$$\text{avec} \quad \alpha_{NO} = \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO}}{k''_1 \lambda_{CO}} + \frac{P_{CO}}{k'_2} \quad \text{et} \quad \beta_{NO} = \frac{P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO}} \quad \text{à } P_{CO} \text{ constante}$$

$$\text{et} \quad \alpha_{CO} = \frac{1 + \lambda_{NO} P_{NO}}{k'_2 \lambda_{NO}} + \frac{P_{NO}}{k''_1} \quad \text{et} \quad \beta_{CO} = \frac{P_{NO}}{k''_1 \lambda_{CO}} \quad \text{à } P_{NO} \text{ constante}$$

Dans ce cas, lorsque la réaction fait intervenir CO adsorbé, le système ne peut être résolu car il n'y a plus que trois équations indépendantes pour quatre inconnues.

En effet on peut voir que:

$$\alpha_{NO} = (1 + \lambda_{CO}P_{CO}) \times \frac{\beta_{CO}}{P_{NO}} + \beta_{NO}\lambda_{NO}$$

soit
$$\alpha_{NO} = \frac{\beta_{CO}}{P_{NO}} + \beta_{CO}\lambda_{CO} \times \frac{P_{CO}}{P_{NO}} + \beta_{NO}\lambda_{NO} \quad (g)$$

$$\text{et } \alpha_{CO} = (1 + \lambda_{NO}P_{NO}) \times \frac{\beta_{NO}}{P_{CO}} + \beta_{CO}\lambda_{CO}$$

ou encore
$$\alpha_{CO} \times \frac{P_{CO}}{P_{NO}} = \frac{\beta_{NO}}{P_{NO}} + \beta_{NO}\lambda_{NO} \times \frac{P_{CO}}{P_{NO}} + \beta_{CO}\lambda_{CO} \quad (h)$$

Les équations (g) et (h) ne sont pas indépendantes et montrent que:

$$\alpha_{CO}P_{CO} - \beta_{NO} = \alpha_{NO}P_{NO} - \beta_{CO}$$

Ce qui se vérifie approximativement avec le jeu de valeurs précédent.

Dans ce cas on peut seulement calculer:

$$k'_2\lambda_{NO} = 2,095 \text{ et } k'_1\lambda_{CO} = 6,03$$

et on a la relation:
$$\lambda_{CO} + \frac{\beta_{NO}}{\beta_{CO}} \times \frac{P_{NO}}{P_{CO}} \times \lambda_{NO} = \frac{\alpha_{NO}}{\beta_{CO}} \times \frac{P_{NO}}{P_{CO}} - \frac{1}{P_{CO}}$$

d'où on a soit
$$\lambda_{CO} + 3,17 \times \frac{P_{NO}}{P_{CO}} \times \lambda_{NO} = 3,733 \times 10^3 \times \frac{P_{NO}}{P_{CO}} - \frac{1}{P_{CO}}$$

soit
$$\lambda_{CO} + 2,26 \times \frac{P_{NO}}{P_{CO}} \times \lambda_{NO} = 3,785 \times 10^3 \times \frac{P_{NO}}{P_{CO}} - \frac{1}{P_{CO}}$$

soit si $P_{CO} = P_{NO} = 0,005 \text{ atm}$, on a $\lambda_{CO} = 3533 - 3,17 \times \lambda_{NO}$

La seule façon de calculer séparément les quatre paramètres est la méthode statistique.

Cependant l'utilisation de cette méthode s'est révélée complexe puisque là encore les résultats varient beaucoup selon le jeu de valeurs initial choisi. Néanmoins le produit $k''_1 \lambda_{CO}$ étant toujours sensiblement constant et égal à 2,77, de même $k'_2 \lambda_{NO}$ est toujours très proche de 2,28. Si on compare ces valeurs à celles obtenus graphiquement le produit $k'_2 \lambda_{NO}$ est bien du même ordre de grandeur que celui calculé à partir de β_{NO} (0,0021) par contre les deux valeurs de $k''_1 \lambda_{CO}$ sont assez différentes, bien que de même ordre de grandeur. Ceci est sans doute à relier, ainsi que nous l'avons déjà mentionné plus haut, au fait que la valeur de β_{CO} est faible ($6,632 \cdot 10^{-4}$) et donc peu précise.

Néanmoins, les variations de k''_1 et λ_{CO} d'une part et celles de k'_2 et λ_{NO} d'autre part sont très différentes, puisque si k''_1 peut varier entre $2 \cdot 10^{-3}$ et environ 500, et λ_{CO} entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 1320, les valeurs de k'_2 et λ_{NO} sont toujours du même ordre de grandeur: k'_2 de $2,1 \cdot 10^{-3}$ à $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol/g.h et λ_{NO} de 530 à 1080 atm⁻¹. Ceci étant vraisemblablement dû au fait que le produit $\lambda_{CO} P_{CO}$ est très faible et par conséquent, la valeur de λ_{CO} n'a que peu d'influence sur la corrélation et peut donc prendre (ainsi que k''_1) des valeurs quelconques. Seul le produit $k''_1 \lambda_{CO}$ intervient alors dans l'expression de vitesse. Par contre le produit $\lambda_{CO} P_{CO}$ est plus important et k'_2 et λ_{NO} alors.

Les valeurs de k'_2 et λ_{NO} qui figurent dans le tableau VI.10 ont été obtenues avec les valeurs d'origine suivantes $k''_1 = 3,66$, $k'_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ et $\lambda_{NO} = 1080$ qui ont été obtenues graphiquement dans l'hypothèse d'adsorption compétitive lorsque CO réagit à l'état gazeux.

	CO gazeux	CO adsorbé
k_1 mol/g.h	2,77	3,19
k'_2 mol/g.h	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
λ_{NO} (atm ⁻¹)	1085	1080
λ_{CO} (atm ⁻¹)	-	0,87

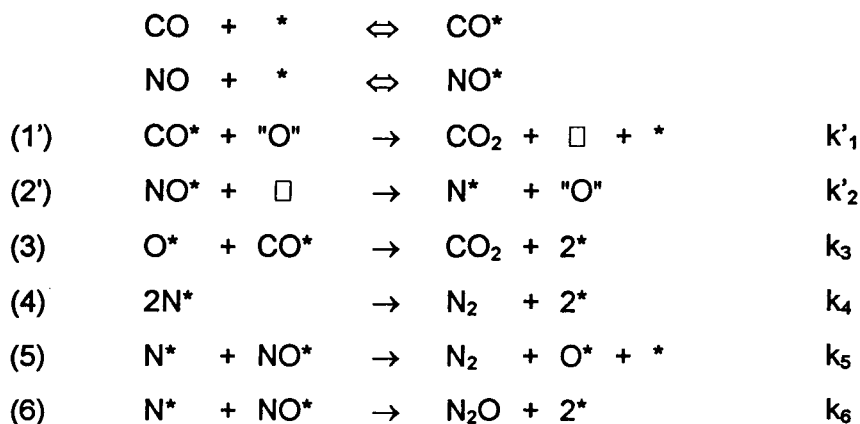
tableau VI.10 : Adsorption non compétitive

On peut conclure de cette étude cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO à 120°C qu'il est difficile de choisir entre les quatre hypothèses examinées ici - adsorption compétitive ou non compétitive - réactif CO adsorbé ou gazeux - Néanmoins, dans chaque cas, l'adsorption de CO est très faible, tandis que celle de NO est importante. De plus, la constante de vitesse k_1 de l'étape de réaction entre CO et un atome d'oxygène de la cérine est beaucoup plus grande que celle de l'étape de recharge des lacunes d'oxygène de la cérine par NO*, ce qui laisse à penser que la cérine se trouve dans un état de réduction assez poussé à l'état stationnaire.

B SELECTIVITE DE LA CONVERSION DE NO A 120°C

Les résultats reportés dans le tableau VI.8 montrent que à 120°C, contrairement à ce qu'on avait observé à 300°C, la sélectivité S_{N_2O} varie non seulement avec le P_{NO} , comme sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₂C₃, mais également avec P_{CO} . Le calcul du rapport V_{N_2}/V_{N_2O} des vitesses de transformation de NO respectivement en N₂ et N₂O reporté chapitre IV rendait bien compte de sa variation en fonction de P_{NO} , mais montrait que ce rapport devait être indépendant de P_{CO} lorsque les mécanismes faisaient intervenir uniquement des sites actifs métalliques. La variation de V_{N_2}/V_{N_2O} avec P_{CO} observée ici est une nouvelle preuve de l'intervention d'un autre mécanisme à basse température.

Reprenons le mécanisme proposé précédemment et qui fait intervenir des atomes d'oxygène de la cérine et CO et NO adsorbés sur les sites métalliques, on peut calculer V_{N_2}/V_{N_2O} . Nous nous limiterons ici au cas de l'adsorption compétitive.



$$\frac{V_{N_2}}{V_{N_2O}} = \frac{k_4 \theta_N^2 + k_5 \theta_N \theta_{NO}}{k_6 \theta_N \theta_{NO}} = \frac{k_4 \theta_N}{k_6 \theta_{NO}} + \frac{k_5}{k_6}$$

En appliquant à N* l'approximation de l'état quasi stationnaire, on calcule le rapport θ_N/θ_{NO} :

$$\frac{d\theta_N}{dt} \approx 0 = k'_2 \theta_{NO} (1 - \theta'_O) - k_4 \theta_N^2 - \frac{k_5 + k_6}{2} \theta_N \theta_{NO}$$

Les constantes de vitesse k_4 , k_5 et k_6 étant relatives aux vitesses de disparition de NO dans les étapes (4), (5) et (6).

$$\text{avec } 1 - \theta'_O = \frac{k'_1 \theta_{CO}}{k'_2 \theta_{NO} + k'_1 \theta_{CO}} = \frac{k'_1 \lambda_{CO} P_{CO}}{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k'_1 \lambda_{CO} P_{CO}}$$

comme on l'a montré précédemment.

$$\frac{\theta_N}{\theta_{NO}} = \frac{k_5 + k_6}{4k_4} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{16k'_2 k_4 (1 - \theta'_O)}{(k_5 + k_6)^2 \theta_{NO}}} \right]$$

$$\frac{\theta_N}{\theta_{NO}} = \frac{k_5 + k_6}{4k_4} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{16k'_1 k'_2 k_4}{(k_5 + k_6)^2} \times \frac{\lambda_{CO} P_{CO}}{\lambda_{NO} P_{NO}} \times \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO}}{k'_1 \lambda_{CO} P_{CO} + k'_2 \lambda_{NO} P_{NO}}} \right]$$

On voit que la sélectivité (V_{N_2}/V_{N_2O}) est influencé à la fois par P_{CO} et P_{NO} .

$$\frac{4V_{N_2}}{V_{N_2O}} + 1 = \frac{3k_5}{k_6} + \left(1 + \frac{k_5}{k_6}\right) \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{16k'_1 k'_2 k_4}{(k_5 + k_6)^2} \times \frac{\lambda_{CO} P_{CO}}{\lambda_{NO} P_{NO}} \times \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO}}{k'_1 \lambda_{CO} P_{CO} + k'_2 \lambda_{NO} P_{NO}}} \right]$$

Lorsque le rapport P_{CO}/P_{NO} tend vers 0, V_{N_2}/V_{N_2O} tend vers k_5/k_6 .

Nous avons donc porté les variations de V_{N_2}/V_{N_2O} en fonction du rapport P_{CO}/P_{NO} et essayé d'exprimer selon une expression polynomiale de 2^{ème} et du 3^{ème} ordre (fig. VI.17 à VI.20). Ces 2 expressions conduisent respectivement aux valeurs 0.21 et -0.18 pour k_5/k_6 , en tenant compte des points à P_{NO} variable et -0,07 et -0,43 pour les mesures à P_{CO} variable. Cela montre que, vraisemblablement, le rapport k_5/k_6 est faible et que la formation de N_2 se produit essentiellement dans ces conditions de réaction par recombinaison de 2 atomes d'azote adsorbé.

Figure VI.17: v_{N_2}/v_{N_2O} en fonction de P_{CO}/P_{NO} à P_{NO} variable à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - polynôme du second degré

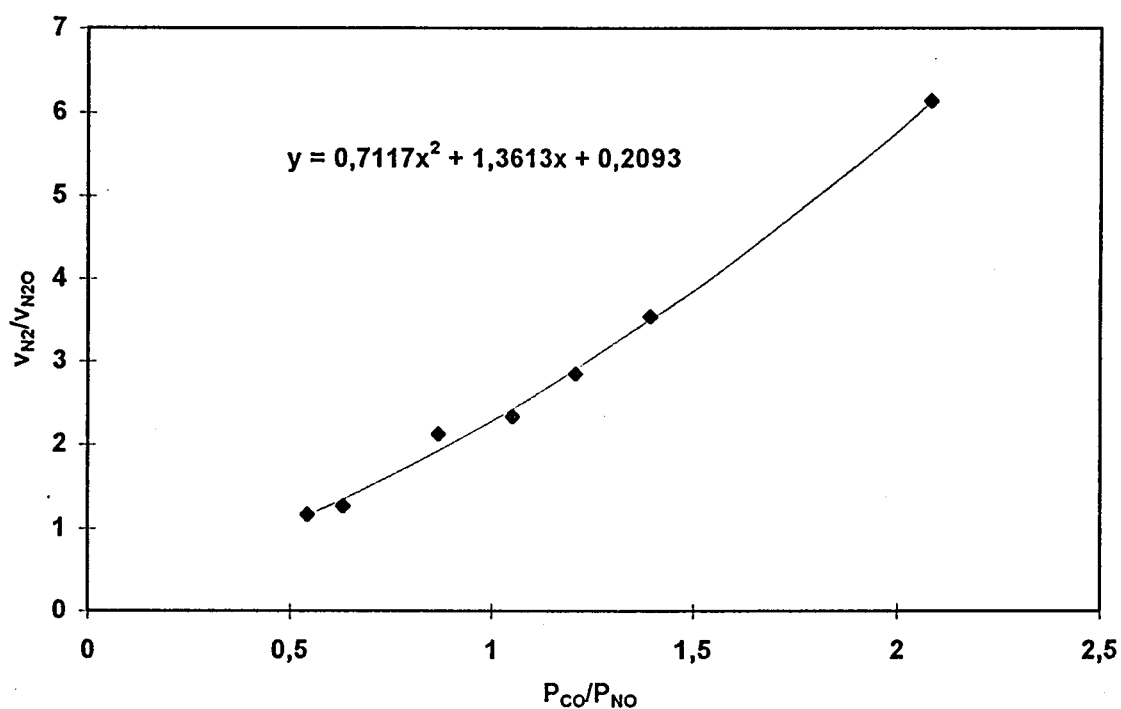


Figure VI.18: v_{N_2}/v_{N_2O} en fonction de P_{CO}/P_{NO} à P_{NO} variable à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - polynôme du troisième degré

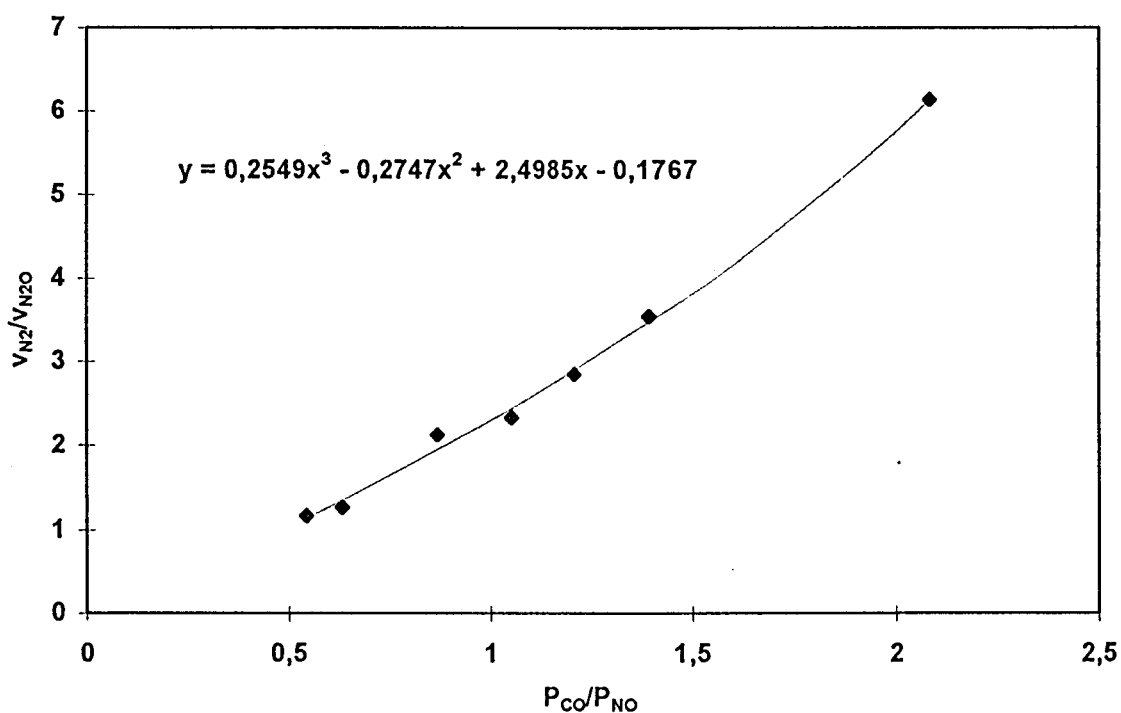


Figure VI.19: v_{N_2}/v_{N_2O} en fonction de P_{CO}/P_{NO} à P_{CO} variable à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - polynôme du second degré

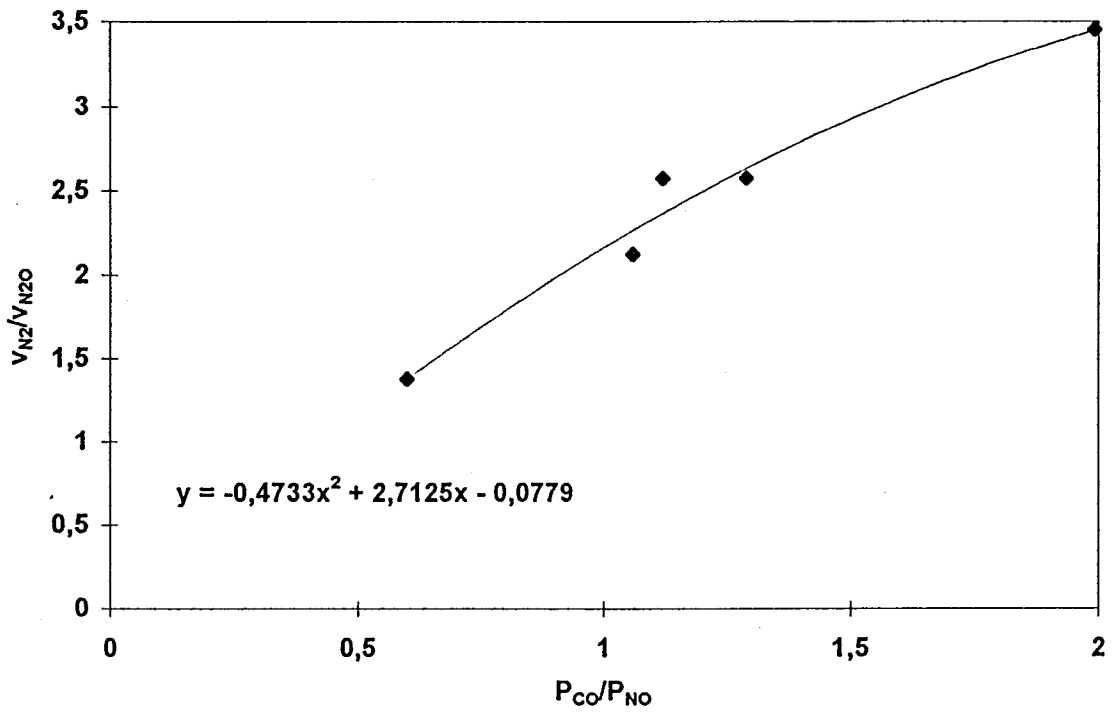
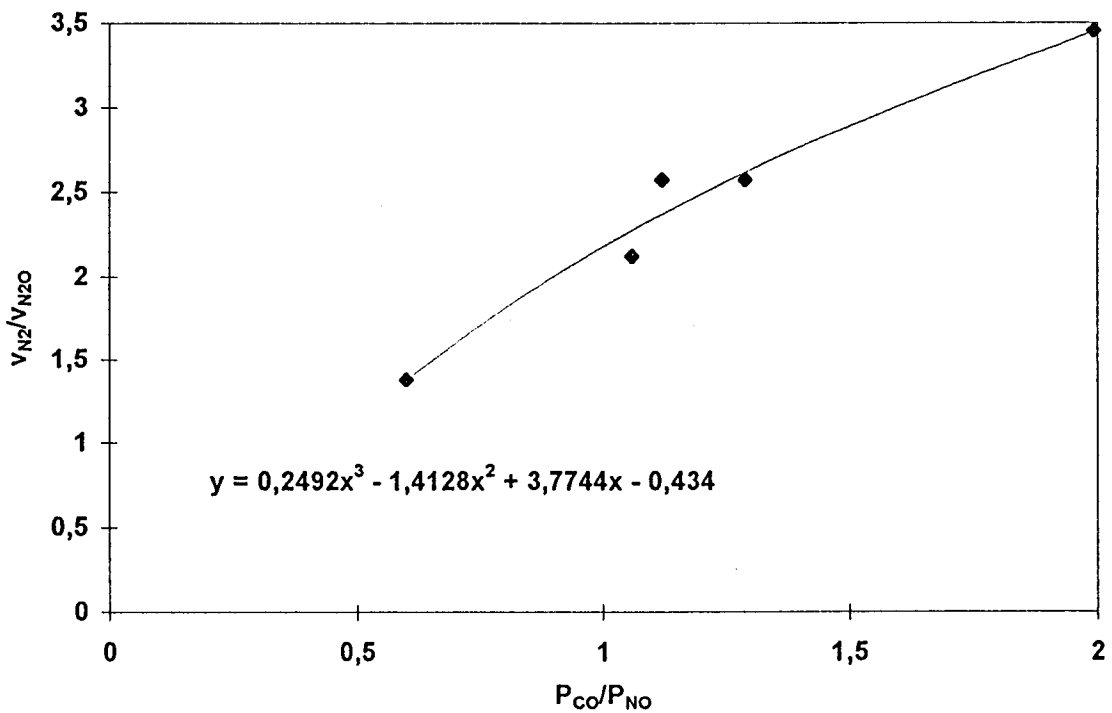


Figure VI.20: v_{N_2}/v_{N_2O} en fonction de P_{CO}/P_{NO} à P_{CO} variable à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - polynôme du troisième degré



L'étape (5) du schéma réactionnel précédent n'intervient que de façon négligeable et, par conséquent il en est de même pour l'étape (3). La formation de CO₂ se produit essentiellement par l'étape (1') ce qui justifie le traitement cinétique du paragraphe précédent où on était parti de l'expression suivante:

$$v = k'_1\theta_{CO}\theta'_{O} = k'_2\theta_{NO}(1-\theta'_{O})$$

dans le cas contraire, il aurait fallu utiliser:

$$v = k'\theta_{NO}(1-\theta'_{O}) + \frac{1}{2} k_5\theta_N(1-\theta_{NO})$$

En admettant l'état quasi stationnaire pour O adsorbé sur un site métallique.

L'expression de vitesse eut été beaucoup plus complexe et nous nous serions trouvés dans une quasi impossibilité de déterminer les valeurs des paramètres cinétiques.

VI.3 CONCLUSION

Le but de cette étude d'un catalyseur de type PtRhCeO₂/Al₂O₃ était de mieux comprendre les effets bénéfiques qu'entraîne l'ajout de cérium sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur bimétallique platine-rhodium supporté sur alumine, notamment la nette amélioration de la conversion de CO dès les basses températures.

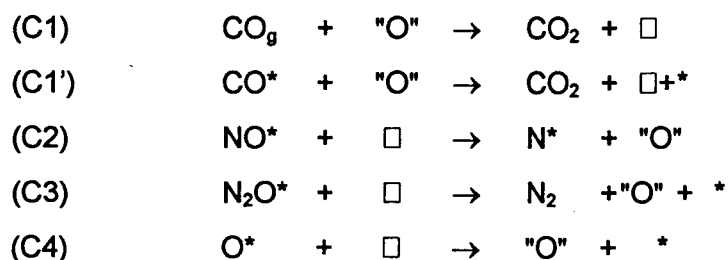
La conclusion principale de cette partie est que pour ce catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃, la vitesse globale de transformation de CO est sans doute la somme de deux processus, l'un intervenant sur le métal, l'autre mettant en jeu les atomes d'oxygène de la cérium. Il est ainsi possible d'écrire l'équation de vitesse décrivant cette transformation de la façon suivante :

$$V = k_{10}\theta_{NO}(1-\Sigma\theta) + k'_1\theta_{NO}(1-\theta'_{O})$$

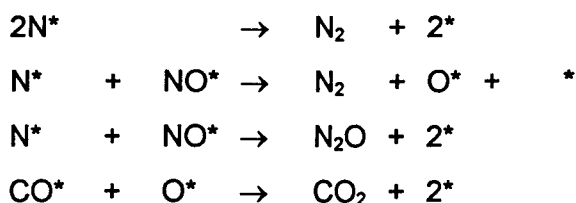
Nous avons montré qu'à haute température (vers 300°C), il semblerait que la réaction de réduction soit principalement activée sur le métal. Dans ce domaine de température, le mode de fonctionnement du catalyseur contenant de la cérium paraît être analogue avec d'un catalyseur platine-rhodium ne contenant pas de cérium.

Il semblerait néanmoins que la présence de cérine, même à l'état réduit modifie notablement les propriétés des métaux, puisque les constantes d'équilibre d'adsorption de CO et de NO sont notablement plus faibles à 300°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ que sur PtRh/Al₂O₃, au contraire la constante de vitesse de l'étape de dissociation de NO adsorbé initialement moléculairement est légèrement augmentée à 300°C par la présence de cérine.

Pour des températures inférieures à 120°C, la réduction de NO par CO serait catalysée par la cérine. L'étude cinétique permet d'envisager deux mécanismes réactionnels intervenant au niveau du support, qui paraissent plausibles :



Les étapes suivantes se produisent sur métal:



L'expression de vitesse déduite de ce mécanisme peut ainsi s'exprimer par la relation suivante :

$$V = k'\theta_{\text{NO}}(1-\theta'_{\text{O}}) \quad \text{ou} \quad v = kP_{\text{CO}}(1 - \theta'_{\text{O}})$$

Il a été possible de déterminer les paramètres cinétiques liés à cette expression de vitesse, et on a pu montrer que l'on peut indifféremment considérer l'étape C1 ou C1' de ce mécanisme à basse température. En effet, peu de variations ont été relevées concernant les valeurs des constantes cinétiques selon que l'une ou l'autre de ces étapes soit considérée.

Dans tous les cas examinés, l'adsorption de NO est forte, par contre celle de CO serait négligeable. Les constantes de vitesse des étapes C1 ou C'1 sont élevées et beaucoup plus grandes que celles de l'étape C2 ce qui laisse supposer que la cérine est au moins partiellement réduite dans les conditions de fonctionnement utilisées ici: milieu réducteur, ou mélange stoechiométrique.

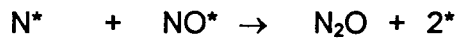
Il est alors possible de décrire la cinétique de disparition de CO sur un catalyseur de type PtRhCeO₂/Al₂O₃ par l'équation de vitesse suivante :

$$V_{1CO} = \frac{k'_1 k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} P_{CO}}{\underbrace{k'_2 \lambda_{NO} P_{NO} + k'_1 P_{CO} (1 + \lambda_{NO} P_{NO})}_{\text{contribution du support}}} + \frac{k_{10} \lambda_{NO} P_{NO}}{\underbrace{(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{CO} P_{CO})^2}_{\text{contribution du platine et du rhodium du catalyseur}}}$$

A basse température, contrairement à ce qui est observé à 300°C où la sélectivité (S_{N2O}) de la conversion de NO est pratiquement indépendante des pressions partielles de CO et NO, le rapport v_{N_2}/v_{N_2O} des vitesses de conversion de NO respectivement en N₂ et N₂O augmente avec le rapport P_{CO}/P_{NO}. Cette variation de sélectivité dans la conversion de NO est parfaitement bien expliquée par le mécanisme proposé ci-dessus. On montre par ailleurs que dans ce cas, il est probable que l'étape suivante:



soit peu importante par rapport à celle-ci:



et que par conséquent la formation d'azote a lieu essentiellement par recombinaison de 2 atomes d'azote adsorbé, ce qui correspond au contraire de ce qui se passe sur PtRh/Al₂O₃ pour lequel N* disparaît essentiellement par réaction de NO* pour donner à la fois N₂ et N₂O.

REACTION CO + NO

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Subramanian and A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 512(1985)
- 2 S.E. Voltz, C.R. Morgan, D. Liederman and S. Jacob, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **12**, 294(1973)
- 3 D. Lorimer and A.T. Bell, *J. Catal.*, **59**, 223(1979)
- 4 W.C. Hecker and A.T. Bell, *J. Catal.*, **84**, 200(1983)
- 5 C. D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, G.E. Muilenberg, Ed. Perkin Elmer Corporation, (1979)
- 6 D. Duprez, G. Delahaye, H. Aderrahim and J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, **83**, 465(1983)
- 7 M. Roméo, K. Bak, J. El Fallah, L. Le Normand and L. Hilaire, *Surface and Interface Analysis*, **2**, 508(1993)
- 8 J.Z. Shyu and K Otto, *J. Catal.*, **115**, 16(1989)
- 9 J.A. Anderson, *J. Catal.* **142**, 153(1993)
- 10 F. Solymosi and T. Bansagi, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1013(1993)
- 11 Résultats non publiés provenant de l'IRC
- 12 S. Trautman and M. Baerns, *J. Catal.*, **150**, 335(1994)
- 13 D.A. Buchanan, M.E. Hernandez, F. Solymosi and M.J. White, *J. Catal.*, **125**, 456(1987)
- 14 P. Basu, D. Panyotov, J.T. Yates, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3132(1987)
- 15 R. Dictor, *J. Catal.*, **109**, 89(1988)
- 16 H. Arai and H. Tominaga, *J. Catal.*, **43**, 131(1976)
- 17 J. Liang, H.P. Wang and L.D. Spicer, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5840(1985)
- 18 R.F. Van Slooten and B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, **122**, 429(1990)
- 19 L.L. Murell, S.J. Tauster and D.R. Anderson, presented at the 10th North American Catalysis Society Meeting, Lexington, KY (1991)
- 20 Y.F. Yu Yao and J.T. Tauster, *J. Catal.*, **106**, 307(1987)
- 21 M.G. Sanchez and J.L. Guazquez, *J. Catal.*, **104**, 120(1987)
- 22 T. Jin, T. Okuhara, G.J. Mains and J.M. White, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3310(1987)
- 23 A.V. Osikin, I.P. Mukhlenov, S.S. Ordanyan, O.A. Degtyarev, *Heteg. Katal. Protessy, Vzvesesherman Filtruyushchem Sloc*, 79(1978)
- 24 M. Astier, A. Bertrand, S.J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5-6**, 205(1980)
- 25 M. Astier, A. Bertrand, S.J. Teichner, M. Levard, G. Bronoel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **7-8**, 311(1980)
- 26 S.H. Oh, C.C. Eickel, *J. Catal.*, **128**, 526(1991)
- 27 C. de Leitenburg, A. Trovarelli, *J. Catal.*, **156**, 171(1995)

- 28 S.H. Oh, *J. Catal.*, **124**, 477(1990)
- 29 Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor and G.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 468(1976)
- 30 G. Leclercq, C. Dathy, G. Mabilon, L. Leclercq, « Catalysis and Automotive Pollution II », A. Crucq (Editor), p.181 (1991)
- 31 S.J. Tauster, S.G. Fung and R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(1)**, 170(1978)
- 32 R.T.K. Baiker, E.B. Prestridge and R.T. Garten, *J. Catal.*, **56**, 390(1979)
- 33 P. Loof, B. Stendom, H. Horden and B. Kasemo, *J. Catal.*, **144**, 60(1993)
- 34 C. Dathy, Thèse Lille, (1993)
- 35 S.H. Oh and J.E. Carpenter, *J. Catal.*, **101**, 114(1986)
- 36 R.M. Lambert, C.M. Comrie, *Surf. Sci.*, **46**, 61(1974)
- 37 T. Wang, L.D. Schmidt, *J. Catal.*, **71**, 411(1981)
- 38 D.D. Beck and C.J. Carr, *J. Catal.*, **144**, 296(1993)
- 39 A. Martinez-Arias, J. Soria, J.C. Conesa, X.L. Seoane, A. Arcoya and R. Cataluna, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **91(11)**, 1679(1995)
- 40 C. Wong and R.W. Mac Cabe, *J. Catal.*, **119**, 47(1989)
- 41 E. Abi Aad, Thèse Lille (1996)
- 42 B. Harrison, A. F. Diwell and C. Hallet, *Platinum Metal Rev.*, **32**, 73 (1988)
- 43 K.Y. Simon Ng, D.N. Belton, S.J. Schmiege and G.B. Fisher, *J. Catal.*, **146**, 394(1994)
- 44 B. Sen and M.A. Vannice, *J. Catal.*, **144**, 9 (1993)

2^{EME} PARTIE

**REACTION CO+NO EN PRESENCE
D'OXYGENE**

CHAPITRE VII

REACTION CO+NO EN PRESENCE D'OXYGENE



CHAPITRE VII : ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DE NO, CO ET O₂ SUR CATALYSEURS BIMETALLIQUES PtRh/Al₂O₃

Cette seconde partie est consacrée à l'étude de l'effet de l'oxygène sur la cinétique de la réaction CO+NO menée sur des catalyseurs PtRh/l.

Peu d'études rendent compte de la cinétique des réactions de transformation de NO, CO et O₂, bien que la composition du mélange réactionnel ainsi constitué se rapproche de la composition réelle observée dans les conditions de fonctionnement d'un pot catalytique.

Oh et coll. [1] ont étudié l'influence du mode de préparation sur les performances de catalyseurs bimétalliques PtRh en conversion du mélange CO+NO+O₂. Ils observent des variations d'activité importantes suivant le mode d'imprégnation des sels précurseurs du platine et du rhodium, et concluent sur l'existence d'un effet de synergie entre ces deux métaux lorsqu'ils sont introduits par coimprégnation. En revanche, ils n'interprètent pas quantitativement les variations observées au niveau de leurs performances catalytiques, à partir notamment de mesures cinétiques. Or, nous avons montré dans le chapitre précédent que la cinétique constitue un outil intéressant en vue de déceler et de caractériser une interaction entre deux métaux.

Les premières études menées dans notre laboratoire, de la réaction CO+NO+O₂ à température programmée, rendent compte des difficultés pour appréhender correctement l'étude cinétique des réactions de transformation de NO et CO en présence d'oxygène [2]. Les principales restrictions mises en évidence au cours de cette étude sont liées à la superposition de deux processus d'oxydation de CO par O₂ et NO, et dans une certaine mesure à la modification des propriétés du catalyseur au cours de la réaction.

Outre l'intervention de la réaction supplémentaire CO+O₂, la présence d'oxygène peut apporter d'autres modifications dans le système catalytique, en particulier un éventuel changement dans la composition de surface. Pour illustration nous pouvons citer les travaux de Oh [5] et Zhu [6] montrant la sensibilité des métaux vis-à-vis de l'oxygène. Celle-ci s'affirme plus importante dans le cas particulier du rhodium où la formation d'oxyde de rhodium est souvent suspectée pour expliquer les modifications de ses propriétés d'adsorption. Ainsi Salanov et coll.

[7] montrent, par spectroscopie Auger et thermodésorption en température programmée, des modifications importantes de la cinétique de l'équilibre adsorption-désorption d'oxygène suivant le taux de recouvrement en oxygène, Θ_o . Pour des valeurs $\Theta_o > 0,3$ le processus d'adsorption-désorption de O₂ est gouverné par la formation et la décomposition de l'oxyde Rh₂O₃. Par ailleurs Garland [8] et Primet [9] montrent respectivement sur des catalyseurs à base de rhodium et de platine la formation d'une espèce CO adsorbée supplémentaire lorsque les sites métalliques en surface sont saturés en oxygène.

La formation intermédiaire de l'oxyde Rh₂O₃, peut s'accompagner, dans certaines conditions de température, d'une modification de la composition de surface en rhodium [10,12,13]. Ce dernier point revêt un caractère important dans le cas de catalyseurs bimétalliques. Nous avons vu précédemment qu'une modification de la teneur superficielle en rhodium introduit des variations sensibles au niveau de la constante d'équilibre d'adsorption de NO.

A partir de ces considérations, nous avons tenté d'établir un mécanisme réactionnel pour les réactions CO+NO et CO+O₂ sur le catalyseur de référence PtRh/Al₂O₃ déchloré qui sera nommé PtRh/I, et le second catalyseur PtRh/F, dérivé du catalyseur PtRh/I artificiellement désactivé. Il sera intéressant à partir de comparaisons faites sur les valeurs des constantes cinétiques, associées à ces deux réactions, déterminées sur ces deux catalyseurs, d'étudier les effets produits par la désactivation sur les propriétés d'adsorption des métaux

Ainsi nous distinguerons dans cette étude trois parties.

- Dans un premier temps nous étudierons brièvement l'adsorption d'oxygène dans le domaine de température de la réaction. Cette étude a pour but de définir d'une part la nature des espèces oxygène adsorbées, d'autre part la nature des sites impliqués dans ce processus. Nous concluons sur la stabilité des métaux dans des conditions expérimentales proches de celles observées au cours du test catalytique.

- L'étude cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO sur le catalyseur PtRh/I en présence d'oxygène dans le mélange réactionnel sera développée dans ce second chapitre. Une comparaison des paramètres cinétiques déterminés en présence et en absence d'oxygène permettra d'élucider le rôle de l'oxygène sur les propriétés d'adsorption des métaux.

- Enfin nous essaierons d'établir sur le catalyseur PtRh/F un mécanisme pour les réactions compétitives CO+NO et CO+O₂.

VII.1 EFFET DE L'OXYGENE SUR LES PROPRIETES D'ADSORPTION DES METAUX

Cette étude préliminaire a été entreprise dans le but d'étudier le comportement des métaux lorsqu'ils sont exposés à un mélange gazeux contenant de l'oxygène. Il ne s'agit pas de réaliser une étude exhaustive de la cinétique d'adsorption de O₂, seulement de réunir quelques informations permettant de répondre à deux questions essentielles qui conditionnent l'issue de cette étude.

- Les métaux sont-ils stables dans les conditions expérimentales de l'étude de la réaction CO+NO en présence d'oxygène ?
- Quelle est la nature des espèces oxygène adsorbées à la surface du catalyseur ?

L'étude de l'adsorption d'oxygène suivie par thermodésorption en température programmée (DTP) et par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) a été entreprise afin d'apporter une réponse à ces deux questions.

VII.1.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA STABILITE DES CATALYSEURS PtRh/Al₂O₃ SUIVIE PAR SPECTROMETRIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, appliquée à l'étude de nos catalyseurs, permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation des métaux et sur leur composition de surface. Cette technique a été mise en oeuvre pour étudier l'effet d'un traitement oxydo-réducteur sur les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur PtRh/I.

Un échantillon de catalyseur subit dans le spectromètre différents traitements selon le protocole expérimental suivant :

- 1- Réduction sous H₂ (10%)/N₂ pendant 4 h à 425°C
- 2- Oxydation sous un mélange O₂/He (P_{O₂}=2.10⁻³ atm) à 300°C pendant 6 h

A l'issue de chaque traitement un spectre est enregistré. Leur comparaison permet d'apprécier les modifications de l'état de surface du catalyseur après exposition sous oxygène. Une étude supplémentaire a été réalisée sur un échantillon de catalyseur PtRh/I oxydé "ex situ" à 500°C dans un mélange constitué d'oxygène dilué à 5% dans l'hélium.

Nous étudierons principalement les niveaux d'énergie 3d du rhodium et 4d du platine. La figure VII.1 représente l'allure des photopics, relatifs aux niveaux 3d_{3/2}, 3d_{5/2} du rhodium et 4d_{5/2}, 4d_{3/2} du platine, après analyse de l'échantillon réduit puis réoxydé "in situ" sous O₂ à 300°C. L'analyse des spectres obtenus n'indique pas de variations significatives d'une part au niveau des intensités des photopics, et d'autre part sur leur position en énergie.

Les valeurs des énergies de liaison relevées aux maximums des photopics Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{3/2} et Pt 4d_{5/2} sont reportées dans le tableau VII.1, elles sont comparées aux valeurs trouvées dans la littérature. Les énergies de liaison des photopics Rh 3d_{5/2}, Pt 4d_{5/2} et Pt 4d_{3/2} mesurées sur PtRh/I réduit "in situ" sous H₂ à 425°C et réoxydé "in situ" sous oxygène à 300°C sont, aux erreurs expérimentales près, voisines des valeurs couramment observées pour Rh⁰ et Pt⁰.

La formation de platine à l'état oxydé (Pt²⁺ et/ou Pt⁴⁺) après oxydation du catalyseur à 300°C et 500°C, signalée dans la littérature par l'apparition des photopics Pt 4d_{5/2} respectivement à 315,3 eV pour Pt²⁺ et 317 eV pour Pt⁴⁺ [12], n'apparaît pas de manière évidente. En effet on n'observe pas de variations significatives sur la position du maximum en énergie et l'élargissement du photopic Pt 4d_{5/2}, attribué au platine métallique, dues à la contribution des composantes Pt 4d_{5/2} des espèces Pt²⁺ et/ou Pt⁴⁺. Ainsi quelle que soit la nature du traitement subit par le catalyseur le platine serait présent principalement sous sa forme métallique.

Les valeurs des énergies de liaison Rh 3d_{5/2} caractérisent la présence de rhodium métallique. Cependant, sur le spectre enregistré après réoxydation à 300°C, un signal masqué par les photopics Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{3/2}, de faible intensité, est détecté vers 310 eV. Son intensité augmente significativement après réoxydation "ex situ" du catalyseur sous oxygène dilué à 5% à 500°C (*spectre c*). Cette composante est également présente sur le spectre enregistré après analyse d'un échantillon de catalyseur Rh/Al₂O₃ oxydé dans les mêmes conditions opératoires. Elle correspond à la transition Rh 3d_{5/2} caractéristique d'espèces Rh³⁺, vraisemblablement sous la forme Rh₂O₃.

CATALYSEUR	NATURE DU TRAITEMENT	ENERGIE DE LIAISON (EV)		
		Rh 3d _{5/2}	Pt 4d _{3/2}	Pt 4d _{5/2}
[PtRh/I]	Réduction	307,7 → Rh ⁰	332,3	314
	oxydation 300°C	307,8 → Rh ⁰	332,6	314,6
	oxydation 500°C	307,8/(310,2) → Rh ⁰ /(Rh ³⁺)	332,0	-
<i>Références</i> <i>Pt⁰ et Rh⁰</i>		307,2	331,6 [3]	314,6 [3] 314 [4]
<i>PtO</i>			-	315,3 [12]
<i>PtO₂</i>			-	317,0 [12]

Tableau VII.1 : Energies de liaison des photopics Rh 3d_{5/2} et Pt 4d_{3/2} enregistrées après différents traitements d'un échantillon de catalyseur PtRh/I.

L'intégration des surfaces des photopics relatifs aux niveaux d'énergie 3d du rhodium et 4d_{5/2} de platine, après décomposition du spectre, permet de calculer les rapports atomiques n_{Pt}/n_{Al} , n_{Rh}/n_{Al} , ainsi que la fraction atomique en rhodium Rh/(Rh+Pt). Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le tableau VII.2.

La comparaison des rapports atomiques Pt/Al et Rh/Al, mesurés sur les échantillons réduits à 500°C et réoxydé à 300°C, ne met pas en évidence de variations significatives des valeurs des rapports atomiques. Les fractions atomiques en rhodium superficiel ainsi déduites sont, aux erreurs expérimentales près, les mêmes. L'analyse de ces résultats ne met pas en évidence un effet notable du traitement oxydant à 300°C sur la composition de surface en rhodium et platine du catalyseur PtRh/I. Par contre les valeurs des rapports Pt/Al et Rh/Al, déduites après analyse de ce même catalyseur calciné à 500°C, varient de manière significative. On observe respectivement une diminution et une augmentation des valeurs caractérisant respectivement les rapports Pt/Al et Rh/Al. Ces différentes tendances soulignent,

Figure VII.1: Spectre S.P.X. de $\text{Pt } 3d_{3/2}$ sur PtRh/I

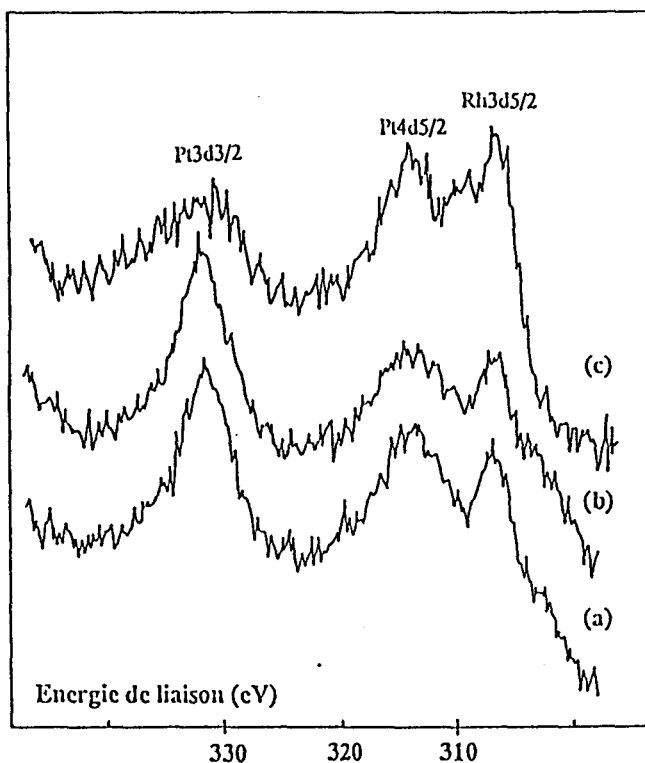
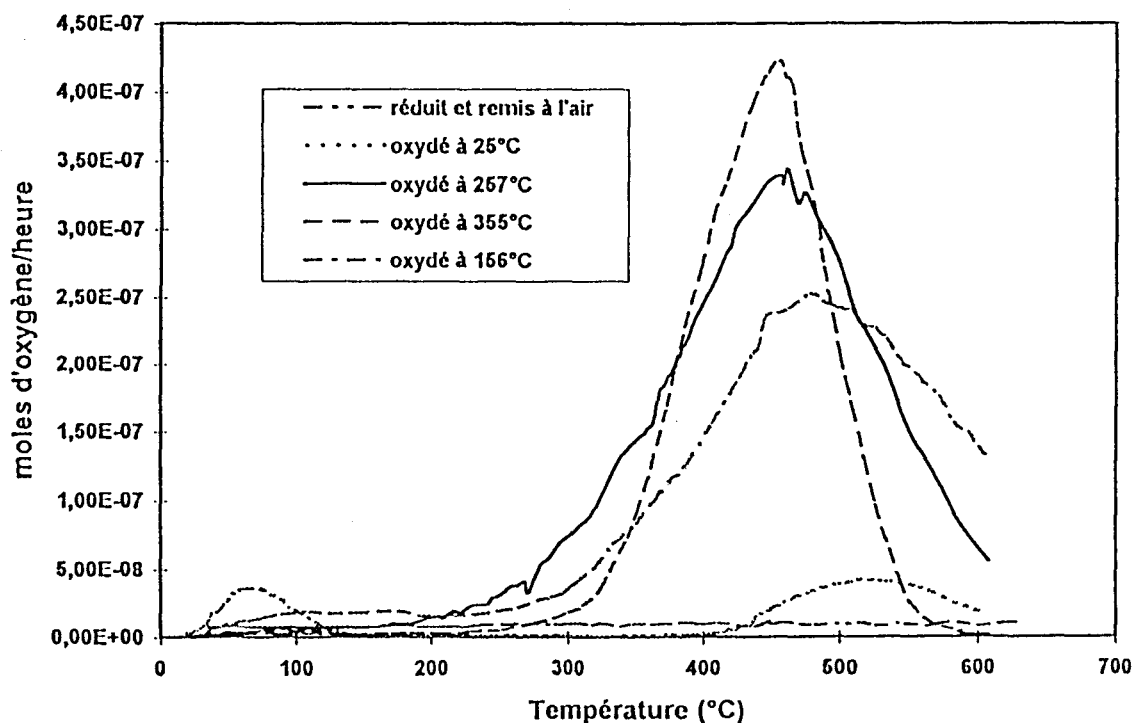


Figure VII.2: Courbes de désorption d'oxygène sur PtRh/I selon la température d'oxydation sous $3 \cdot 10^{-2}$ atm de O_2



d'une part la sensibilité du platine au frittage et d'autre part, la migration d'une fraction du rhodium de la masse vers la surface. Les effets conjugués de ces deux processus entraînent une augmentation de la fraction atomique en rhodium Rh/(Rh+Pt), indiquant un enrichissement superficiel en rhodium.

Catalyseurs	$(n_{Pt}/n_{Al})_s$	$(n_{Rh}/n_{Al})_s$	Rh/(Rh+Pt)	$(n_{Al}/n_{O})_s$
PtRh/I				
Réduit	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,45	0,695
Réoxydé à 300°C	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	0,47	0,70
Réoxydé à 500°C	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	0,66	0,675

Tableau VII.2 : Effet de la nature du traitement thermique sur la composition de surface du catalyseur PtRh/I.

VI.1.2 ETUDE DE LA THERMODESORPTION D'OXYGENE (DTP) SUR LE CATALYSEUR PTRT/I.

Dans le but de caractériser la nature des espèces oxygène adsorbées à la surface du catalyseur, nous avons étudié leur désorption en température programmée (DTP). Nous tenterons à partir de cette étude d'élucider la nature des espèces oxygène adsorbées en surface.

Ces expériences ont été réalisées à Lyon au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE) sous la conduite de J.P. JOLY. D'un point de vue expérimental, il s'agit de suivre la désorption d'oxygène par spectrométrie de masse après chacune des séquences réactionnelles suivantes :

- Réduction sous flux d'hydrogène de l'échantillon de catalyseur pendant 12 heures à 500°C puis réexposition à l'air ambiant pendant 14 heures.
- Réoxydation du catalyseur sous une pression d'oxygène égale à $3 \cdot 10^{-2}$ atm à température ambiante pendant 14 heures.
- Réoxydation sous $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-2}$ atm à 150°C , 257°C et 355°C.

Les thermogrammes obtenus après adsorption de O₂ à différentes températures sont reportés sur la figure VII.2. Leur observation permet de souligner des variations importantes au niveau de leur allure suivant les conditions de température suivies au cours de l'adsorption.

La comparaison de l'allure des thermogrammes obtenus permet de faire les commentaires suivants :

- Les thermogrammes obtenus après adsorption de O₂ à basse température (T<150°C) sont caractérisés par deux domaines de désorption dans les intervalles de température suivants [60-130°C] et [375-475°C].
- Lorsque la température d'adsorption augmente, l'intensité du pic basse température diminue tandis que celle du pic haute température augmente considérablement.
- Parallèlement on observe des variations importantes sur la position et l'intensité du pic haute température. Son intensité augmente avec la température d'adsorption puis diminue. On observe corrélativement un déplacement du maximum vers les basses températures caractéristique d'un pic de désorption d'ordre 2.

L'énergie d'activation de désorption, E_d, de ces deux espèces oxygène adsorbées peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$E_d = RT_{\max} \cdot \left[\ln \frac{\nu}{\alpha_{\text{pic}}} - \ln \left(\frac{1}{T_{\max}} \cdot \ln \frac{\nu}{\alpha_{\text{pic}}} \right) \right]$$

avec :

R	2 cal.mol ⁻¹ K ⁻¹
ν	facteur de fréquence de désorption = 10 ¹³ s ⁻¹
T _{max}	température au maximum du pic de désorption (K)
α _{pic}	vitesse de montée en température au sommet du pic de désorption

Les valeurs des énergies d'activation estimées à partir de cette relation sont regroupées dans le tableau VII.3.

La quantité d'oxygène adsorbée sur le catalyseur n'est pas contrôlée. En revanche, l'intégration des pics permet d'estimer la quantité d'oxygène désorbée. Nous avons tenté d'estimer le taux de recouvrement en oxygène, à partir de la dispersion du platine sur le catalyseur PtRh/I (D=64%) et en supposant que l'oxygène, préalablement adsorbé, est totalement désorbé lors de la montée en température. Les valeurs estimées à partir de cette hypothèse sont indiquées, entre parenthèses, dans le tableau suivant :

Température d'adsorption de O ₂ (°C)	T _{max.} du pic de désorption de O ₂ (°C)	Quantité d'oxygène dés. (μmol./g. de cata)	Energie d'activation de désorption (kcal.mol ⁻¹)
25	2pics : 67	0,78 (0,033)	23
	519		55
150	2pics : 130	7,88 (0,33)	27
	475		52
257	461	9,21 (0,388)	51
350	450	6,96 (0,294)	50

Tableau VII.3 : Caractéristiques des pics de désorption observées sur le catalyseur PtRh/I
 () *taux de recouvrement en oxygène*

La comparaison des quantités d'oxygène désorbées à différentes températures permet de faire les commentaires suivants :

- Quelles que soient les conditions de température au cours de l'adsorption, la quantité d'oxygène désorbée par la suite lors du dégazage en programmation de température est inférieure à la quantité théorique nécessaire pour saturer les sites métalliques.
- A basse température (T = 25°C) l'équilibre d'adsorption-désorption n'est pas atteint. En revanche cet état est obtenu pour des températures supérieures à 250°C. Compte tenu de l'exothermicité de la réaction d'adsorption de O₂ ($\Delta H_{O_2} < 0$), une augmentation de la température, jusqu'à 350°C, s'accompagne corrélativement d'une diminution de la quantité d'oxygène adsorbée à l'équilibre.

- On remarque également des variations significatives des énergies d'activation de désorption suivant le domaine de température de désorption considéré. A basse température les valeurs de E_d sont proches de $25 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, alors que cette valeur est multipliée par un facteur deux à haute température. L'interprétation de telles variations est conditionnée par certaines contraintes inhérentes à la méthode DTP qui en limite par conséquent son importance. En effet celle-ci est fondée sur des hypothèses simplificatrices, pour illustration, le facteur de fréquence est supposé égal à 10^{-13} s^{-1} .

L'intérêt de la méthode de désorption à température programmée par intermittence (DTPI), mise au point par Joly et coll., réside dans la mesure des valeurs de E_d sans aucune hypothèse préalable [14,15]. Par ailleurs, son principe est simple; considérons l'expression suivante de vitesse de désorption d'un gaz V_d :

$$V_d = \frac{d\Theta}{dt} = \nu \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

Θ : taux de recouvrement en oxygène

n : ordre cinétique ($n=2$ pour la désorption de O₂)

ν : facteur de fréquence de désorption (s^{-1})

Au début du processus de désorption, la variation de la vitesse V_d en fonction de la température est grande, alors que le taux de recouvrement reste quasi constant. Dans ces conditions la relation suivante est vérifiée :

$$\left(\frac{\partial \ln V_d}{\partial \frac{1}{T}}\right)_\Theta = -\frac{E_d}{R}$$

Pratiquement, il s'agit d'interrompre l'expérience DTP avant d'arriver au maximum du pic de désorption puis refroidir à température ambiante. Ainsi suivant ce protocole expérimental, il est possible d'obtenir plusieurs tronçons, correspondant à différents domaines de température. La construction de la droite d'Arrhénius pour chaque tronçon permet d'estimer, à partir de l'ordonnée à l'origine et du coefficient directeur de la droite obtenue, respectivement le facteur de fréquence ν et l'énergie d'activation de désorption E_d . En outre l'intégration des surfaces relatives à chaque tronçon permet d'estimer la quantité d'oxygène désorbée par palier.

Une expérience par DTPI a été réalisée sur le catalyseur PtRh/I après traitement sous atmosphère d'oxygène ($P_{O_2}=3.10^{-2}$ atm) à 256°C. Les douze tronçons obtenus sont représentés sur la figure VII.3. Les valeurs de E_d déterminées à partir du coefficient directeur des courbes d'Arrhénius, représentées sur la figure VII.4, sont reportées dans le tableau VII 4. Pour chaque tronçon, sont indiquées également les quantités d'oxygène désorbé, ainsi que les valeurs estimées du taux de recouvrement en oxygène.

Tronçon	Energie d'activation de désorption E_d (kcal/mol)	Quantité d'oxygène désorbée (%)	Taux de recouvrement, Θ_o
1	16	0	0,388
2	14,6	1,8	0,381
3	28,8	2,7	0,378
4	39,9	4,5	0,371
5	51,3	8,6	0,355
6	52	16,5	0,324
7	57,4	30,2	0,271
8	57,7	47,5	0,204
9	58,2	65,0	0,136
10	69,1	78,4	0,084
11	68,7	89,5	0,041
12	68	97,8	0,008

Tableau VII.4 : Valeurs de E_d et des quantités d'oxygène désorbée mesurées par DTPI après adsorption de O₂ sur un catalyseur PtRh/I à 256°C - ($P_{O_2} = 3.10^{-2}$ atm).

La figure VII.5 montre l'évolution de l'énergie d'activation de désorption en fonction du taux de recouvrement en oxygène, l'allure de la courbe obtenue est caractérisée par deux domaines :

- pour des taux de recouvrement Θ_o , inférieurs à 0,3, l'énergie d'activation varie faiblement entre 57 et 69 kcal.mol⁻¹.
- pour des taux de recouvrement en oxygène supérieurs à 0,34, E_d décroît rapidement.

Figure VII.3: Désorption thermoprogammée interrompue sur PtRh/I

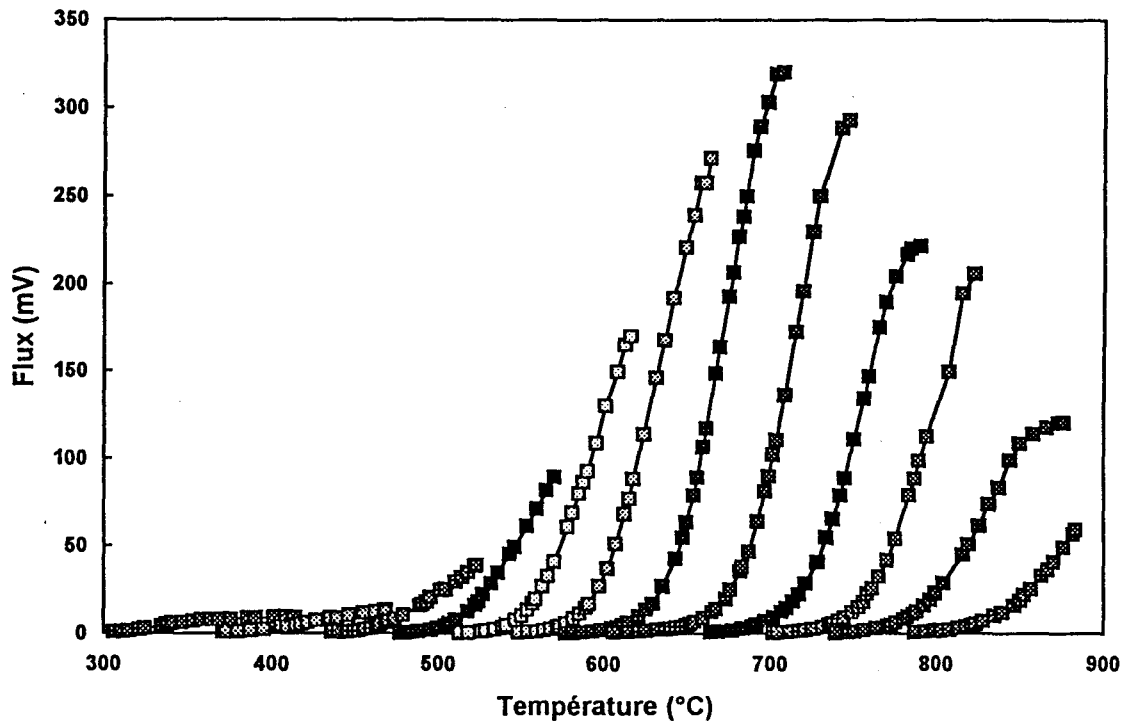


Figure VII.4: Droites d'Arrhénius obtenues pour chaque tronçon de l'ITPD sur PtRh/I

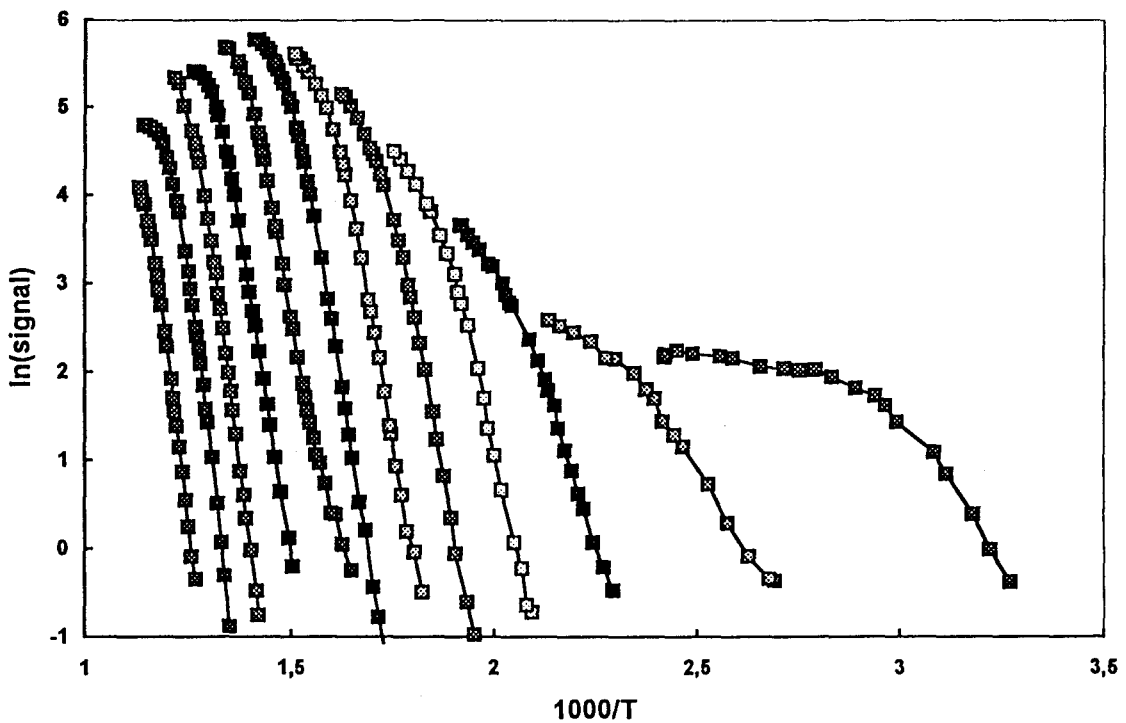
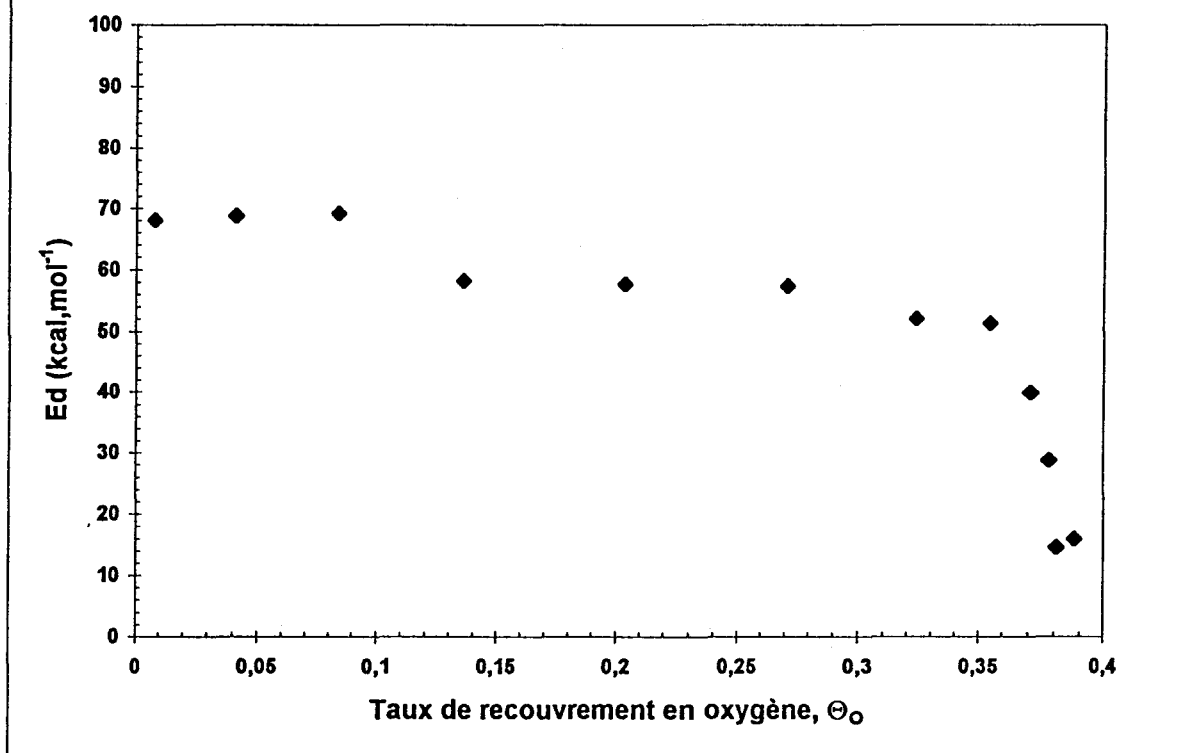


Figure VII.5: Evolution de l'énergie d'activation de désorption de l'oxygène en fonction du taux de recouvrement



L'étude par DTPI permet donc d'isoler, après adsorption d'oxygène à 256°C sur le catalyseur PtRh/I, deux espèces oxygène caractérisées par des énergies d'activation E_a différentes, leur proportion dépendrait du taux de recouvrement en oxygène, Θ_o . A fort taux de recouvrement, on favoriserait la formation d'une espèce oxygène caractérisée par une énergie d'activation de désorption faible.

VII.1.3 CONCLUSION

Il est admis que l'adsorption d'oxygène sur les métaux nobles constitue un processus faiblement activé ($E_{ads} \approx 0$). La mesure de l'énergie d'activation de désorption est donc représentative de la variation d'enthalpie d'adsorption de O₂, en vertu de la relation :

$$\Delta H_{O_2} = E_{ads} - E_{dés.}$$

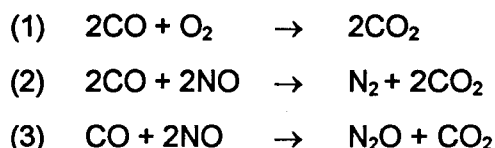
La technique DTP permet donc d'identifier sur le catalyseur PtRh/I des espèces oxygène, fortement adsorbées, caractérisées par une énergie d'activation de désorption voisine de 52 kcal.mol⁻¹. Ces espèces se retrouveraient sous une forme dissociée. Parallèlement, on observe la formation à basse température d'espèces oxygène, caractérisées par une énergie d'activation de désorption plus faible ($E_d=25\text{kcal.mol}^{-1}$), adsorbées vraisemblablement à l'état moléculaire. Cette seconde espèce pourrait constituer un précurseur à l'adsorption. Une étude plus approfondie menée par DTPI montre que la prédominance d'une de ces deux espèces dépend également du taux de recouvrement en oxygène Θ_o . Pour des valeurs Θ_o supérieures à 0,34, on favorise la formation de ce précurseur non dissocié.

Par ailleurs, la quantité d'oxygène désorbée, dans l'intervalle de température d'adsorption considéré au cours cette étude [25-600°C], est très inférieure à celle nécessaire à l'obtention d'une monocouche. La quantité d'oxygène réellement adsorbée n'a pas été mesurée, supprimant ainsi la possibilité d'établir une comparaison entre les quantités réellement adsorbées et effectivement désorbées, notamment à haute température où une oxydation massique des métaux nobles peut être suspectée. L'analyse SPX de ce catalyseur soumis à une atmosphère oxydante à température plus élevée (T=300°C) apporte des éléments de réponse, montrant que ces conditions de traitement sont insuffisantes pour oxyder totalement les métaux nobles.

Ces observations montrent la relative stabilité des métaux à basse température sous une pression d'oxygène égale à $2 \cdot 10^{-3}$ atm, et autorisent donc l'étude cinétique de la réaction CO+NO+O₂ dans ces conditions expérimentales.

VII.2 ETUDE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DE NO ET CO EN PRESENCE D'OXYGENE SUR PtRh/Al₂O₃

En présence d'oxygène dans le mélange réactionnel, une réaction supplémentaire d'oxydation de CO par l'oxygène intervient [2]. Ainsi, la transformation de CO, NO et O₂ met en jeu les réactions suivantes :



L'expression suivante permettant de calculer le taux de conversion de CO produit par la réduction de NO en N₂ et N₂O reste encore valable en présence d'oxygène.

$$T_{1\text{CO}} = T_{\text{N}_2} + \frac{T_{\text{N}_2\text{O}}}{2}$$

En revanche apparaît une conversion supplémentaire de CO liée à la contribution de la réaction (1). Celle-ci peut être estimée à partir de la relation suivante.

$$T_{2\text{CO}} = T_{\text{CO}} - T_{1\text{CO}}$$

(T_{CO} : taux de conversion global en CO)

Les expériences réalisées consistent à suivre les variations des taux de conversion T_{1CO} et T_{2CO} occasionnées par la modification d'un paramètre opératoire. Nous limiterons cette étude à l'effet de la variation des pressions partielles des différents réactifs sur les vitesses d'oxydation de CO par NO (V₁) et O₂ (V₀).

VII.2.1 ETUDE DE LA REACTION CO+NO SUR LE CATALYSEUR PtRh/I

A ETUDE EXPERIMENTALE

La cinétique des réactions de transformation de NO, CO, O₂ sur PtRh/I a été étudiée à 300°C dans un réacteur différentiel, sur un échantillon de catalyseur préalablement réduit. Les conditions expérimentales suivies au cours de cette étude sont les suivantes :

- *masse de catalyseur : 0,1g. dilué dans 0,4g d'alumine α*
- *Effet de la pression d'oxygène : P_{O_2} compris entre 0 et 10^{-3} atm, P_{CO} et P_{NO} maintenues constantes égales à $5 \cdot 10^{-3}$ atm*
- *Effet de la pression de NO : P_{NO} compris entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-3}$ atm, P_{CO} et P_{O_2} constantes respectivement égales à $5 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-4}$ atm*
- *Effet de la pression de CO : P_{CO} compris entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $9 \cdot 10^{-3}$ atm, P_{NO} et P_{O_2} constantes respectivement égales à $5 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-4}$ atm*

Sur la figure VII.6 sont représentées les évolutions des taux de conversion, T_{1CO} et T_{2CO} , en fonction du temps à pression d'oxygène variable. A chaque palier correspond une pression d'oxygène différente. En fin d'expérience, le dernier palier est obtenu dans les mêmes conditions expérimentales utilisées initialement, afin de vérifier si les propriétés du catalyseur ont évolué au cours du temps. Ces observations peuvent être commentées de la manière suivante :

- L'introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel entraîne une augmentation importante du taux de conversion T_{2CO} , celle-ci s'accompagne corrélativement d'une augmentation du taux de conversion T_{1CO} dans des proportions plus faibles. Pour chaque valeur initiale de la pression d'oxygène, le taux de conversion T_{2CO} correspond pratiquement à la conversion quasi totale de l'oxygène.
- Les faibles variations enregistrées sur le taux de conversion T_{1CO} observées initialement et en fin d'expérience, montrent une relative stabilité du catalyseur en dépit de son exposition sous une atmosphère globalement oxydante.

La figure VII.7 permet de visualiser les variations du taux de conversion de NO de N₂ et N₂O en fonction du temps occasionnées par une modification de la pression partielle en

Figure VII.6: Evolution des taux de conversion T_{1CO} et T_{2CO} en fonction du temps à 275°C, à P_{O_2} variable et $P_{NO}=P_{CO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/l

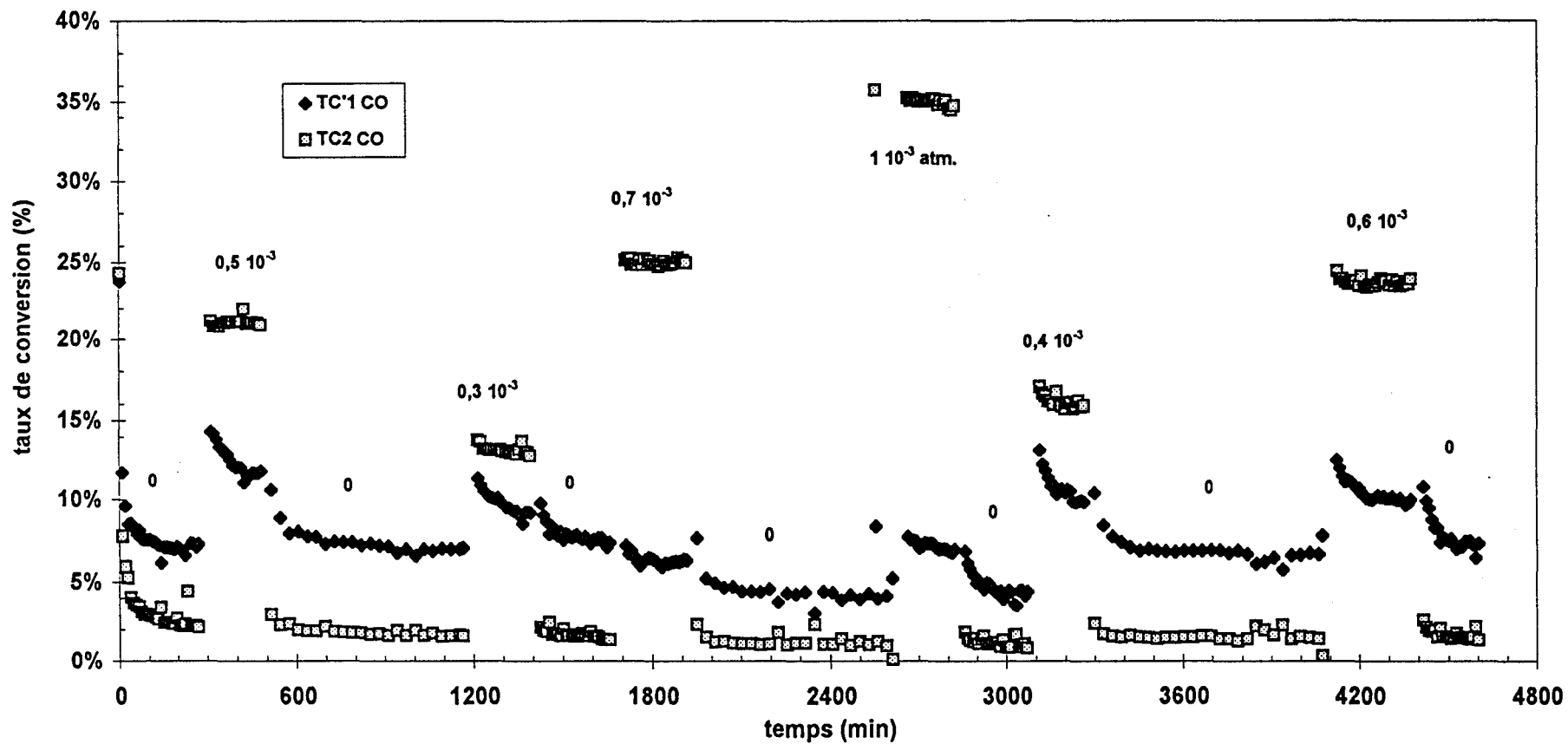
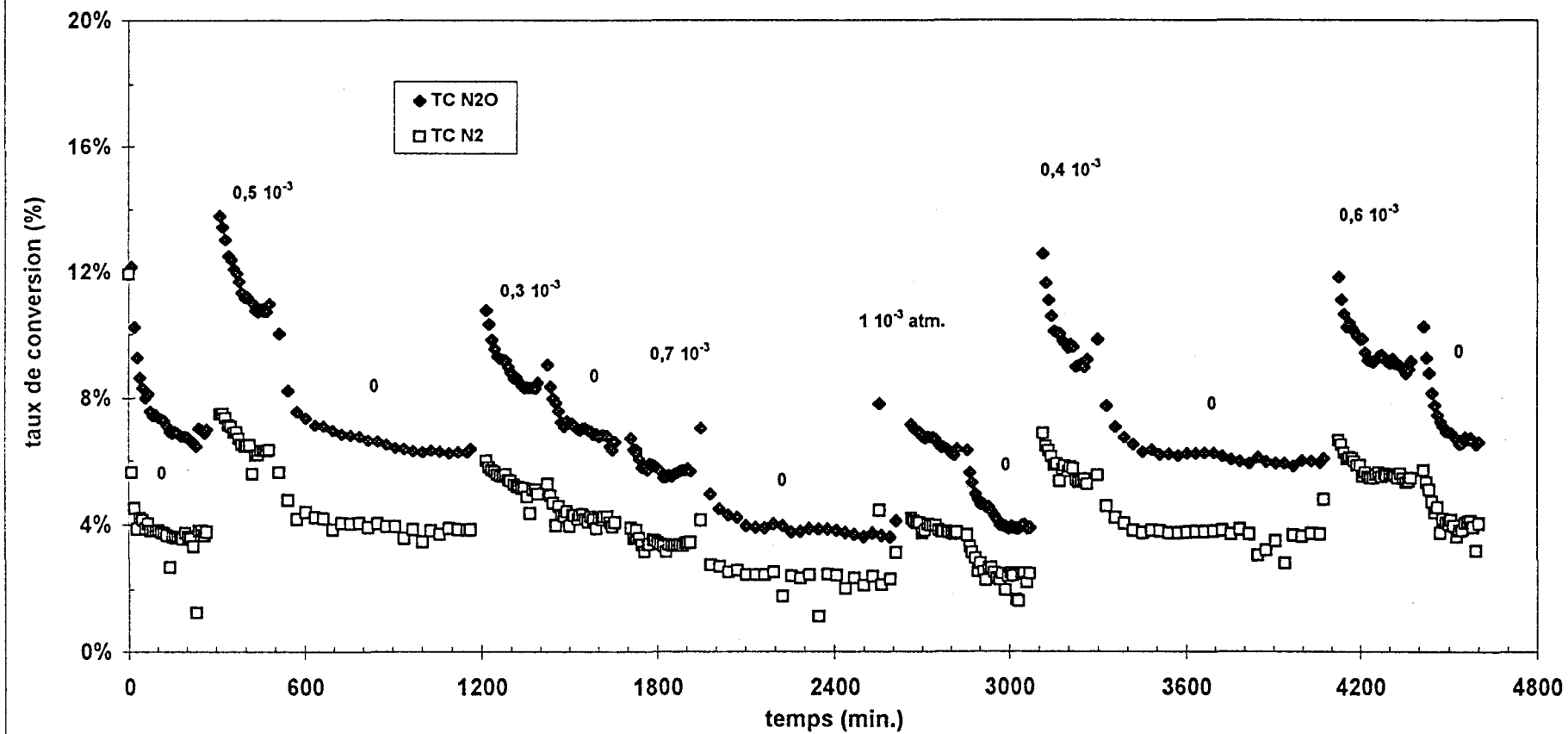


Figure VII.7: Evolution des taux de conversion T_{N_2O} et T_{N_2} en fonction du temps
à 275°C, à P_{O_2} variable et $P_{NO}=P_{CO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/I



oxygène. Les tendances observées soulignent la faible sensibilité de la sélectivité du catalyseur aux variations de la pression partielle initiale P_{O₂}.

La pression résiduelle en oxygène est de l'ordre de 10⁻⁵ atm L'incertitude trop importante sur la valeur estimée de P_{O₂} exclue toute possibilité d'étudier correctement la cinétique de la réaction CO+O₂. Par conséquent, on peut considérer que dans les conditions opératoires utilisées dans cette étude préliminaire, à lieu en priorité la réaction CO+O₂ jusqu'à épuisement quasi total de l'oxygène, ensuite se produit la réaction CO+NO. Dans ces conditions nous pouvons étudier séparément cette dernière réaction.

Dans la suite de cette étude la pression partielle initiale d'oxygène a été maintenue constante égale à 2,5.10⁻⁴ atm Nous avons étudié l'effet de la variation de la pression partielle en NO et CO sur la vitesse d'oxydation de CO par NO. Les vitesses d'oxydation de CO par NO (V₁) mesurées dans ces conditions expérimentales variables sont reportées dans le tableau VII.5.

P ^o _{CO} (atm)	P ^o _{NO} (atm)	P ^o _{O₂} (atm)	P _{CO} (atm)	P _{NO} (atm)	P _{O₂} (atm)	V ₁ (mol. CO/h.g.)
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,10.10 ⁻³	4,35.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,21.10 ⁻³
6.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	5,16.10 ⁻³	4,48.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻³
7.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	6,16.10 ⁻³	4,50.10 ⁻³	10 ⁻⁵	1,87.10 ⁻³
8.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	7,24.10 ⁻³	4,55.10 ⁻³	10 ⁻⁵	1,73.10 ⁻³
9.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	8,28.10 ⁻³	4,58.10 ⁻³	10 ⁻⁵	1,61.10 ⁻³
4.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	3,45.10 ⁻³	4,43.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,33.10 ⁻³
3.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	3,08.10 ⁻³	4,38.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,44.10 ⁻³
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,15.10 ⁻³	4,43.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,25.10 ⁻³
4,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	3,88.10 ⁻³	4,20.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,24.10 ⁻³
5.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,00.10 ⁻³	3,85.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,16.10 ⁻³
5.10 ⁻³	4.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,07.10 ⁻³	3,40.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,06.10 ⁻³
5.10 ⁻³	3,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,10.10 ⁻³	2,98.10 ⁻³	10 ⁻⁵	1,96.10 ⁻³
5.10 ⁻³	3.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,15.10 ⁻³	2,51.10 ⁻³	10 ⁻⁵	1,81.10 ⁻³
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,07.10 ⁻³	4,42.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,20.10 ⁻³
5.10 ⁻³	6.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,07.10 ⁻³	5,34.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,30.10 ⁻³
5.10 ⁻³	7.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,05.10 ⁻³	6,30.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,43.10 ⁻³
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻⁴	4,07.10 ⁻³	4,35.10 ⁻³	10 ⁻⁵	2,17.10 ⁻³

tableau VII.5 : Effet de la variation partielle en CO et NO sur la vitesse d'oxydation de CO par NO, (V₁).

Les sélectivités en N₂O mesurées sur le catalyseur PtRh/I à 300°C en présence d'oxygène dans le mélange réactionnel, dans des conditions variables de pression de NO et CO sont reportées dans les tableaux VII.6 et VII.7, elles sont comparées aux sélectivités mesurées, sur PtRh/I, dans les conditions de pressions des réactifs NO, CO et de température analogues, mais en absence d'oxygène.

CO+NO+O ₂ *				CO+NO			
P° _{NO} (atm)	P° _{CO} (atm)	T _{1CO} (%)	S _{N2O} (%)	P° _{NO} (atm)	P° _{CO} (atm)	T _{1CO} (%)	S _{N2O} (%)
5.10 ⁻³	3.10 ⁻³	11,04	63,7 ₅	5.10 ⁻³	3.10 ⁻³	17,95	67,0
5.10 ⁻³	4.10 ⁻³	10,57	62,9 ₅	5.10 ⁻³	4.10 ⁻³	12,17	67,0
5.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³	12	62,50				
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	10,19	60,8	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	9,4	67,1
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	10	59,9 ₅				
5.10 ⁻³	6.10 ⁻³	9,24	58,9	5.10 ⁻³	6.10 ⁻³	7,08	67,9 ₅
5.10 ⁻³	7.10 ⁻³	8,5	60,8 ₅	5.10 ⁻³	7.10 ⁻³	5,48	69,1
5.10 ⁻³	8.10 ⁻³	7,8	59,7 ₅	5.10 ⁻³	8.10 ⁻³	4,68	68,9

tableau VII.6 : Effet de l'ajout d'oxygène sur la sélectivité du catalyseur PtRh/I mesurée à 300°C à pression de CO variable. (*) P_{O₂} = 2,5.10⁻³ atm

CO+NO+O ₂ *				CO+NO			
P° _{NO} (atm)	P° _{CO} (atm)	T _{1CO} (%)	S _{N2O} (%)	P° _{NO} (atm)	P° _{CO} (atm)	T _{1CO} (%)	S _{N2O} (%)
				1,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	6,43	58,8 ₅
				2,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	8,06	58,2
3.10 ⁻³	5.10 ⁻³	16,5	59,8				
3,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	15	59,4	3,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	8,5	58,4
4.10 ⁻³	5.10 ⁻³	13,8	62,4				
4,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	12,86	60,9	4,5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	9,1	60,1
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	11,76	61,3	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	10,28	60,4
5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	11,6	62,1				
				5,6.10 ⁻³	5.10 ⁻³	11,28	59,7
6.10 ⁻³	5.10 ⁻³	10,27	61,2				
7.10 ⁻³	5.10 ⁻³	9,33	61,2				

tableau VII.7 : Effet de l'ajout d'oxygène sur la sélectivité du catalyseur PtRh/I mesurée à 300°C à pression de NO variable. (*) P_{O₂} = 2,5.10⁻³ atm

L'examen de ces résultats ne met pas en évidence un effet notable d'une variation de la pression partielle de CO et NO respectivement à P_{CO} et P_{NO} constantes sur la sélectivité en N₂O mesurée en présence d'oxygène dans le mélange réactionnel. Ces observations sont conformes à celles observées, en absence d'oxygène, sur ce même catalyseur, dans des conditions expérimentales où les taux de conversion T_{1CO} sont comparables. Ainsi la confrontation de ces résultats semblerait démontrer que l'introduction d'oxygène n'a pas un effet significatif sur la cinétique des réactions de transformation de NO en N₂ et N₂O.

B EXPLOITATION DES RESULTATS - DISCUSSION

On constate un effet bénéfique de l'ajout d'oxygène sur la conversion de CO par NO, sans doute liée à une diminution de la pression de CO ce qui entraîne une diminution de l'effet inhibiteur de CO.

Un second point important peut être dégagé de l'analyse des courbes de conversion reportées sur la figure VII.6. Malgré la nature oxydante du mélange réactionnel, aucun signe de la désactivation du catalyseur est mis en évidence dans l'intervalle de temps de l'étude. Ce résultat semble en bon accord avec les conclusions apportées par la caractérisation du catalyseur par SPX, soulignant qu'une exposition du catalyseur sous une pression d'oxygène de $2 \cdot 10^{-3}$ atm à 300°C n'affecte ni le degré d'oxydation des métaux, ni leur composition de surface.

Sur la base de ces résultats nous avons considéré que la cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO en présence d'oxygène est gouvernée par une loi de vitesse identique à celle définie auparavant en absence d'oxygène. Ici seul le cas d'adsorptions compétitives a été examiné.

Les méthodes d'exploitation graphique et statistique ont été mises en oeuvre dans le but de déterminer les constantes relatives à la vitesse de la réaction de dissociation de NO k_{10} , et aux équilibres d'adsorption de CO et NO (λ_{CO} , et λ_{NO}).

Les figures VII.8 et VII.9 représentant les variations $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} et P_{NO} sont des droites; à partir des valeurs des coefficients directeurs α et des ordonnées à l'origine β , nous pouvons calculer les constantes d'équilibre d'adsorption de NO et CO (λ_{CO} et λ_{NO}).

Figure VII.8: $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/I dans un mélange CO+NO+O₂ à 300°C

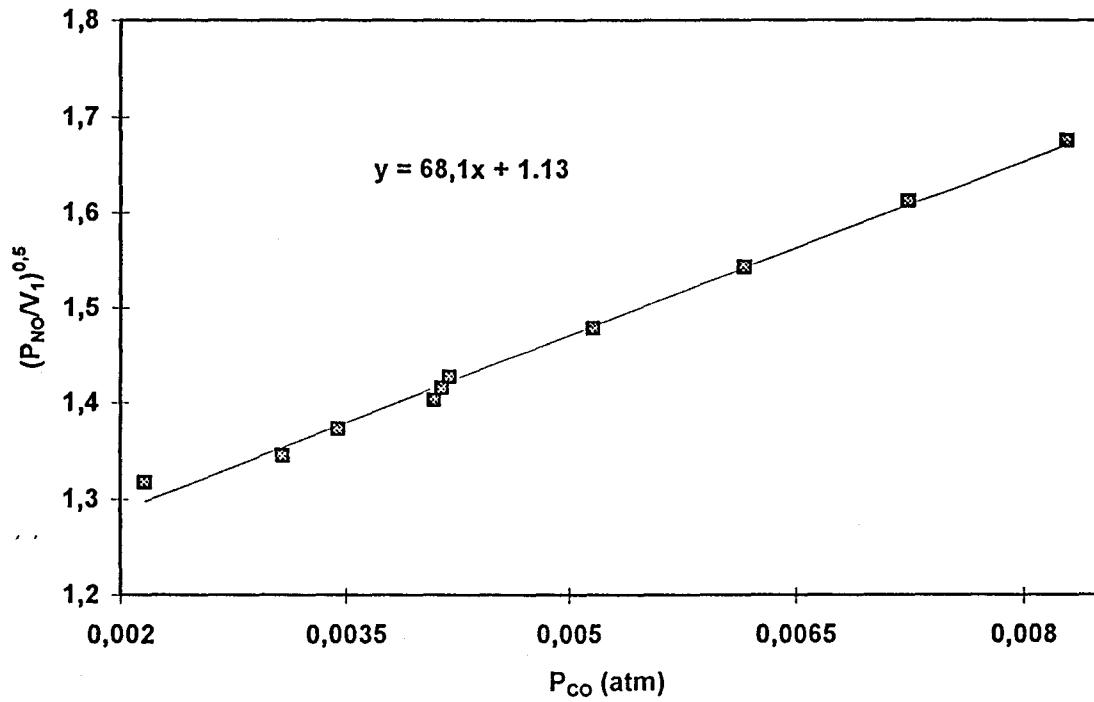
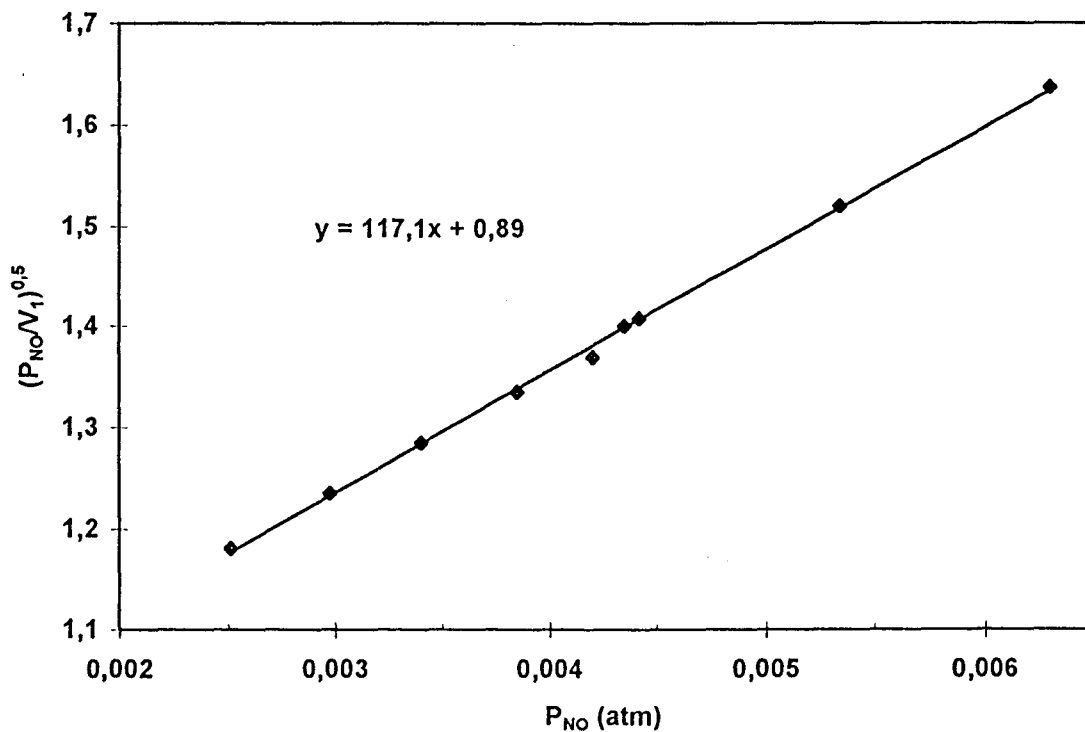


Figure VII.9: $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{NO} sur PtRh/I dans un mélange CO+NO+O₂ à 300°C



$$\alpha_{CO}/\alpha_{NO} = \lambda_{CO}/\lambda_{NO} = 0,581$$

$$\alpha_{NO} = 117,1$$

$$\alpha_{CO} = 68,1$$

$$\beta_{NO} = 0,89$$

$$\beta_{CO} = 1,13$$

Les valeurs des constantes λ_{CO} et λ_{NO} sont reportées dans le tableau VII.8 et comparées au valeurs issues du solveur.

Quelle que soit la méthode employée, on obtient des valeurs comparables à celles déterminées précédemment en absence d'oxygène dans le mélange réactionnel.

Constantes cinétiques	Réaction CO+NO+O ₂	Réaction CO+NO
k_{10} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	1,55.10 ⁻² -1,40.10 ⁻² / (1,34.10 ⁻² *)	1,30.10 ⁻² / (1,29.10 ⁻² *)
λ_{CO} (atm ⁻¹)	124-126 / 98*	93,5 / 91,75*
λ_{NO} (atm ⁻¹)	213-216 / 187*	195 / 191*

Tableau VII.8: Comparaison des valeurs des constantes cinétiques obtenues sur PtRh/I obtenues en présence et en absence d'oxygène dans le mélange réactionnel - (*) valeurs obtenues à partir du solveur.

VII.2.2 ETUDE DE LA REACTION CO+NO SUR LE CATALYSEUR PtRh/F

L'emploi du catalyseur PtRh/I présente certains inconvénients, en particulier il ne permet pas d'étudier la cinétique de la réaction CO+O₂, à cause de la compétition entre les réactions CO+NO et CO+O₂ trop en faveur de cette dernière. Nous pouvons également évoquer les difficultés rencontrées dans l'exploitation des courbes de conversion liées à des phases de mises en régime très longues. Par conséquent nous avons poursuivi cette étude sur le catalyseur PtRh/F. Celui-ci est obtenu après frittage du catalyseur PtRh/I suivant le traitement décrit dans le chapitre III-3. L'effet de ce traitement sur les performances de ce nouveau catalyseur est mis en évidence à partir de l'analyse des courbes en programmation de température obtenues après conversion d'un mélange CO(0,75%)/NO(0,28%)/O₂(0,257%) sur les catalyseurs PtRh/I et PtRh/F (cf. figure VII.10 A et B).

Figure VII.10A : taux de conversion de CO et NO sur PtRh/I en présence d'un mélange CO, NO et O₂ en fonction de la température

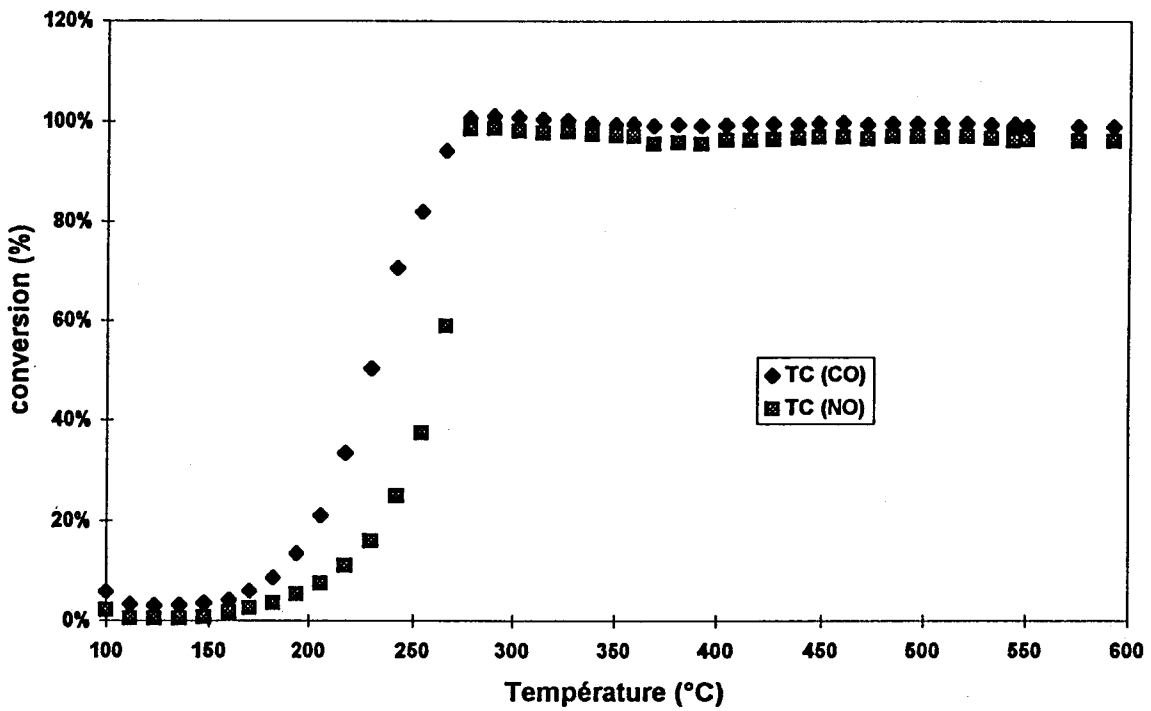
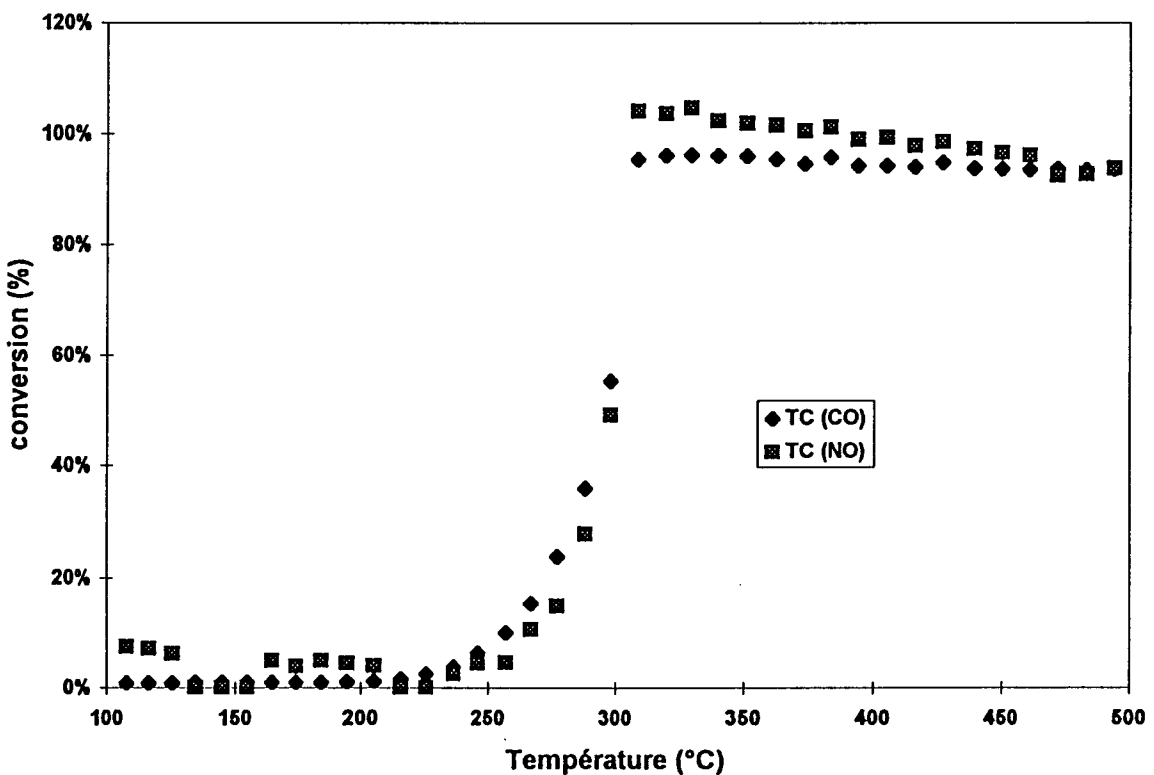


Figure VII.10B : taux de conversion de CO et NO sur PtRh/F en présence d'un mélange CO, NO et O₂ en fonction de la température



La comparaison de l'allure des thermogrammes obtenus sur PtRh/I et PtRh/F, montre que sur ce dernier catalyseur la compétition entre les deux processus d'oxydation de CO est moins en faveur de l'oxydation de CO par O₂. Par conséquent il apparaît possible d'étudier simultanément, sur le catalyseur PtRh/F, la cinétique d'oxydation de CO par NO et O₂.

A ETUDE EXPERIMENTALE

Cette étude a été menée à 275°C sur une masse de catalyseur égale à 0,2 g dilué dans 0,8 g d'alumine α . Nous avons étudié principalement l'effet de la pression partielle d'oxygène dans un domaine compris entre 0 et $2 \cdot 10^{-3}$ atm, les pressions partielles de NO et CO sont maintenues constantes égales à $5 \cdot 10^{-3}$ atm

Les figures VII.11A et VII.11B représentent l'évolution d'une part des taux de conversion T_{NO} et T_{CO} , d'autre part de transformation T_{1CO} et T_{2CO} correspondant respectivement aux processus d'oxydation de CO par NO et O₂, en fonction du temps. Conformément au protocole expérimental établi lors de l'étude du catalyseur PtRh/I, nous avons suivi alternativement les variations du taux de conversion T_{1CO} en absence et en présence d'oxygène, dans le but d'étudier l'effet de l'ajout d'oxygène sur la stabilité du catalyseur PtRh/F.

La comparaison du taux de conversion T_{1CO} mesuré initialement en absence d'oxygène puis après introduction d'oxygène montre en accord avec les résultats observés précédemment sur PtRh/I un effet promoteur de l'oxygène sur l'activité du catalyseur. Cependant cet effet bénéfique de l'oxygène sur l'activité du catalyseur doit être relativisé. En effet, il semble que la vitesse V_1 mesurée en absence d'oxygène (Cf tableau VII.9), à partir de la valeur extrapolée à $t=0$ du taux de conversion T_{1CO} , soit anormalement faible comparée aux valeurs usuelles retrouvées dans des conditions opératoires comparables à celles suivies dans cette étude, soit des vitesses V_1 voisines de $0,83 \cdot 10^{-3}$ mol.h⁻¹.g⁻¹, à 278°C.

A chaque palier correspond une modification de la pression partielle en oxygène dans la phase gaz. Au cours de l'expérience, après environ 20 heures de réaction, les valeurs du taux de conversion T_{1CO} sont mesurées à nouveau dans les mêmes conditions expérimentales suivies en début d'expérience, c'est à dire en absence d'oxygène dans le mélange réactionnel. Leur comparaison montre une augmentation de la conversion de CO par NO, après 20 heures

Figure VII.11A: Evolution des taux de conversion T_{CO} et T_{NO} en fonction du temps
à 275°C, à P_{O_2} variable et $P_{NO}=P_{CO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/F

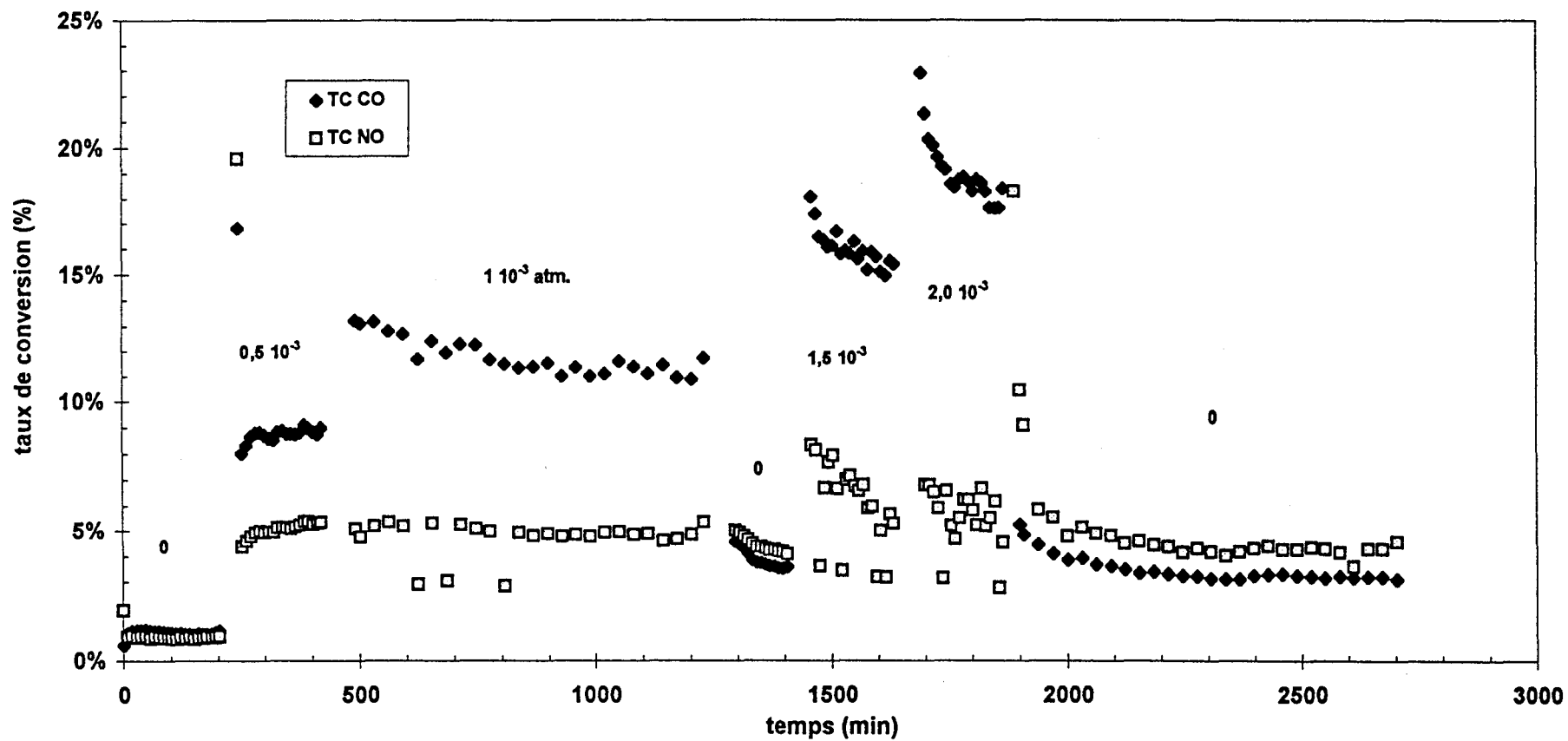
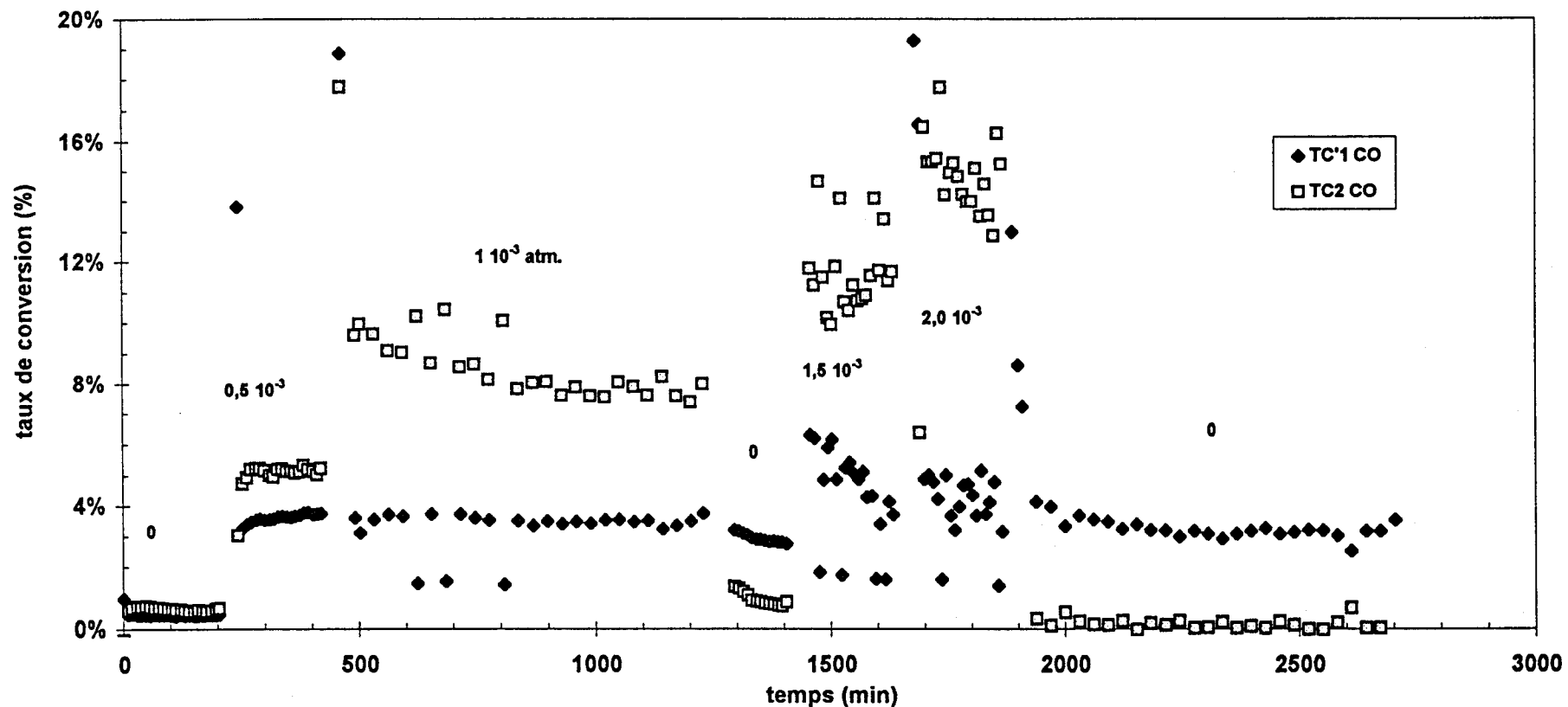


Figure VII.11B: Evolution des taux de conversion T_{1CO} et T_{2CO} en fonction du temps
à 275°C, à P_{O_2} variable et $P_{NO}=P_{CO} = 5 \cdot 10^{-3}$ atm sur PtRh/F



de réaction, on retrouve une activité catalytique, aux erreurs expérimentales près, comparable à celle couramment observée en absence d'oxygène. En fin d'expérience, on vérifie une stabilisation des valeurs du taux de conversion T_{1CO} . Ces différentes comparaisons soulignent la conversion anormalement faible initialement. Une des causes à l'origine de la faible activité du catalyseur en début de réaction pourrait être sa contamination au cours du traitement d'activation. Ainsi, l'effet jugé bénéfique de l'oxygène pourrait être relié d'une part à la suppression de l'effet inhibiteur de CO, d'autre part à l'élimination d'impuretés, accumulées au cours de la réduction sous hydrogène. Finalement, après nettoyage de la surface du catalyseur, il conserverait ses propriétés dans l'intervalle de temps de l'étude.

L'analyse de ces courbes montre également une instabilité importante de T_{1CO} lorsqu'on travaille à des pressions partielles en oxygène supérieures à $1,5 \cdot 10^{-3}$ atm. Bien qu'il semble difficile de déceler une variation périodique des valeurs de T_{1CO} , caractéristique d'une réaction oscillante, de telles fluctuations pourraient être associées à un changement de régime de fonctionnement du catalyseur, travaillant alternativement en milieu réducteur et oxydant.

Les vitesses d'oxydation de CO par NO (V_1) et par O₂ (V_o), mesurées à partir des courbes de conversion, sont reportées dans le tableau VII.9. Les pressions partielles en NO et CO indiquées dans le tableau sont les pressions réelles tenant compte respectivement de la conversion de NO (T_{NO}) et CO (T_{CO}).

On remarque qu'une variation de la pression de P_{O_2} ne s'accompagne pas d'une variation significative de la vitesse d'oxydation de CO par NO. La vitesse V_1 peut être considérée comme constante à P_{CO} et P_{NO} constantes quelle que soit P_{O_2} .

P_{O_2} (atm)	P_{CO} (atm)	P_{NO} (atm)	T_{NO} (%)	T_{CO} (%)	V_{NO} (mol./h.g.)	V_1 (mol./h.g.)	V_o (mol./h.g.)
0	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,5	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$9,17 \cdot 10^{-5}$	-
$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$	5	9	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$0,78 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$
$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,42_5 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$	5	11,6	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$
0	$4,82 \cdot 10^{-3}$	$4,78_5 \cdot 10^{-3}$	4,3	3,6	$0,45 \cdot 10^{-3}$	$0,73 \cdot 10^{-3}$	-
$9,25 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$	5	16	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-3}$	$2,40-2,81 \cdot 10^{-3}$
$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$	5	18,6	$0,62_5 \cdot 10^{-3}$	$0,87 \cdot 10^{-3}$	$3,12-3,70 \cdot 10^{-3}$
0	$4,82 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$	4,4	3,6	$0,46 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-3}$	-

tableau VII.9 : Effet de P_{O_2} sur les vitesses d'oxydation de CO par NO V_1 et O₂ V_o mesurées sur PtRh/F

La figure VII.12 représente l'évolution des taux conversion de NO en N₂ (T_{N2}) et N₂O (T_{N2O}) en fonction du temps, dans des conditions variables de pression partielle. Les sélectivités déduites de ces courbes alternativement en présence et en absence d'oxygène sont reportées dans le tableau VII.10, elles sont comparées à celles mesurées dans des conditions opératoires comparables sur PtRh/I.

<i>P_{O2}</i> (atm)	<i>PtRh/I</i>		<i>PtRh/F</i>	
	<i>T_{1CO}</i> (%)	<i>S_{N2O}</i> (%)	<i>T_{1CO}</i> (%)	<i>S_{N2O}</i> (%)
0	7,2	67,1	0,9	100
3.10 ⁻⁴	9,5	62,9		
4.10 ⁻⁴	10	63,3		
5.10 ⁻⁴	12	63,9	7,49	56,7
6.10 ⁻⁴	10	62,7		
7.10 ⁻⁴	12,4	62,7		
10 ⁻³	14	63,0	7,2	62,6
1,5.10 ⁻³			7,97	60,9
2.10 ⁻³			8,35	59,9
0	7,4	63,4	7,97	53

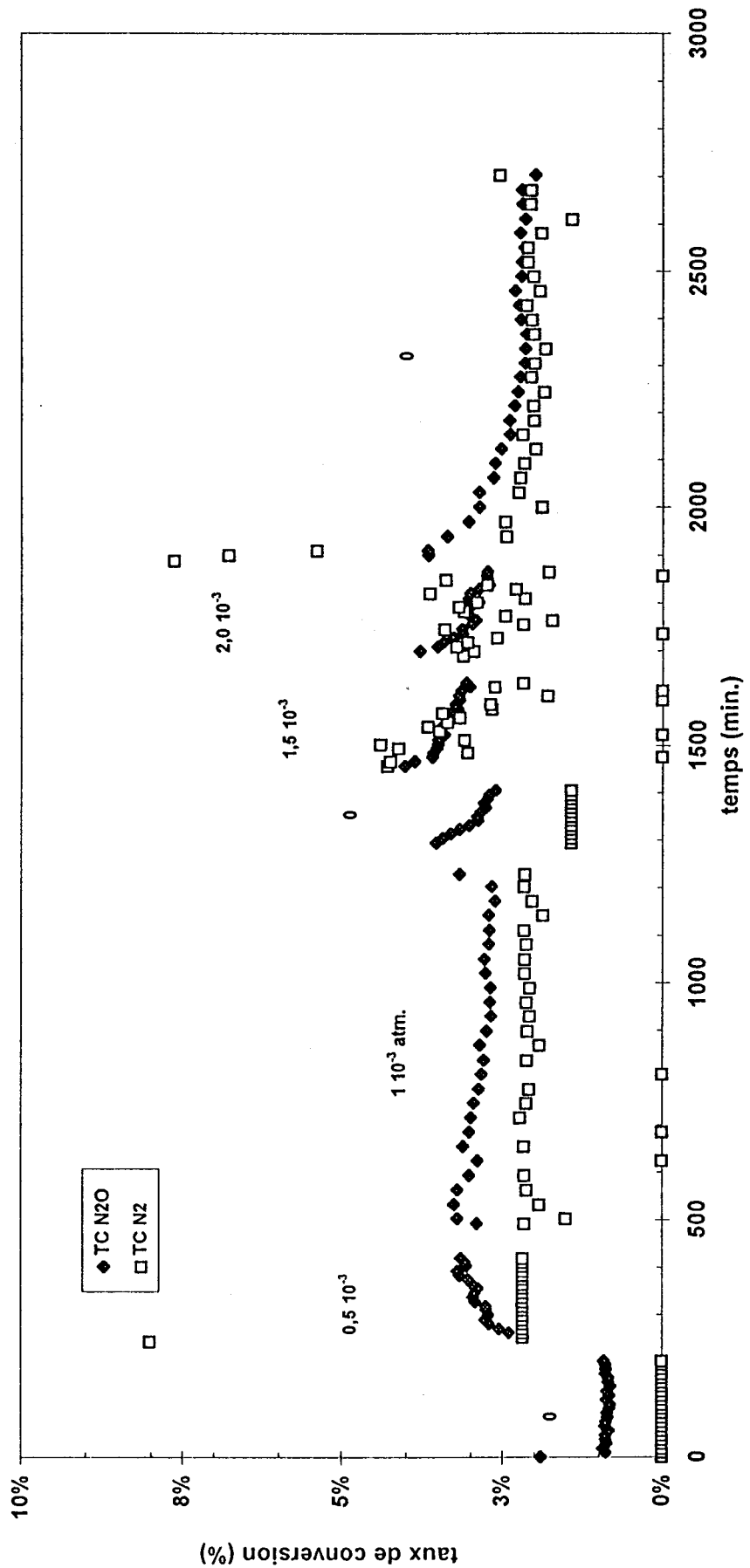
Tableau VII.10 : Effet de P_{O2} sur la sélectivité des catalyseur PtRh/F et PtRh/I.

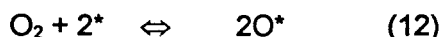
Les sélectivités S_{N2O} sur PtRh/I et PtRh/F, à taux de conversion comparables, sont comparables. Par ailleurs, la variation de la pression d'oxygène ne semble pas affecter la sélectivité du catalyseur PtRh/F, conformément au résultats obtenus sur PtRh/I.

B EXPLOITATION - DISCUSSION

En présence d'oxygène dans le mélange réactionnel nous devons considérer l'équilibre d'adsorption-désorption de O₂. Généralement l'adsorption de O₂ suit un mécanisme dissociatif sur les métaux nobles suivant le processus (12). Cependant l'analyse DTP de l'oxygène met en évidence d'une seconde espèce adsorbée peut être dans un état non dissocié à la surface du métal. Ce résultat semble en accord avec les observations faites par d'autres auteurs sur l'existence d'un précurseur à l'adsorption O₂* [16,17,18]. Ainsi, deux processus d'adsorption de O₂ peuvent être considérés dans le cadre de cette étude.

Figure VII.12: Evolution des taux de conversion T_{N2O} et T_{N2} en fonction du temps à 275°C, à P_{O2} variable et P_{NO}=P_{CO} = 5 · 10⁻³ atm sur PtRh/F





a Réaction CO+NO

Une loi de vitesse de la réaction NO+CO peut être établie à partir des hypothèses suivantes :

- *adsorption compétitive des réactifs*
- *taux de recouvrement en surface des espèces N_{ads} et O_{ads} négligeables*
- *équilibre d'adsorption des réactifs rapides et à l'équilibre*

$$V_1 = \frac{k_{10} \cdot \lambda_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}}}{\left[1 + \lambda_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}} + (\lambda_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^n \right]^2}$$

avec $n = 0,5$ ou 1 en fonction du processus d'adsorption considéré.

L'examen des valeurs de V_1 aux différentes pressions d'oxygène montre que la vitesse d'oxydation de CO par NO n'est pratiquement pas influencée par P_{O_2} . En effet on obtient deux jeux de valeurs vers $0,75 \cdot 10^{-3}$ (3 mesures) et $0,85 \cdot 10^{-3}$ (3 mesures) pour toutes les valeurs de P_{O_2} . On peut considérer que cette variation est tout simplement due à l'incertitude expérimentale, les deux valeurs ayant été obtenues successivement en absence d'oxygène. Par conséquent, si la nouvelle expression déterminée ci-dessus est valable, il faut admettre que λ_{O_2} est très faible. Ceci est confirmé par les courbes obtenues en linéarisant l'équation de vitesse suivant l'expression (Cf. figures VII.13 et VII.14):

$$\sqrt{\frac{P_{\text{NO}}}{V_1}} = \frac{1}{\sqrt{k_{10}}} \cdot [1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + (\lambda_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^n]$$

On trouve en effet que les points, malgré une dispersion importante, semblent s'aligner approximativement selon une droite de pente négative, conduisant à une valeur négative pour la constante d'équilibre d'adsorption de l'oxygène. Ce résultat tendrait à faire penser, à priori, que l'équation de vitesse proposée n'est plus valable dans ce cas. Il faut cependant faire remarquer que si P_{NO} peut être considérée comme constante pour toutes les mesures de vitesse, P_{CO} varie entre $4,07$ et $4,825 \cdot 10^{-3}$ atm et l'on peut constater que les valeurs de

Figure VII.13: Etude de la variation de $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de P_{O_2} sur PtRh/F

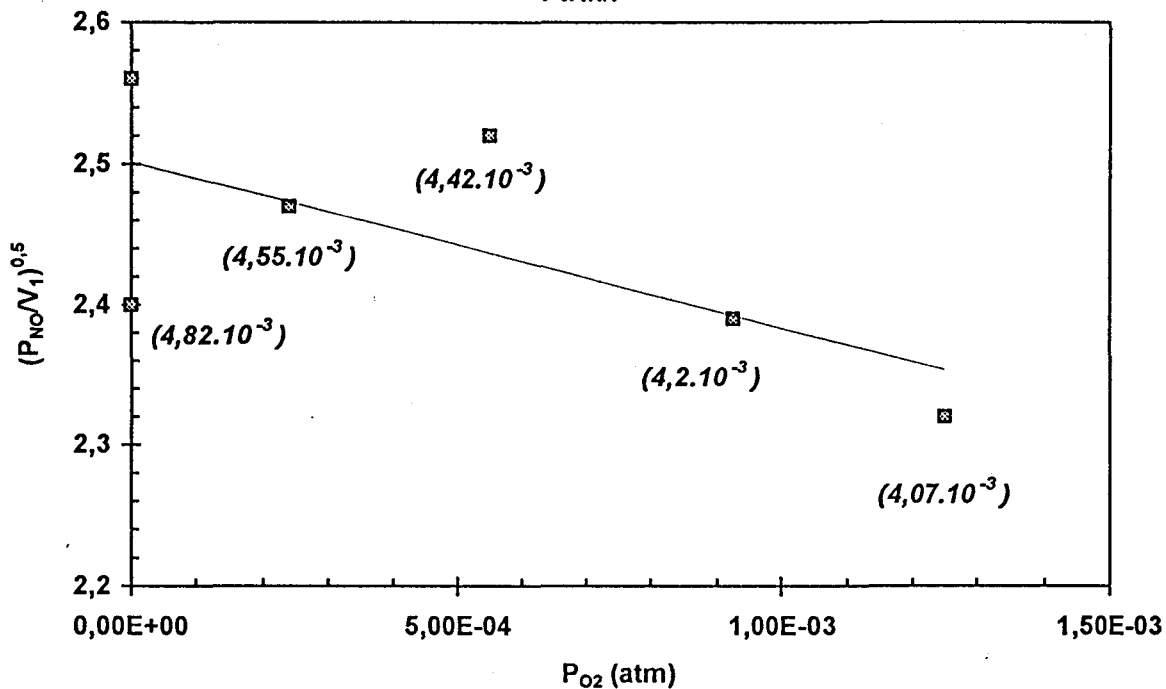
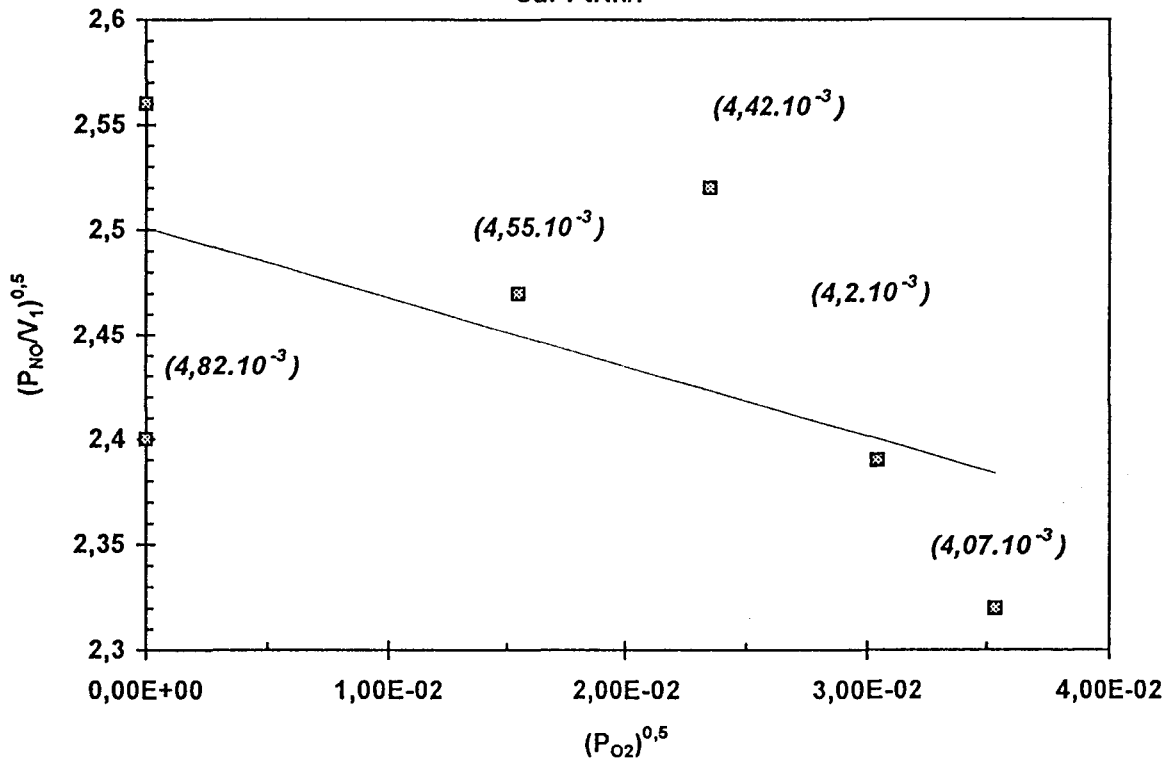
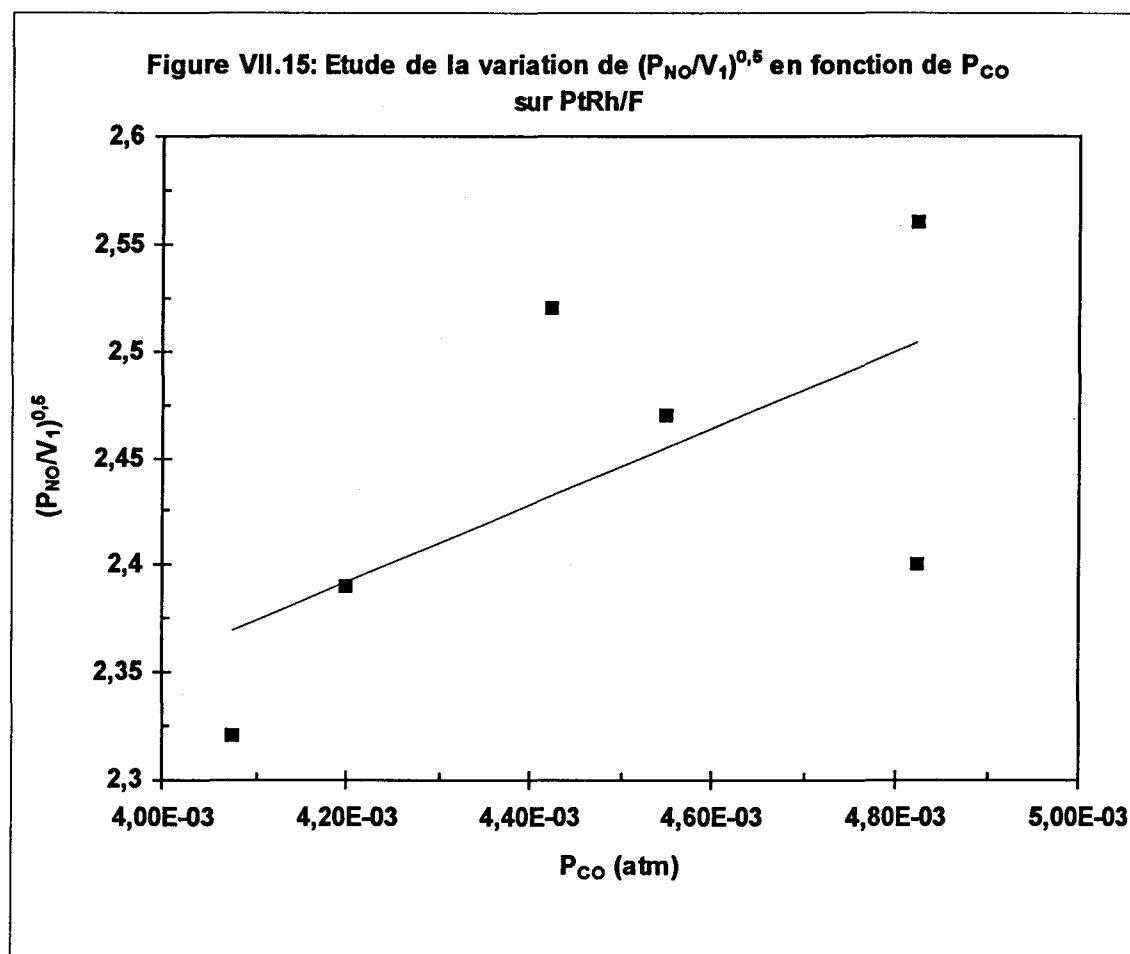


Figure VII.14: Etude de la variation de $(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ en fonction de $(P_{O_2})^{0,5}$ sur PtRh/F



$(P_{NO}/V_1)^{0,5}$ de la figure VII.15 semblent décroître lorsque P_{CO} diminue ce qui est en accord avec l'équation de vitesse, si l'on admet que la constante d'équilibre d'adsorption de CO, λ_{CO} est très supérieure à celle de O₂, λ_{O_2} , et par conséquent les variations de $\lambda_{CO} \cdot P_{CO}$ l'emportent largement sur celle de $\lambda_{O_2} \cdot P_{O_2}$. Dans ces conditions là encore, il semblerait que λ_{O_2} soit très faible comparée à λ_{CO} et sans doute λ_{NO} .



b Réaction CO+O₂

Plusieurs mécanismes susceptibles de décrire la réaction d'oxydation de CO par l'oxygène ont été considérés dans cette étude. Parmi ceux proposés dans la littérature, nous avons sélectionné cinq mécanismes décrits ci-après.

Chaque mécanisme fait intervenir une étape d'adsorption non dissociative de CO (7) sur un site métallique, en revanche l'adsorption d'oxygène peut être dissociative ou non et peut mettre en jeu un (11) ou deux sites métalliques adjacents (12). La principale différence qui caractérise ces différents mécanismes correspond à l'étape de transformation de CO en CO₂.

Les deux premiers mécanismes font intervenir une réaction bimoléculaire entre CO et l'oxygène en phase adsorbée, ils se différencient par la nature de l'oxygène actif. Dans le mécanisme 5 on considère une réaction entre CO et un atome d'oxygène en phase adsorbée (7), alors que le précurseur oxygéné actif, dans le mécanisme 6, est à l'état non dissocié (14).

Les mécanismes 7, 8 et 9 sont décrits également par une réaction bimoléculaire où un des réactifs est en phase gaz. Trois mécanismes peuvent être envisagés, tenant compte de la nature de l'oxygène actif.

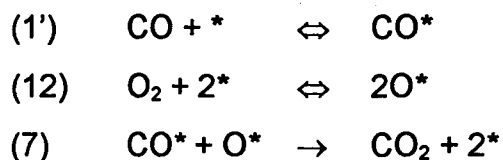
Une équation de vitesse relative à chacun de ces mécanismes peut être établie à partir des hypothèses appliquées au cas de la réaction CO+NO. Nous avons considéré les étapes élémentaires (7), (14), (13), (15) et (16) cinétiquement limitantes respectivement pour les mécanismes 5, 6, 7, 8 et 9. Dans les quatre derniers mécanismes on admet que la réaction bimoléculaire entre CO_{ads.} et O_{ads.} est très rapide ce qui entraîne un taux de recouvrement en espèces O adsorbé très faible. Les expressions de vitesses, ainsi obtenues, sont reportées ci-après.

En vertu des observations précédentes la variation de la pression de CO occasionnée par un changement de la pression d'oxygène ne permet pas d'étudier séparément cette réaction, et ainsi de préciser le mécanisme de cette réaction à partir de l'étude des variations des rapports $P_{CO}(P_{O_2})^{0.5}/V_O$, $P_{CO}P_{O_2}/V_O$, en fonction de $(P_{O_2})^{0.5}$ et P_{O_2} .

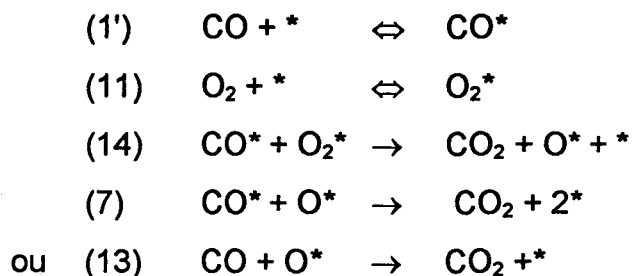
En revanche, nous pouvons étudier la variation des rapports de vitesse entre V_1 et V_O ainsi que les relations suivantes les définissent, en fonction des rapports des pressions partielles $P_{CO}(P_{O_2})^{0.5}/P_{NO}$, $P_{CO}P_{O_2}/P_{NO}$ et $P_{CO}(P_{O_2}/P_{NO})^{0.5}$. Les représentations graphiques ainsi obtenues sont regroupées sur les figures VII.16 à 19.

Mécanisme Langmuir-Hinshelwood

Mécanisme 5

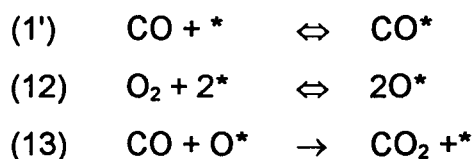


Mécanisme 6

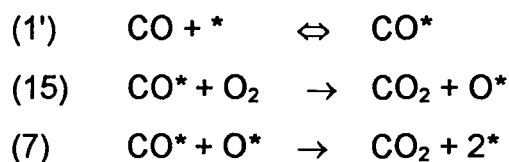


Mécanisme Eley-Rideal

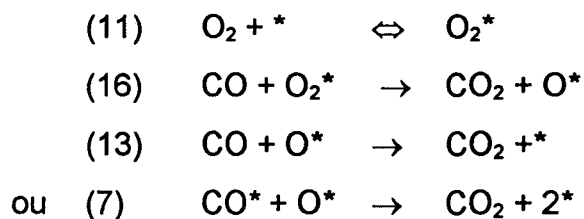
Mécanisme 7



Mécanisme 8



Mécanisme 9



Mécanismes de la réaction catalytique CO+O₂ sur métaux

Mécanisme	vitesse globale de la réaction CO+O ₂	rapport des vitesses des réactions CO+O ₂ et CO+NO
5	$V_o = \frac{k_7 \lambda_{CO} P_{CO} \sqrt{\lambda_{O_2} P_{O_2}}}{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_{O_2} P_{O_2}})^2}$	$\frac{V_o}{V_1} = \frac{k_7 \lambda_{CO} \sqrt{\lambda_{O_2}}}{k_{10} \lambda_{NO}} \cdot \frac{P_{CO} \sqrt{P_{O_2}}}{P_{NO}}$
6	$V_o = \frac{2k_{14} \lambda_{CO} P_{CO} \lambda_{O_2} P_{O_2}}{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{O_2} P_{O_2})^2}$	$\frac{V_o}{V_1} = \frac{2k_{14} \lambda_{CO} \lambda_{O_2}}{k_{10} \lambda_{NO}} \cdot \frac{P_{CO} P_{O_2}}{P_{NO}}$
7	$V_o = \frac{k_{13} P_{CO} \sqrt{\lambda_{O_2} P_{O_2}}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_{O_2} P_{O_2}}}$	$\frac{V_o}{\sqrt{V_1}} = \frac{k_{13} \sqrt{\lambda_{O_2}}}{\sqrt{k_{10} \lambda_{NO}}} \cdot \frac{P_{CO} \sqrt{P_{O_2}}}{\sqrt{P_{NO}}}$
8	$V_o = \frac{2k_{15} \lambda_{CO} P_{CO} P_{O_2}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{O_2} P_{O_2}}$	$\frac{V_o}{\sqrt{V_1}} = \frac{2k_{15} \lambda_{CO}}{\sqrt{k_{10} \lambda_{NO}}} \cdot \frac{P_{CO} P_{O_2}}{\sqrt{P_{NO}}}$
9	$V_o = \frac{2k_{16} \lambda_{O_2} P_{CO} P_{O_2}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{O_2} P_{O_2}}$	$\frac{V_o}{\sqrt{V_1}} = \frac{2k_{16} \lambda_{CO}}{\sqrt{k_{10} \lambda_{NO}}} \cdot \frac{P_{CO} P_{O_2}}{\sqrt{P_{NO}}}$

On voit que dans les deux cas où on a fait intervenir l'oxygène adsorbé sous forme atomique les courbes V_o/V_1 et $V_o/(V_1)^{0.5}$ en fonction de $P_{CO} \cdot (P_{O_2})^{0.5} / P_{NO}$ correspondant au mécanismes 5 et 7 ne sont pas des droites. Par contre pour les courbes V_o/V_1 et $V_o/(V_1)^{0.5}$ en fonction respectivement des rapports $P_{CO} \cdot P_{O_2} / P_{NO}$ et $P_{CO} \cdot P_{O_2} / (P_{NO})^{0.5}$ correspondant aux mécanismes 6, 8 et 9 qui fait intervenir l'oxygène moléculaire à l'état gazeux (mécanisme 8) ou adsorbé (mécanismes 6 et 9), les points expérimentaux peuvent être considérés comme alignés aux incertitudes expérimentales près. Il n'est pas possible de distinguer le cas où CO réagit sous forme gazeuse de celui où il réagit à l'état adsorbé. Cette étude de la compétition entre les réactions d'oxydation de CO par NO et O₂ semble donc indiquer que l'oxygène réagit à l'état non dissocié. A priori ce résultat peut paraître surprenant, puisqu'il est bien connu que l'oxygène s'adsorbe facilement sur les métaux de transition, en particulier sur le platine et sur le rhodium, de façon dissociative. Cependant ces résultats ont été obtenus pour l'adsorption de l'oxygène seul. Dans ce travail, O₂ est en compétition d'adsorption avec CO et NO. Or on vient de voir, dans un chapitre précédent que les constantes d'équilibre d'adsorption de NO et CO sont élevées sur Pt et Rh. Par conséquent la fraction de surface de métal recouverte par NO et CO adsorbés est élevée et la probabilité de trouver deux sites libres voisins est faible, ce qui pourrait expliquer que l'oxygène réagisse sous forme moléculaire. Dans ces conditions, ou bien il réagit sous forme O₂ gaz dans un mécanisme Eley-Rideal, ou bien il s'adsorbe sous forme moléculaire O₂*. Dans les deux cas, on explique bien pourquoi la pression d'oxygène n'aurait que peu d'influence sur la

Figure VII.16: Evolution de V_0/V'_1 en fonction du rapport $P_{CO} \cdot P_{O_2}^{0,5} / P_{NO}$

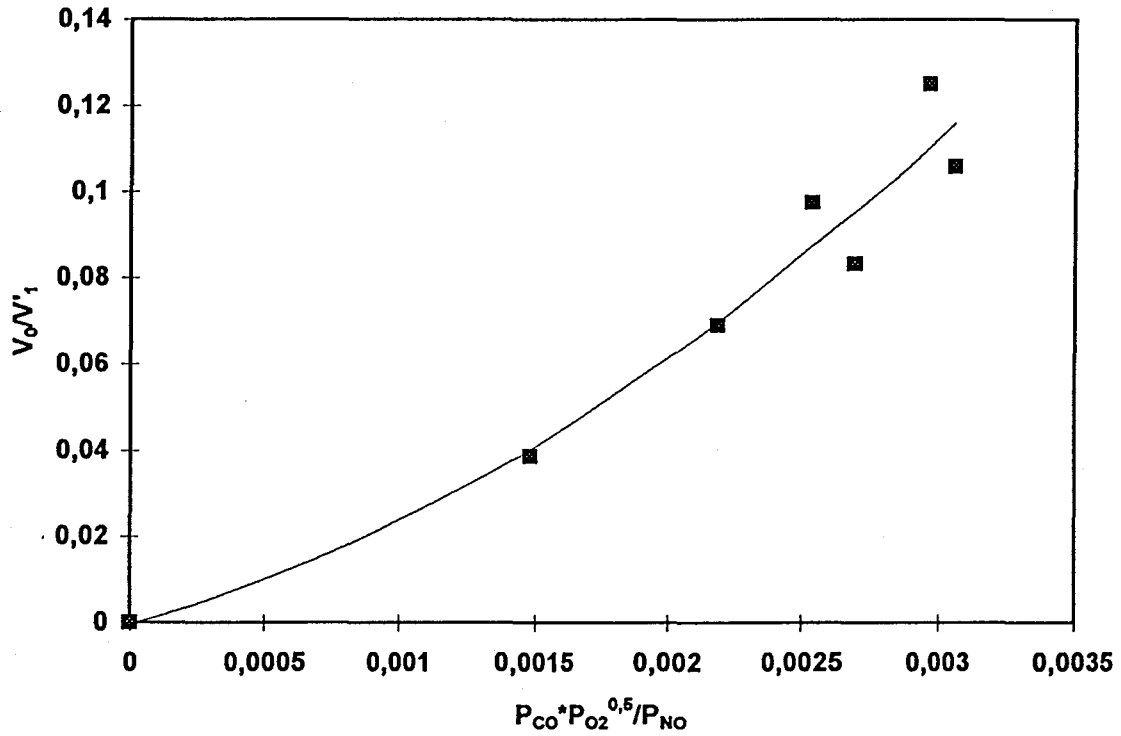
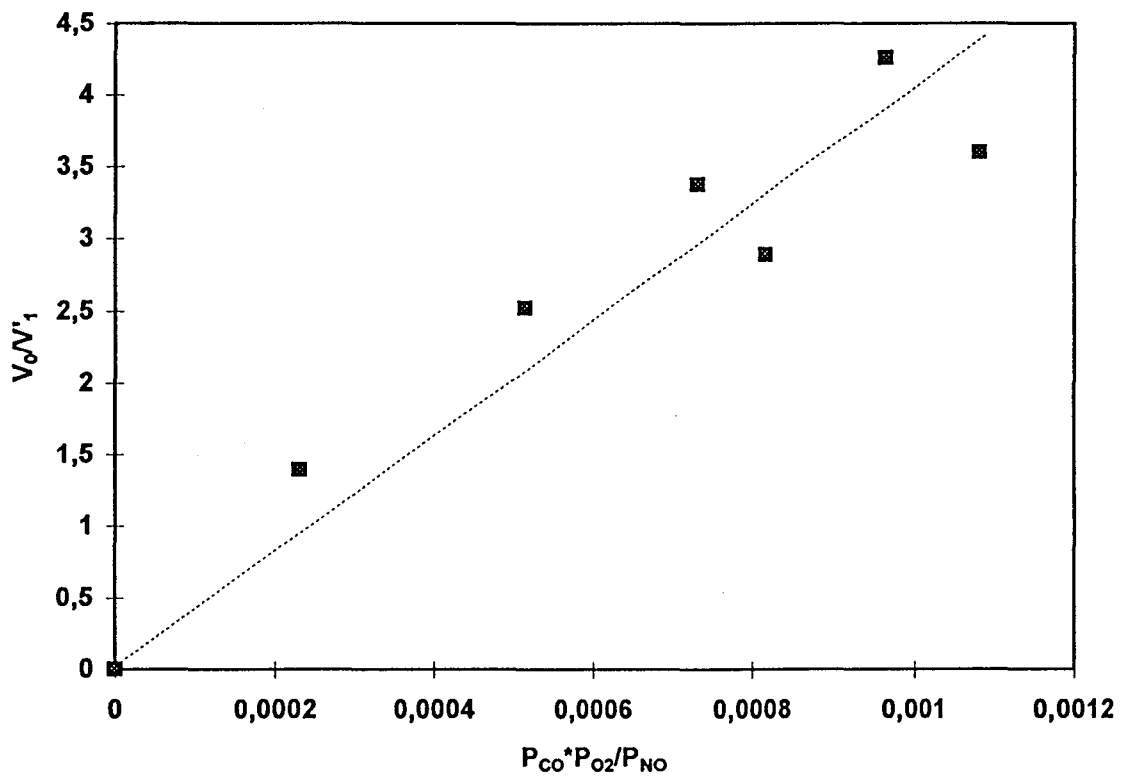
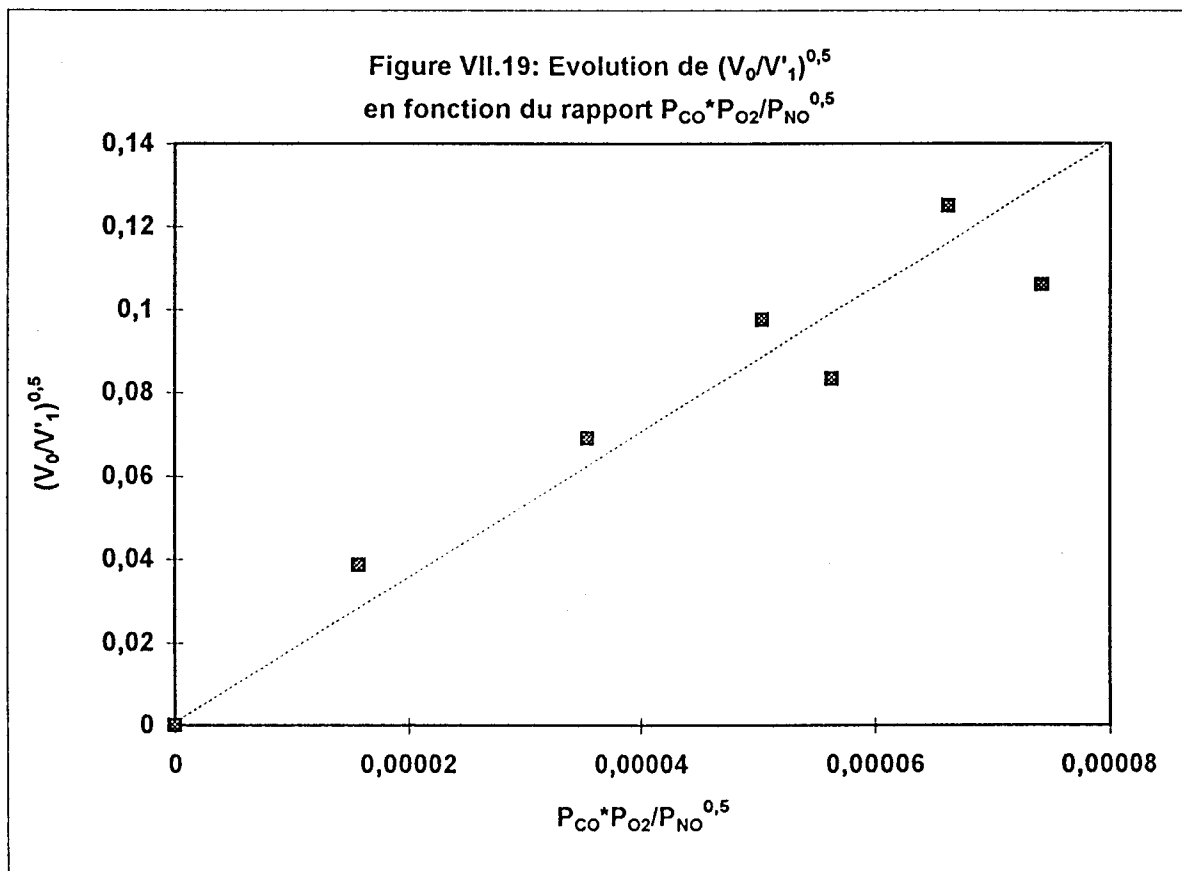
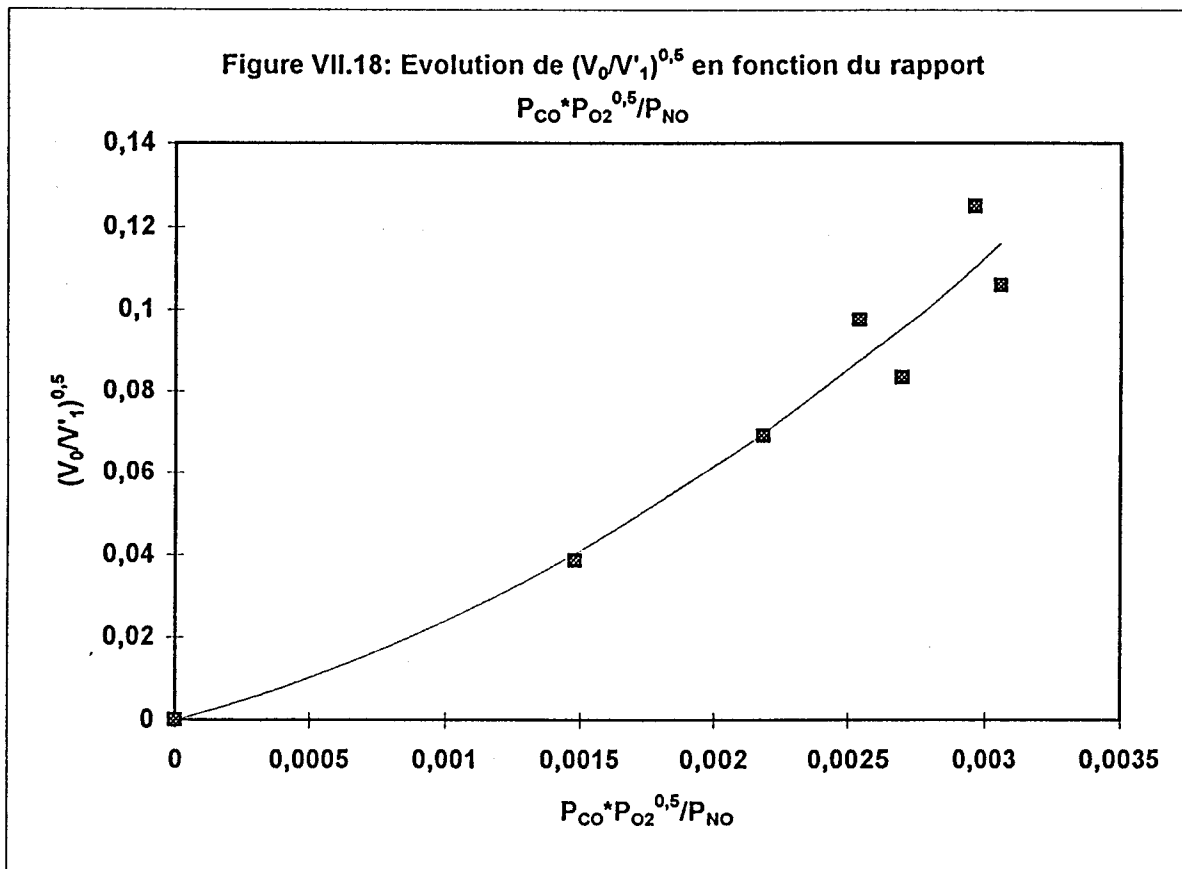
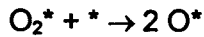


Figure VII.17: Evolution de V_0/V'_1 en fonction du rapport $P_{CO} \cdot P_{O_2} / P_{NO}$





vitesse d'oxydation de CO par NO : dans le premier cas $\lambda_{O_2}=0$ et dans le second cas λ_{O_2} est sans doute faible. Rappelons, comme on l'a signalé précédemment, que O₂* est considéré comme un précurseur à la dissociation de l'oxygène sur métaux. Dans ces conditions l'étape suivante :



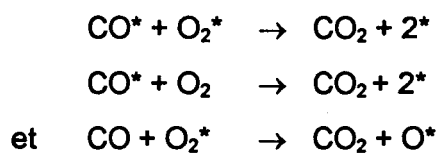
aurait sa vitesse considérablement ralentie par la faible probabilité de trouver un site libre voisin de O₂* à cause du fort taux de recouvrement de la surface de la phase métallique par CO et NO. L'effet du taux de recouvrement par CO et NO adsorbé est sans doute amplifié par le fait que les molécules adsorbées ne forment vraisemblablement pas un agencement compact.

VII.3 CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'établir un modèle cinétique applicable aux réactions de transformation de CO et NO en présence d'oxygène. Deux catalyseurs bimétalliques ont été étudiés : PtRh/I et PtRh/F. Les conclusions partielles apportées par cette étude sont les suivantes:

- deux processus d'oxydation de CO par NO et O₂ ont été identifiés. Leur compétition rend l'étude complexe.
- sur le catalyseur PtRh/I, la conversion complète de l'oxygène de la phase gaz permet une étude séparée de la réaction CO+NO. Dans les conditions expérimentales de l'étude à 300°C, l'introduction d'oxygène de la phase gaz n'entraînerait pas de modifications notables sur la nature des sites actifs du catalyseur. Par conséquent le modèle cinétique défini pour la réaction CO+NO conviendrait pour décrire cette même réaction en présence d'oxygène. Les constantes cinétiques (k_{10} , λ_{CO} , λ_{NO}) ainsi déterminées sont comparables aux valeurs obtenues sur ce même catalyseur en absence d'oxygène.
- Cette étude, poursuivie sur le catalyseur PtRh/F, a permis l'étude cinétique des deux réactions CO+NO et CO+O₂ dans les mêmes conditions de température. Il n'est pas possible d'étudier séparément ces deux réactions en raison de la variation simultanée de P_{O₂} et P_{CO}. En revanche les résultats obtenus permettent de caractériser la nature de l'oxygène actif dans la réaction CO+O₂. Dans le cadre d'une adsorption compétitive les

sites métalliques seraient recouverts principalement par NO et CO adsorbés, la probabilité de trouver deux sites adjacents apparaît donc faible, l'oxygène actif se retrouverait adsorbé sous la forme moléculaire, ou en phase gaz, en conformité avec l'ordre 1 obtenu par rapport à la pression partielle d'oxygène. Ainsi, à la lumière de ces résultats trois mécanismes sur les cinq proposés en introduction de ce chapitre peuvent être sélectionnés:



BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.H. Oh and J.E. Carpenter, *J. Catal.*, **98**, 178(1986)
- 2 C. Dathy, Thèse LILLE (1993)
- 3 C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, G.E. Muilenberg, Ed. Perkin Elmer Corporation (1979)
- 4 J.Z. Shyu and K. Otto, *J. Catal.*, **142**, 153(1989)
- 5 S.H. Oh and J.E. Carpenter, *J. Catal.*, **80**, 472(1983)
- 6 Y. Zhu and L.D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **129**, 107(1983)
- 7 A.N. Salanov and V.I. Savchenko, *Surf. Sci.*, **296**, 393(1993)
- 8 C.W. Garland, R.C. Lord and P.F. Troiano, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1188(1965)
- 9 M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu and M. Prettre, *J. Catal.*, **29**, 213(1973)
- 10 T. Wang and L.D. Schmidt, *J. Catal.*, **71**, 411(1981)
- 11 J.Z. Shyu and K. Otto, *J. Catal.*, **115**, 16(1989)
- 12 a) D.D. Beck, C.L. DiMaggio and G.B. Fisher, *Surf. Sci.*, **297**, 303(1993)
b) D.D. Beck, C.L. DiMaggio and G.B. Fisher, *Surf. Sci.*, **297**, 293(1993)
- 13 D.D. Beck, T. W. Capehart, C. Wong and D.N. Belton, *J. Catal.*, **144**, 311(1993)
- 14 J.P. Joly, *J. Chim. Phys.*, **9**, 1013(1975)
- 15 M.C. Bacchus-Montabonel and J.P. Joly, *J. Chem. Soc. faraday Trans.*, **82**, 3601(1986)
- 16 D.R. Monroe and R.P. Merrill, *J. Catal.*, **65**, 461(1980)
- 17 T. Engel and G. Ertl, *Adv. Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 1(1979)
- 18 T. Engel, *J. Chem. Phys.*, **69**, 373(1978)



3^{EME} PARTIE



REACTION CO+O₂

CHAPITRE VIII

REACTION CO+O₂



**ETUDE CINETIQUE SUR DES CATALYSEURS
A BASE DE PLATINE ET RHODIUM**

CHAPITRE VIII : ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION CO+O₂ SUR DES CATALYSEURS A BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM

La réaction d'oxydation de CO par O₂ est l'une des réactions les plus étudiées dans le domaine de la catalyse, plus particulièrement sur catalyseurs monométalliques à base de métaux nobles [1,2,3,4,5]. Quelques travaux parus dans la littérature mentionnent également les effets liés à l'ajout d'un second métal [6,7,8] sur les performances des catalyseurs monométalliques, ainsi que leur sensibilité aux conditions expérimentales dans lesquelles la réaction CO+O₂ est étudiée [9,10].

Les nombreuses difficultés rencontrées dans le cadre de l'étude cinétique de cette réaction expliquent le nombre conséquent de travaux publiés dans la littérature. Elles sont associées principalement à deux facteurs, d'une part le caractère oscillant de la réaction CO+O₂, d'autre part l'instabilité des sites actifs du catalyseur.

La mise en évidence d'un régime oscillant dépend des conditions expérimentales. En effet, suivant le domaine de température et de pression, la vitesse de réaction sera affectée soit par le caractère inhibiteur de CO, soit par le caractère inhibiteur de O₂ [11,12]. L'observation d'une réaction oscillante sera favorisée si on se situe juste dans le domaine de pression et de température correspondant à la transition entre ces deux régimes de fonctionnement du catalyseur.

Quant au second facteur il résulte essentiellement d'un processus de restructuration de surface consécutif à l'adsorption d'un des réactifs. Par exemple Sander [13] et Kruse [14] montrent, respectivement sur des catalyseurs à base de platine et de rhodium un réarrangement des atomes de métal en surface après adsorption d'oxygène et de CO.

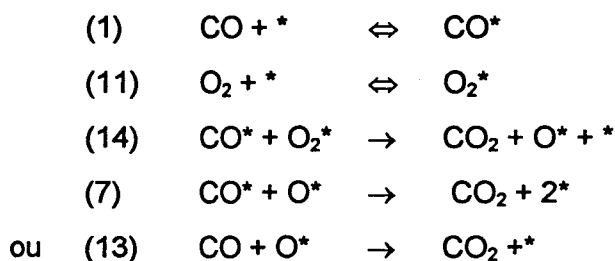
Ce type de reconstruction de surface est souvent évoqué pour expliquer les modifications des propriétés catalytiques des métaux, mises en évidence par des phénomènes oscillatoires. Cependant, malgré plusieurs tentatives de modélisation [17,18,19], ces processus demeurent encore à l'heure actuelle méconnus.

Des programmes de simulation ont été établis également pour essayer de résoudre les nombreuses controverses au niveau du mécanisme de la réaction CO+O₂. Plusieurs

mécanismes possibles sont proposés dans la littérature où la réaction est décrite suivant un processus de type Langmuir-Hinshelwood entre deux espèces adsorbées, où par un mécanisme proposé par Eley-Rideal entre une espèce adsorbée et une espèce physisorbée (Cf.figure VIII.1). Parmi ceux-ci figurent les trois mécanismes sélectionnés au chapitre précédent :

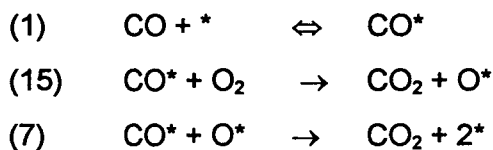
Mécanisme Langmuir-Hinshelwood

Mécanisme 6



Mécanisme Eley-Rideal

Mécanisme 8



Mécanisme 9

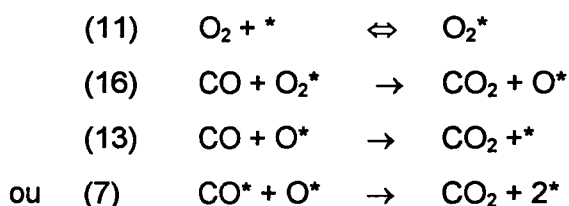
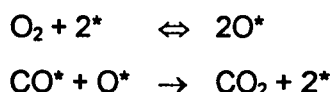


Figure VIII.1 : Mécanisme de la réaction CO+O₂ sur catalyseurs à base de métaux nobles

L'étude de cette réaction sous ultra-vide montre la prédominance du mécanisme décrit par Langmuir-Hinshelwood [19,20]. Dans ces conditions expérimentales un mécanisme de type Eley-Rideal semble peu vraisemblable [10]. Par contre ces observations sont difficilement transposables dans des conditions expérimentales usuelles, sous pression atmosphérique, suivies au cours d'une étude cinétique.

Notons que pour les études réalisées sur monocristaux dans les conditions de l'ultravide, on fait souvent appel à une adsorption dissociative de O₂.



Ces résultats ne sont pas contradictoires avec les nôtres puisque sous faible pression de CO, le taux de recouvrement de la surface métallique n'est probablement pas très élevé, ce qui fait qu'il reste une probabilité de trouver deux sites libres voisins non négligeable, donc l'adsorption dissociative de O₂ est encore possible, contrairement à ce qui se produit sans doute, sous les pressions de CO plus élevées employées dans cette étude.

Les conclusions apportées par l'étude cinétique de la réaction CO+O₂ en compétition avec la réaction CO+NO, ne permettent pas de distinguer le type de mécanisme capable de décrire correctement la réaction CO+O₂ sur le catalyseur PtRh/F. En revanche, nous avons pu préciser la nature de l'oxygène actif, et ainsi conclure sur l'existence de deux processus susceptibles de décrire cette réaction :

- une réaction bimoléculaire entre CO et O₂ en phase adsorbée
- une réaction bimoléculaire entre CO adsorbé et O₂ en phase gaz, ou CO en phase gaz et O₂ adsorbé.

Ainsi, afin de distinguer un de ces mécanismes, nous avons étudié séparément la réaction CO+O₂ sur le catalyseur PtRh/I plus stable.

Dans un second temps, nous avons étudié la réaction CO+O₂ à basse température sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃ dans le but d'isoler et de caractériser la réactivité du support CeO₂ dans le cadre de cette réaction.

VIII.1 ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION CO+O₂ SUR DES CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES PLATINE RHODIUM

Cette étude sera développée suivant la démarche suivie lors de l'étude de la réaction CO+NO. Pratiquement, il s'agit d'établir une équation de vitesse en fonction de

différents paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation (E_a) et les ordres partiels par rapport aux pressions partielles P_{CO} et P_{O_2} .

$$V_o = k \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \cdot P_{CO}^\gamma \cdot P_{O_2}^\delta$$

- E_a : énergie d'activation apparente
- γ et δ : ordres partiels en CO et O₂

Dans ce but nous avons étudié séparément l'effet de la variation d'un paramètre expérimental (température, pression d'un réactif) sur la vitesse de la réaction d'oxydation de CO par O₂ (V_o).

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur différentiel, décrit dans la partie expérimentale, sur une masse de catalyseur comprise entre 0,075 et 0,2g, diluée respectivement dans 0,3 et 0,8g d'alumine α . Le protocole expérimental est identique à celui suivi précédemment lors de l'étude de la réaction CO+NO et CO+NO+O₂; l'échantillon avant réaction est préréduit sous hydrogène à 500°C avant introduction du mélange réactionnel.

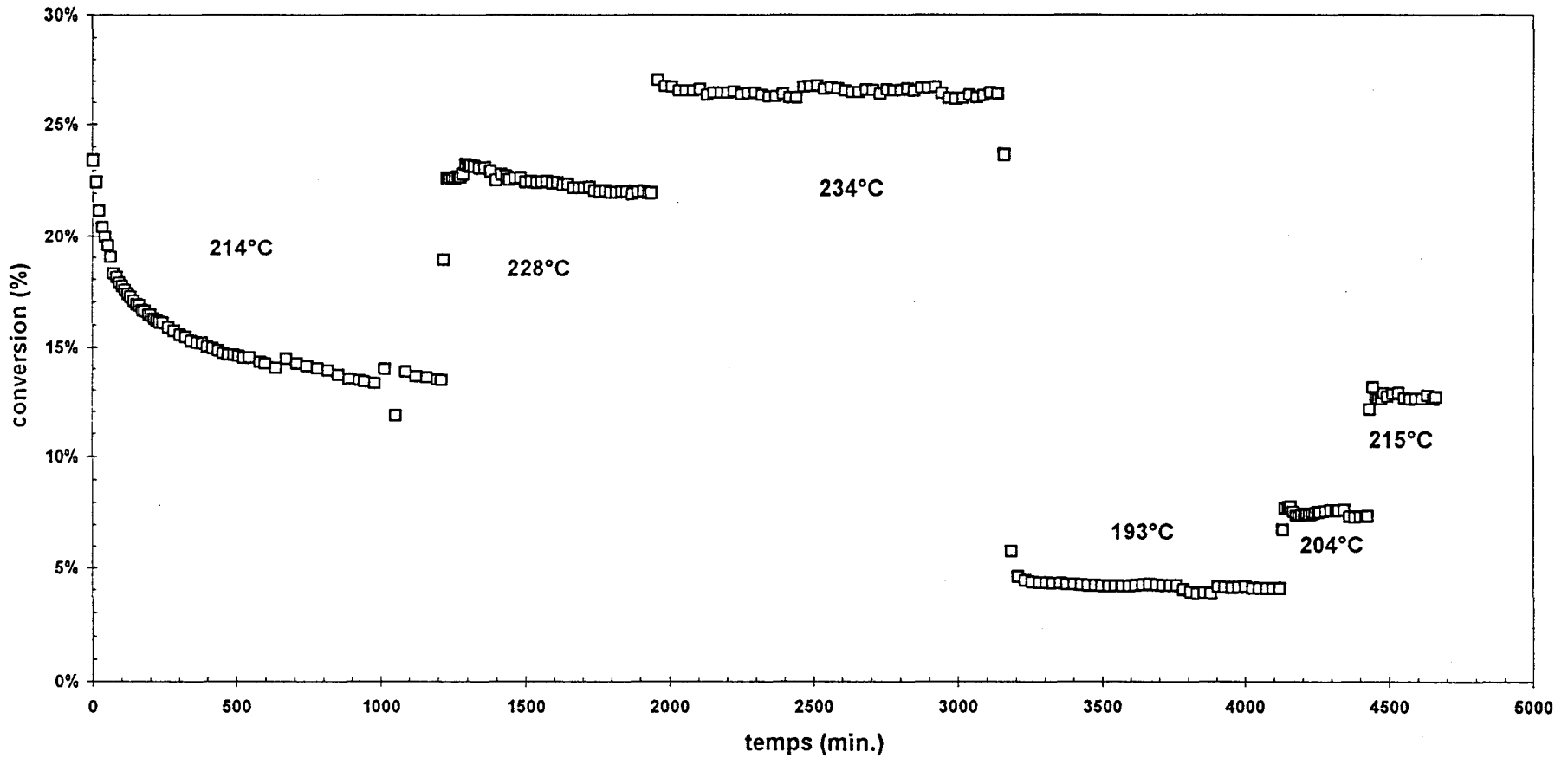
VIII.1.1 ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE

Les variations de la vitesse V_o sur PtRh/I en fonction du temps ont été enregistrées en milieu réducteur, pour un rapport CO/O₂=5, dans un domaine de température compris entre 193°C et 234°C (Cf. figure VIII.2).

Dans ces conditions de température l'étude cinétique de la réaction CO+O₂ sur un catalyseur modifié par un ajout de cérium (PtRhCeO₂/Al₂O₃) est difficile à mettre en oeuvre. En effet, l'oxygène contenu dans le mélange réactionnel est quasiment totalement converti par CO en CO₂. Par conséquent, la pression résiduelle en oxygène, très faible, est difficile à estimer.

L'effet de la température sur la vitesse V_o avec le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃ a donc été menée dans un domaine de température compris entre 90 et 140°C. Deux expériences ont été réalisées, dans des conditions réductrices identiques à celles utilisées lors de l'étude de la réaction sur le catalyseur PtRh/I, et en milieu oxydant pour un rapport de pression de CO et O₂ égal à 0,6.

Figure VIII.2: Réaction CO/O₂ - Evolution du taux de conversion en CO en fonction de la température sur PtRh/I



Les variations des taux de conversion T_{CO} en fonction du temps dans ces deux régimes de fonctionnement du catalyseur sont reportées sur les figures VIII.3 et VIII.4. Leur observation permet de faire les commentaires suivants :

- on observe en début de réaction une diminution importante du taux de conversion de CO (T_{CO}) correspondant à une phase de mise en régime du catalyseur, son amplitude est plus importante en milieu oxydant (Cf. figure VIII.4),
- en régime stationnaire on observe une perte d'activité du catalyseur mise en évidence à partir de la comparaison des taux de conversion mesurés initialement et en fin d'expérience dans les mêmes conditions de température. Ces effets de la désactivation sont un peu plus importants en milieu oxydant.
- Enfin, nous n'observons pas de variations périodiques de T_{CO} en fonction du temps, témoignant d'une réaction oscillante.

Ces phénomènes de désactivation interviennent également dès les premiers instants de la réaction sur PtRh/I (Cf. figure VIII.2). Par contre en régime stationnaire, atteint après environ 10h, T_{CO} se stabilise autour d'une valeur voisine de 14%. Les faibles fluctuations observées sur les valeurs de T_{CO} initiales et en fin d'expérience, après 78h de réaction, ne mettent pas en évidence un effet notable de la désactivation.

Les vitesses (V_O) mesurées sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ et PtRh/I à différentes températures sont calculées à partir des valeurs du taux de conversion T_{CO} extrapolées à $t=0$. Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans les tableaux VIII.1, VIII.2 et VIII.3.

Température (°C)	P _{O₂} (atm)	P _{CO} (atm)	T _{CO} (%)	V _O (mol. CO conv./h.g de cata)
193	8,93.10 ⁻⁴	4,79.10 ⁻³	6,2	1,28.10 ⁻³
204	8,13.10 ⁻⁴	4,63.10 ⁻³	12,0	2,47.10 ⁻³
214	5,75.10 ⁻⁴	4,15.10 ⁻³	17,8	3,65.10 ⁻³
228	4,38.10 ⁻⁴	3,90.10 ⁻³	30,5	6,26.10 ⁻³
234	3,38.10 ⁻⁴	3,68.10 ⁻³	37,4	7,66.10 ⁻³

tableau VIII.1 : Effet de la température sur les vitesses d'oxydation de CO par O₂ sur PtRh/I - CO/O₂=5.

Figure VIII.3: Réaction CO/O₂ - Evolution du taux de conversion en CO en fonction de la température sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ en milieu réducteur

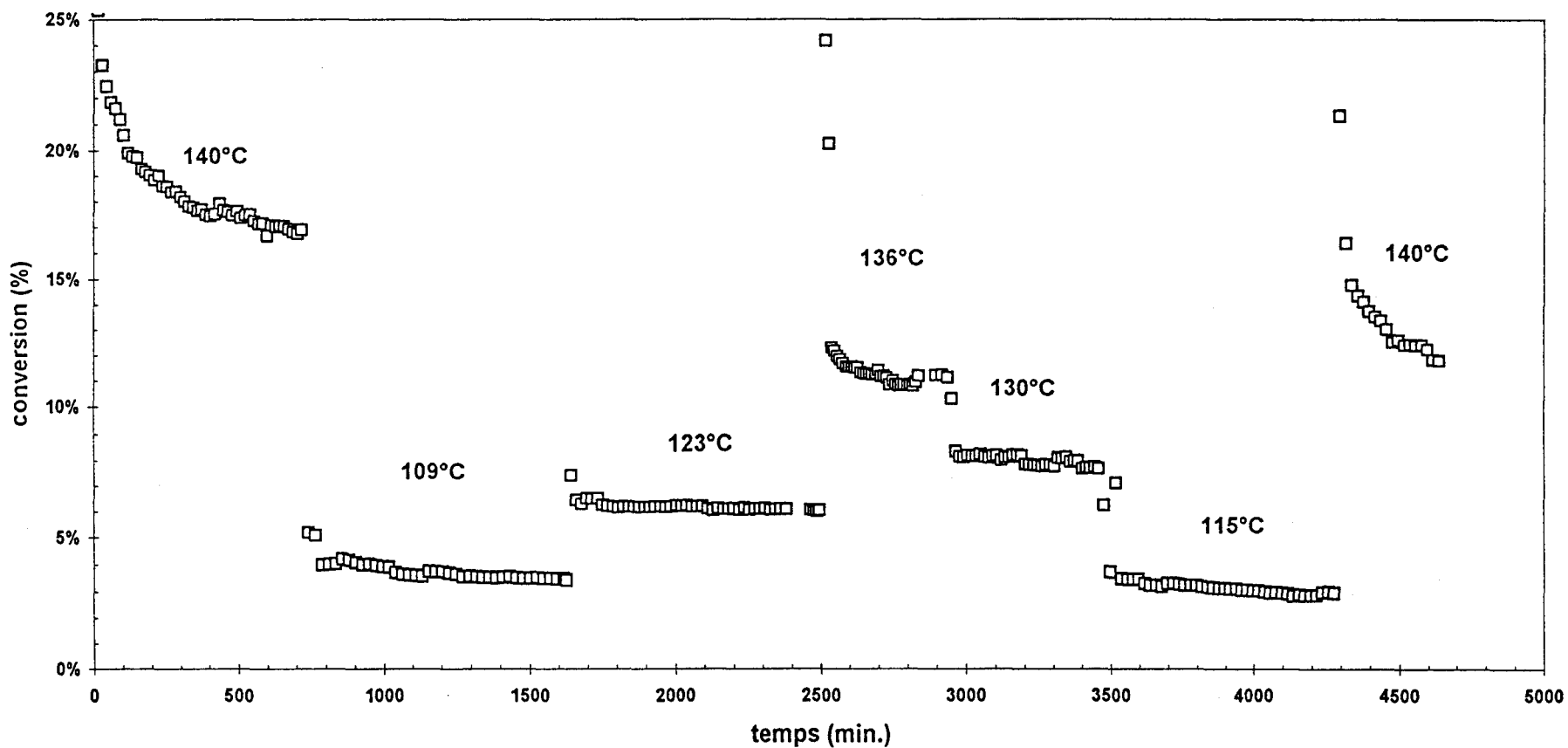
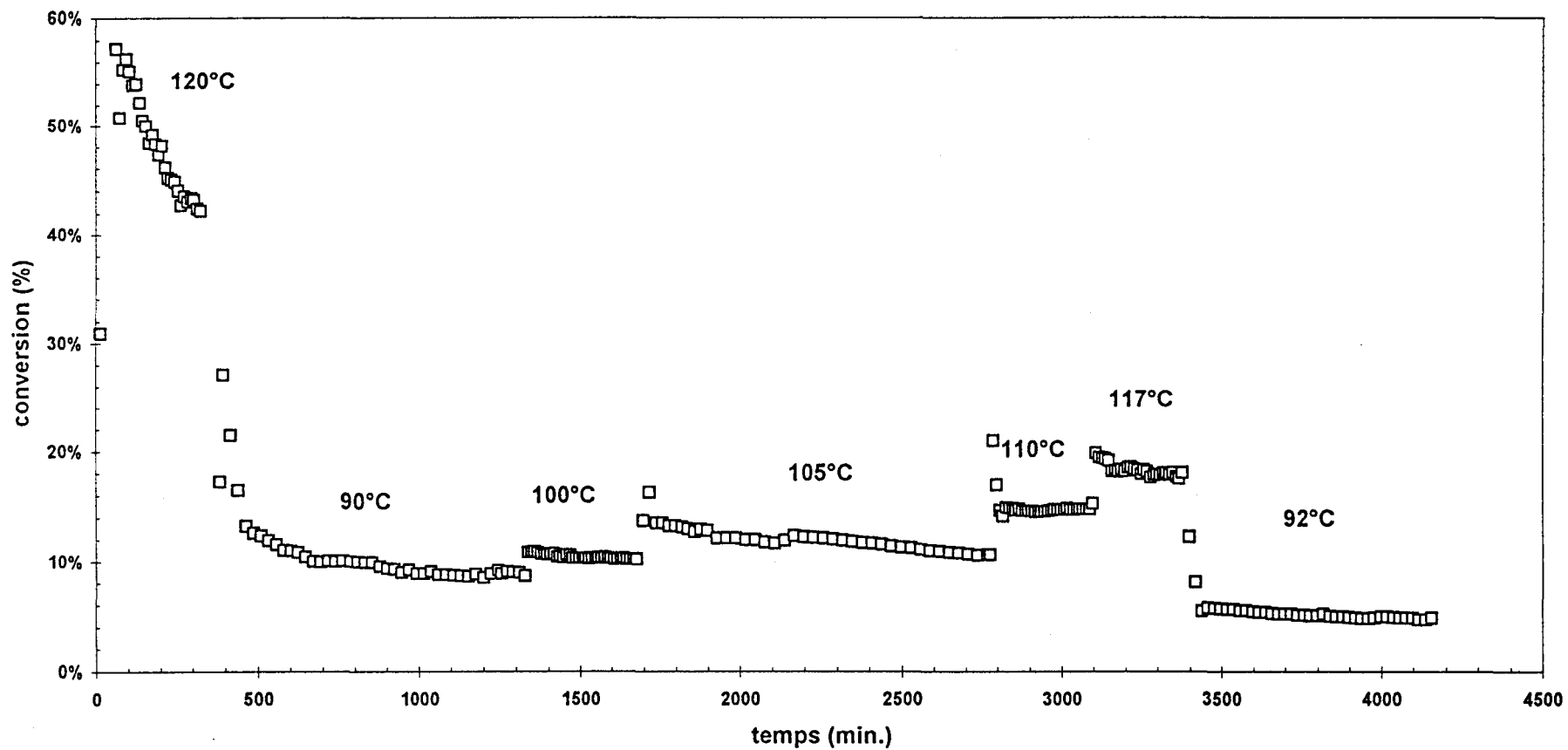


Figure VIII.4: Réaction CO/O₂ - Evolution du taux de conversion en CO en fonction de la température sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ en milieu oxydant



Température (°C)	P _{O₂} (atm)	P _{CO} (atm)	T _{CO} (%)	V _O (mol. CO conv./h.g de cata)
90	1,90.10 ⁻³	1,81.10 ⁻³	10,2	1,11.10 ⁻³
92	1,93.10 ⁻³	1,86.10 ⁻³	12,5	0,72.10 ⁻³
100	1,88.10 ⁻³	1,76.10 ⁻³	15,0	1,35.10 ⁻³
105	1,86.10 ⁻³	1,72.10 ⁻³	18,8	1,62.10 ⁻³
110	1,81.10 ⁻³	1,62.10 ⁻³	23,4	2,04.10 ⁻³
117	1,76.10 ⁻³	1,52.10 ⁻³	6,6	2,53.10 ⁻³

tableau VIII.2 : Effet de la température sur les vitesses d'oxydation de CO par O₂ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - CO/O₂=0,6

Température (°C)	P _{O₂} (atm)	P _{CO} (atm)	T _{CO} (%)	V _O (mol. CO conv./h.g de cata)
109	8,95.10 ⁻⁴	4,79.10 ⁻³	4,2	1,14.10 ⁻³
115	8,93.10 ⁻⁴	4,79.10 ⁻³	4,3	1,15.10 ⁻³
123	8,10.10 ⁻⁴	4,62.10 ⁻³	7,6	2,05.10 ⁻³
130	7,50.10 ⁻⁴	4,50.10 ⁻³	10,0	2,70.10 ⁻³
136	6,77.10 ⁻⁴	4,35.10 ⁻³	12,9	3,49.10 ⁻³
140	5,08.10 ⁻⁴	4,02.10 ⁻³	19,7	5,32.10 ⁻³
140	5,39.10 ⁻⁴	4,08.10 ⁻³	18,5	4,99.10 ⁻³

tableau VIII.3 : Effet de la température sur les vitesses d'oxydation de CO par O₂ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - CO/O₂=5

La construction des droites d'Arrhénius à partir des vitesses V_O permet de déterminer les énergies d'activation apparentes de la réaction CO+O₂. Les valeurs estimées pour PtRh/I et PtRhCeO₂/Al₂O₃ en milieu réducteur, à partir des coefficients directeurs des droites obtenues (Cf. figures VIII.5 et VIII.6), sont respectivement voisines de 20 et 15 kcal.mol⁻¹. Une diminution de l'énergie d'activation est observée en milieu oxydant sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃ (E_a=11,4 kcal.mol⁻¹). Néanmoins, l'ordre de grandeur des valeurs obtenues permet de vérifier, dans tout les cas, que les vitesses mesurées sont représentatives des processus réactionnels intervenant à la surface du catalyseur.

Figure VIII.5: droite d'Arrhénius $\ln(V_o)=f(1/T)$ sur PtRh/I en milieu réducteur

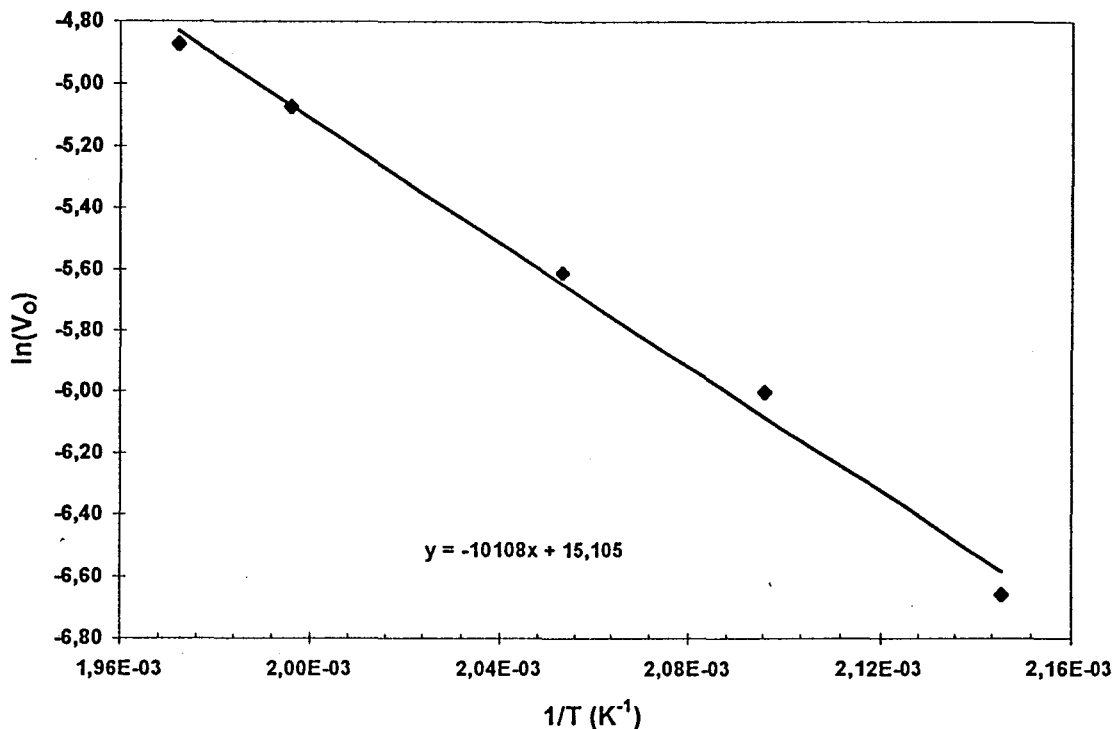
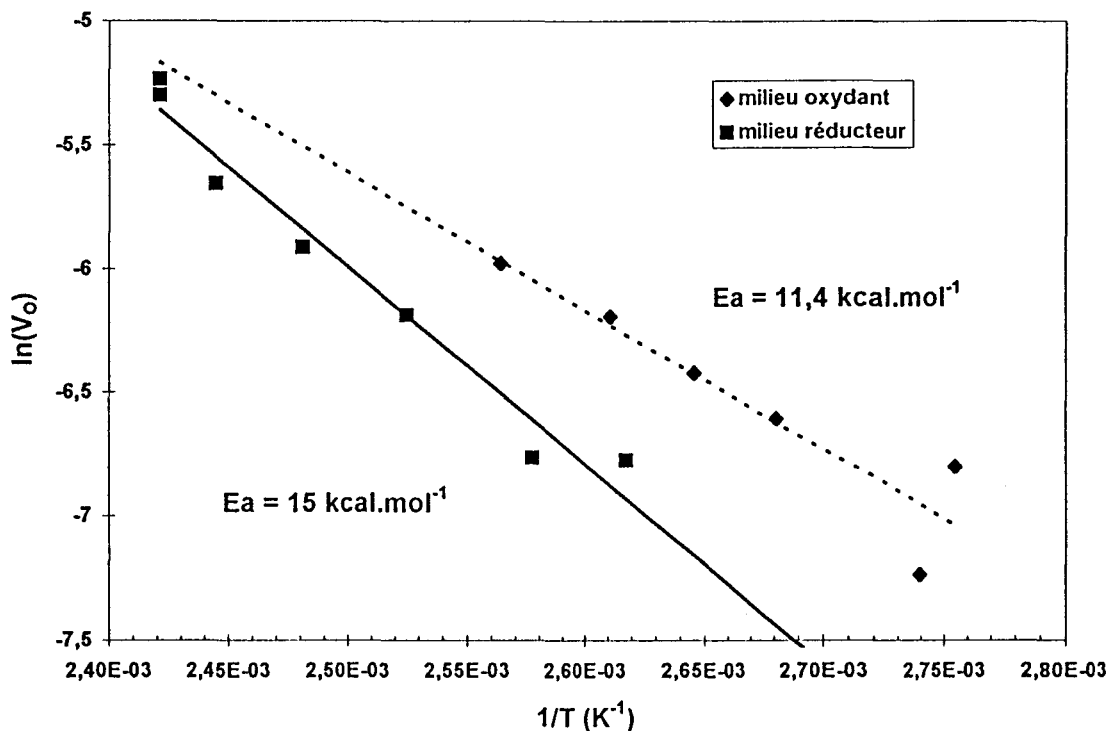


Figure VIII.6: droite d'Arrhénius $\ln(V_o)=f(1/T)$ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



VIII.1.2 ETUDE DE L'EFFET DE LA VARIATION DE LA PRESSION PARTIELLE D'UN REACTIF.

A ETUDE CINETIQUE SUR LE CATALYSEUR PtRh/I (PtRh/Al₂O₃ NEUF)

L'effet de la variation des pressions partielles de CO et de O₂ respectivement à P_{O₂} et P_{CO} constantes a été étudié à 215°C dans les conditions expérimentales suivantes :

- *masse de catalyseur : 0,1g dilué dans 0,4g d'alumine α*
- *débit total des gaz 10L.h⁻¹ - (VVH=50000 h⁻¹)*
- *P_{CO} initiale variant entre 5.10⁻³ atm et 9.10⁻³ atm à P_{O₂} constante égale à 10⁻³ atm.*
- *P_{O₂} initiale variant entre 0,25.10⁻³ et 2.10⁻³ atm à P_{CO} constante égale à 5.10⁻³ atm*

Les figures VIII.7 et VIII.8 représentent les évolutions du taux de conversion de CO (T_{CO}) en fonction du temps, enregistrées à pressions de CO et O₂ variables. Leur observation permet de faire les commentaires suivants :

- on n'observe pas de désactivation du catalyseur dès l'introduction du mélange réactionnel,
- par ailleurs, une modification d'une pression partielle n'entraîne pas de nouvelle phase de mise en régime du catalyseur.

Les valeurs des vitesses déduites des valeurs des taux de conversion extrapolées sont reportées dans le tableau VIII.4.

L'analyse des variations observées sur les pressions des réactifs montre qu'une modification de la pression initiale de CO (P[°]_{CO}), lorsque la pression initiale d'oxygène (P[°]_{O₂}) est maintenue constante, n'entraîne pas après conversion d'une fraction de CO en CO₂ de modifications importantes de la pression résiduelle d'oxygène dans le réacteur (P_{O₂}). En revanche, dans les conditions inverses où on fait varier P[°]_{O₂}, P[°]_{CO} étant maintenue constante, on remarque des variations significatives sur les valeurs estimées de la pression

Figure VIII.7: Effet de la pression partielle en CO sur le taux de conversion de CO sur PtRh/I

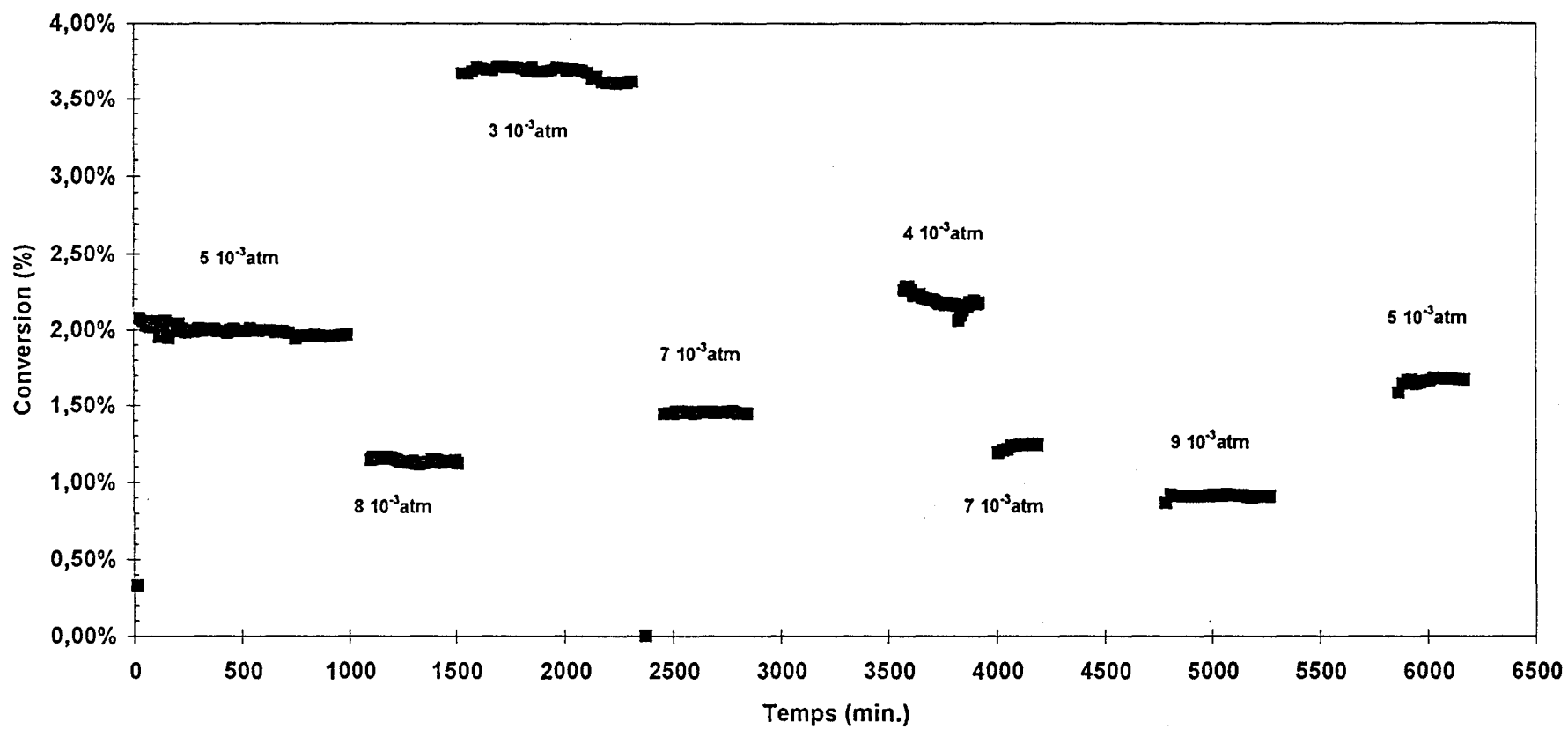
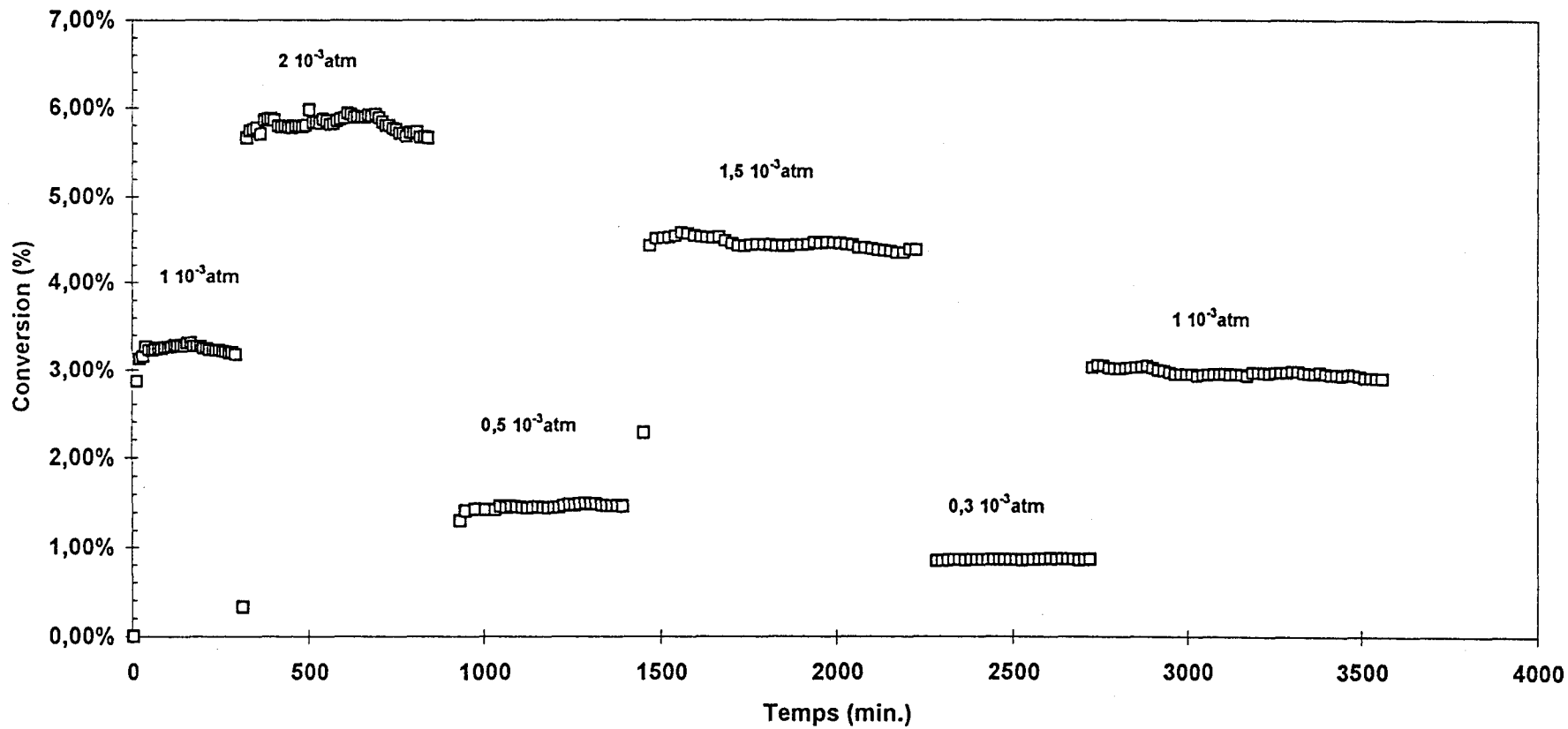


Figure VIII.8: Effet de la pression partielle en O₂ sur le taux de conversion de CO sur PtRh/I



résiduelle de CO régnant dans le réacteur (P_{CO}), prenant en compte la conversion d'une fraction de CO. De telles observations ont également été mentionnées dans le chapitre précédent consacré à l'étude des réactions de transformation de NO, CO et O₂. Nous reviendrons ultérieurement sur les conséquences de telles variations sur l'exploitation des résultats expérimentaux, ainsi que sur leur interprétation.

$P^{\circ}_{O_2}$ (atm)	P°_{CO} (atm)	P_{O_2} (atm)	P_{CO} (atm)	T_{CO} (%)	V_o (mol. CO conv./h.g de cata)
$0,35 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-3}$	0,89	$1,75 \cdot 10^{-4}$
$0,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$4,92 \cdot 10^{-3}$	1,58	$3,12 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	3,27	$6,46 \cdot 10^{-4}$
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$13,78 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	4,37	$8,63 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$18,42 \cdot 10^{-4}$	$4,69 \cdot 10^{-3}$	5,98	$11,80 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	3,47	$4,11 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$	$9,47 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	2,34	$3,70 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$9,23 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	3,10	$6,12 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	1,72 ₅	$3,41 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	1,65	$3,26 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$7 \cdot 10^{-3}$	$9,47 \cdot 10^{-4}$	$6,89 \cdot 10^{-3}$	1,37	$3,79 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$8 \cdot 10^{-3}$	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$7,91 \cdot 10^{-3}$	1,04	$3,29 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$9 \cdot 10^{-3}$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$8,91 \cdot 10^{-3}$	0,93 ₅	$3,32 \cdot 10^{-4}$

tableau VIII.4 : Effet de la pression de CO et O₂ sur les vitesses d'oxydation de CO par O₂ mesurées sur PtRh/Al₂O₃ - T(réaction) = 215°C

La construction des graphes $\ln V_o$ en fonction de $\ln P_{CO}$ et $\ln P_{O_2}$ (Cf. figures VIII.9 et VIII.10) permet de déterminer les ordres partiels apparents γ et δ en CO et O₂. Les valeurs obtenues à partir des coefficients directeurs des droites obtenues sont respectivement égales à 1 et -0,14. On peut noter la grande dispersion des points pour la détermination de l'ordre par rapport à CO (Cf. Figure VIII.9), due aux très faibles variations de la vitesse lorsque P_{CO} change. L'ordre par rapport à CO est faible et assez imprécis.

Figure VIII.9: ordre partiel en CO à 215°C sur PtRh/I

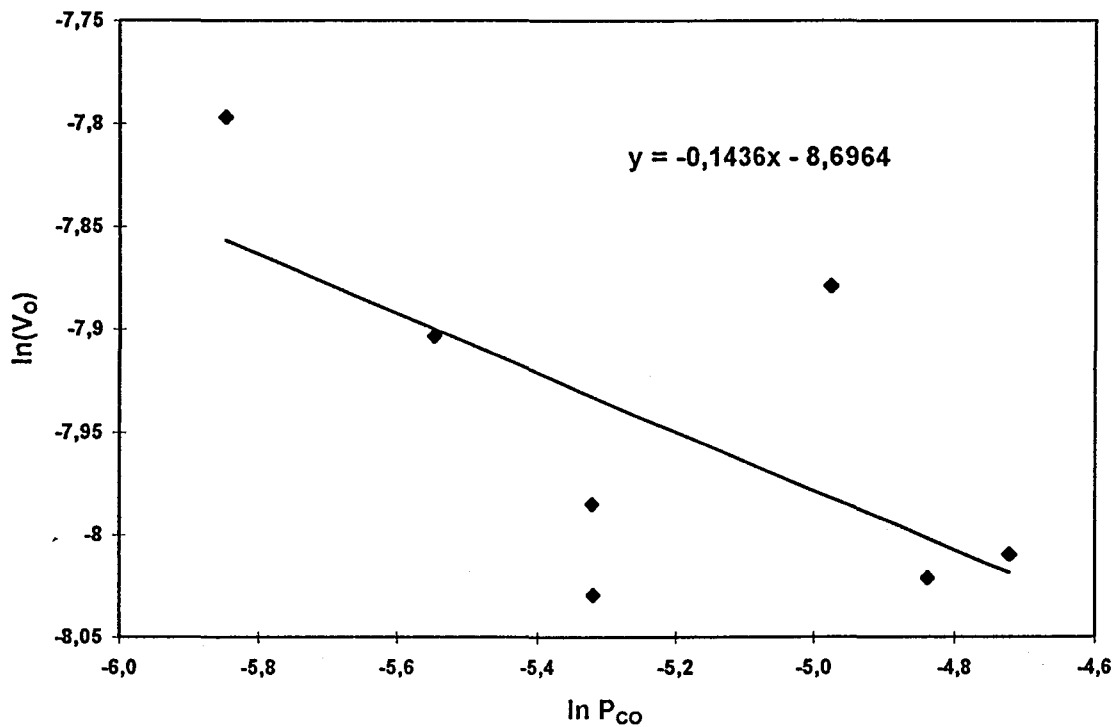
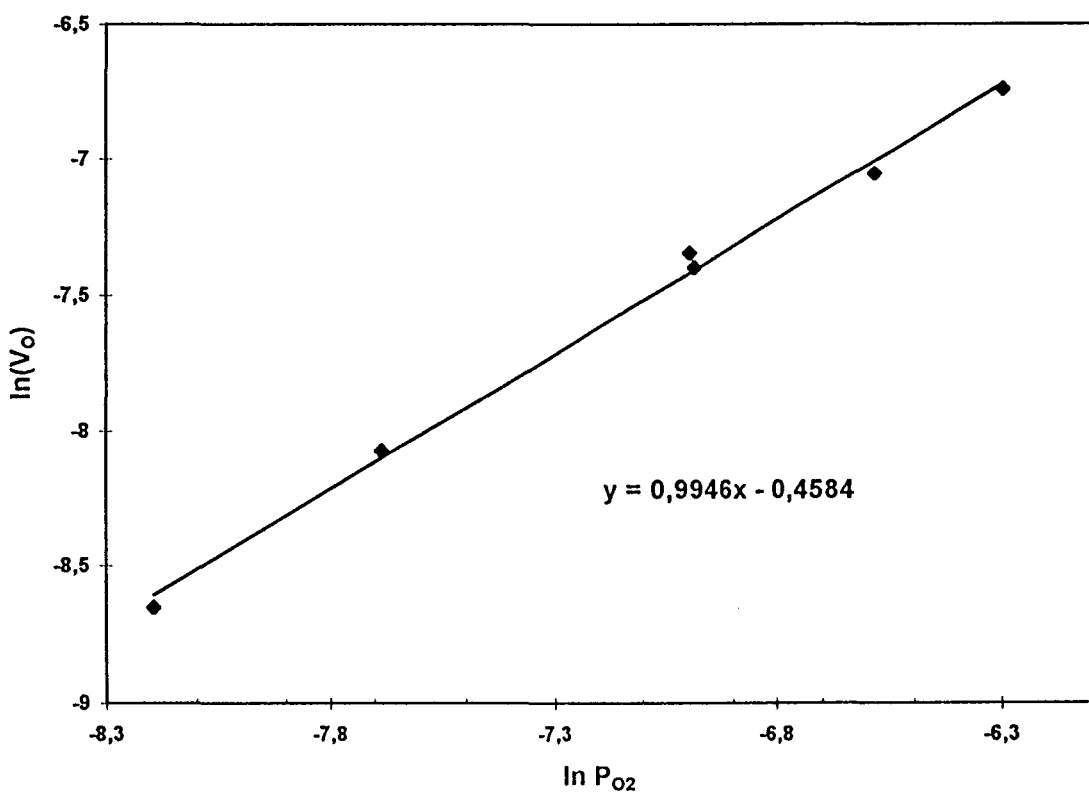


Figure VIII.10: ordre partiel en O₂ à 215°C sur PtRh/I



B ETUDE CINETIQUE SUR LE CATALYSEUR PtRhCeO₂/Al₂O₃

Cette étude a été menée à 120°C en milieu réducteur (CO/O₂>5) suivant le protocole 1 et en milieu réducteur et légèrement oxydant suivant les conditions expérimentales définies dans le protocole 2.

Protocole 1 :

- masse de catalyseur : 0,0758 g dilué dans 0,25 g d'alumine α
- débit total des gaz 10L.h⁻¹
- P_{CO} initiale variant entre 5.10⁻³ et 12.10⁻³ atm à P_{O₂} constante égale à 10⁻³ atm.
- P_{O₂} initiale variant entre 0,39.10⁻³ et 1,82.10⁻³ atm à P_{CO} constante égale à 5.10⁻³ atm.

Protocole 2 :

- masse de catalyseur : 0,0758 g dilué dans 0,25 g d'alumine α
- débit total des gaz 10L.h⁻¹
- P_{O₂} initiale variant entre 0,35.10⁻³ et 1,82.10⁻³ atm à P_{CO} constante égale à 1,2.10⁻³ atm.

Les évolutions du taux de conversion (T_{CO}) en fonction du temps, à différentes pressions de CO (Cf. figure VIII.11) ou d'oxygène (Cf. figures VIII.12 et VIII.13) montrent des variations importantes du taux de conversion T_{CO} en début de réaction, et systématiquement après modification de la composition du mélange. L'amplitude de ces phases de mise en régime du catalyseur est plus importante en milieu oxydant.

Les vitesses initiales V₀ mesurées dans ces conditions expérimentales sont reportées dans les tableaux VIII.5 et VIII.6. Elles sont calculées à partir des taux de conversion extrapolés à t=0, en tenant compte de la désactivation du catalyseur enregistrée en régime stationnaire (Cf. figure VIII.14) .

Figure VIII.11: Effet de la pression partielle en CO sur le taux de conversion de CO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 120°C en milieu réducteur

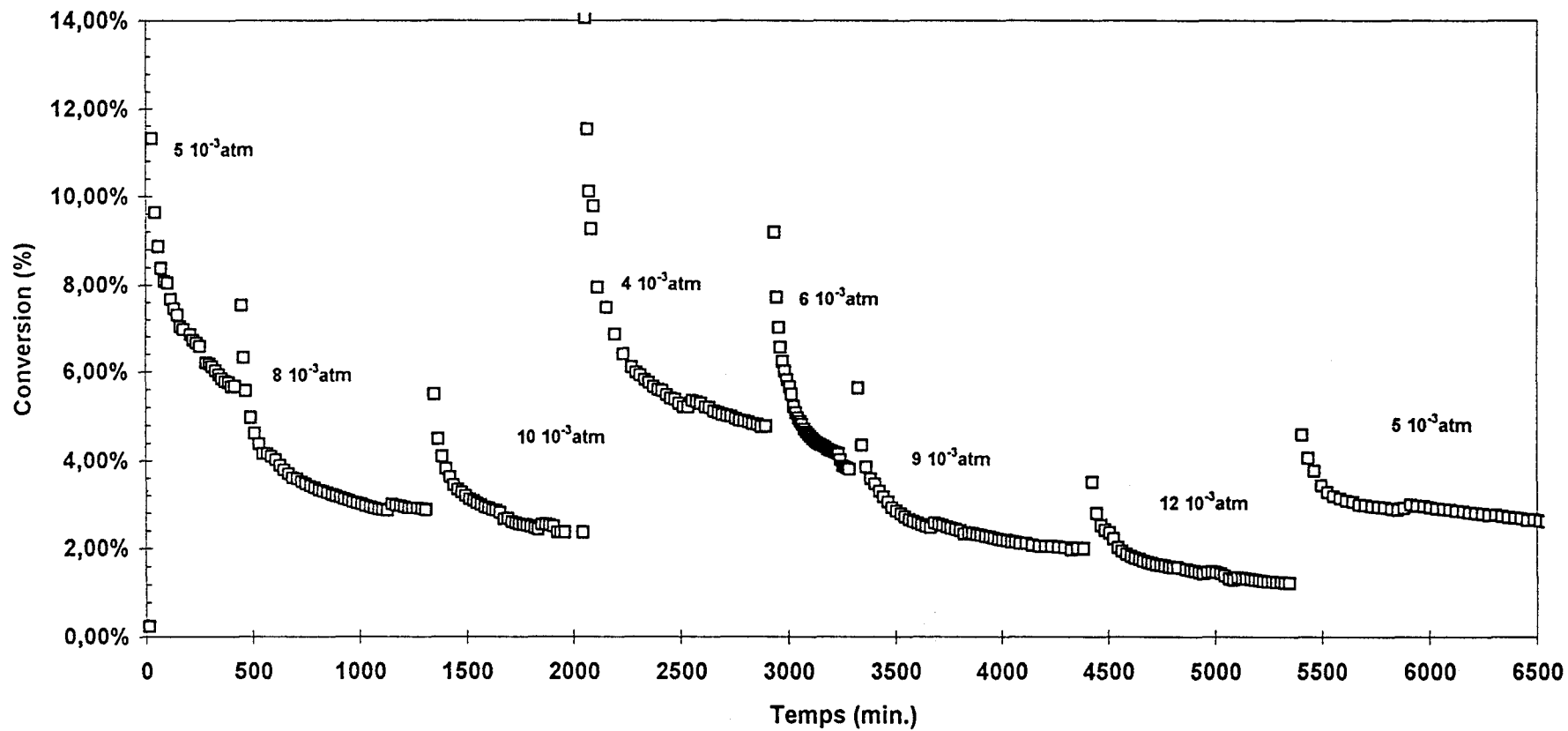


Figure VIII.12: Effet de la pression partielle en oxygène sur le taux de conversion de CO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 120°C en milieu réducteur

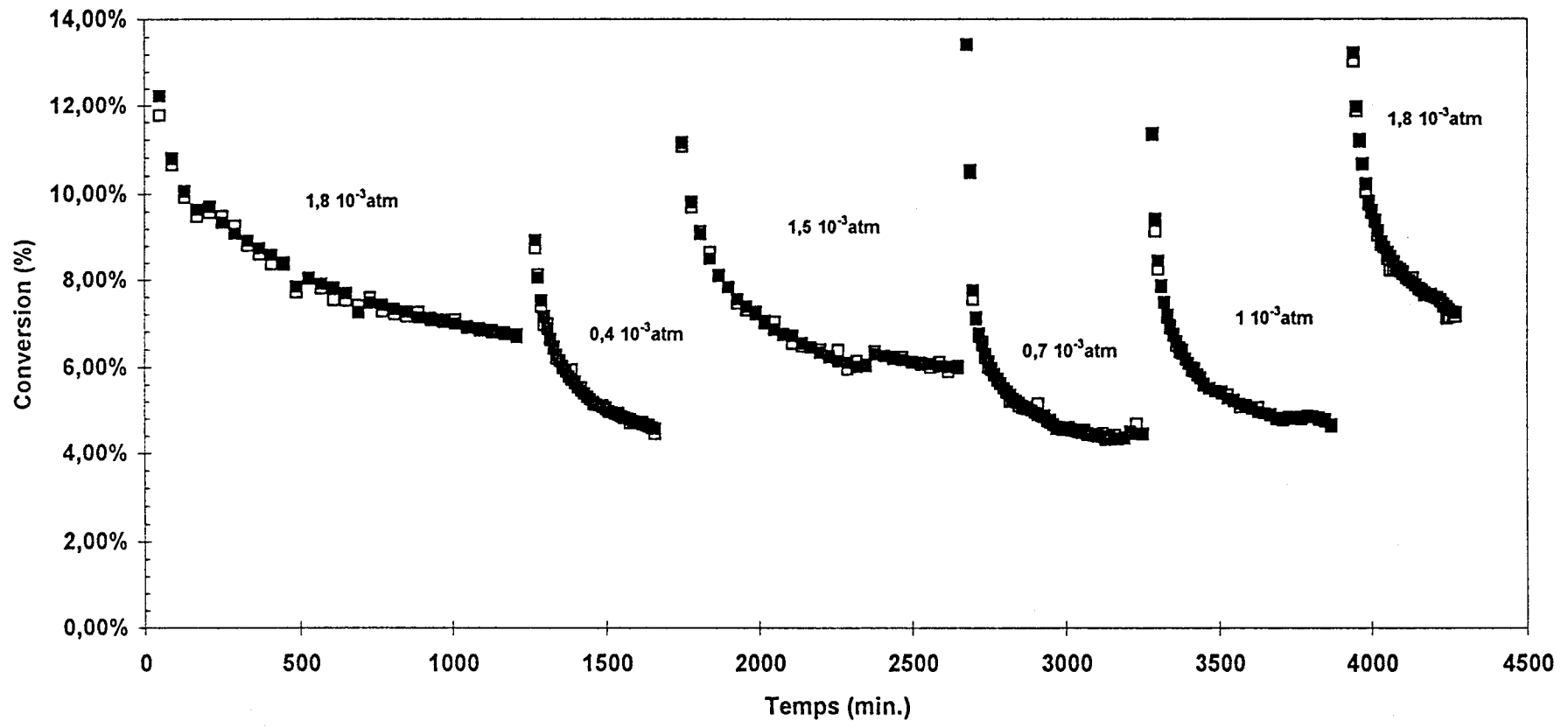
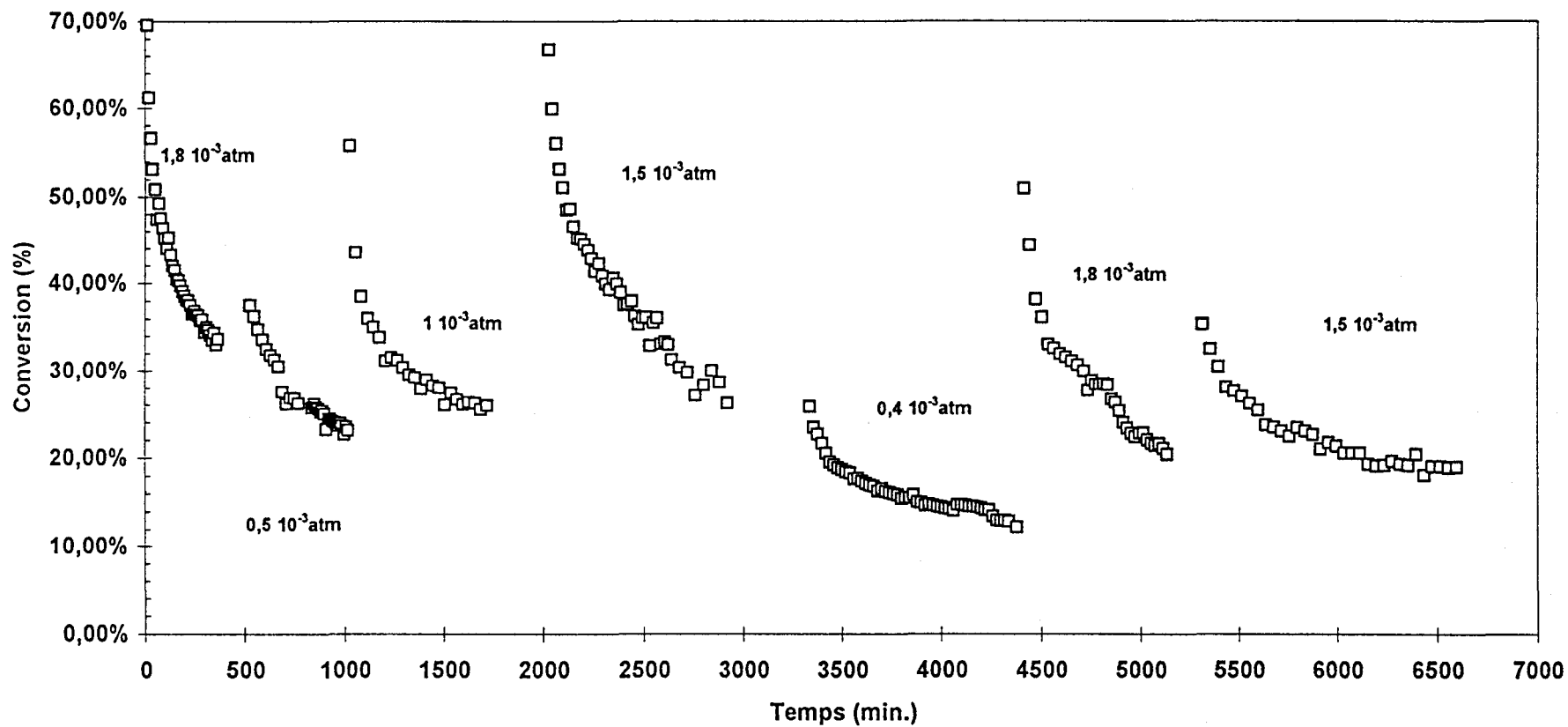


Figure VIII.13: Effet de la pression partielle en oxygène sur le taux de conversion de CO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 120°C en milieu oxydant



Le taux de conversion initial est déterminé selon la relation suivante :

$$T_0^n = T_0^{n-1} \cdot \frac{T_t^n}{T_t^{n-1}}$$

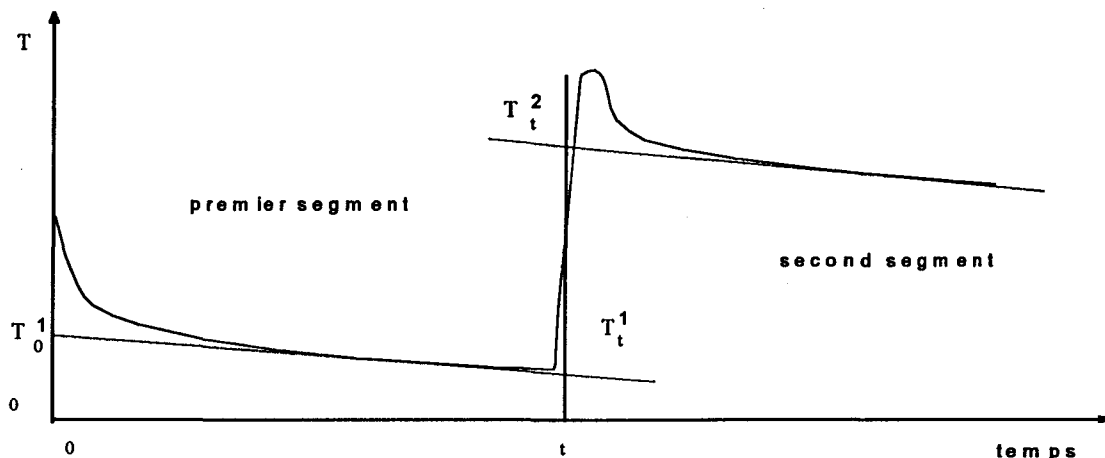


Figure VIII.14 : Evolution du taux de conversion de CO en fonction du temps

P ^o _{O₂} (atm)	P ^o _{CO} (atm)	P _{O₂} (atm)	P _{CO} (atm)	T _{CO} (%)	V _O (mol. CO conv./h.g de cata)
10 ⁻³	4.10 ⁻³	8,39.10 ⁻⁴	3,68.10 ⁻³	8,04	1,74.10 ⁻³
10 ⁻³	5.10 ⁻³	8,28.10 ⁻⁴	4,66.10 ⁻³	6,88	1,86.10 ⁻³
10 ⁻³	5.10 ⁻³	8,26.10 ⁻⁴	4,65.10 ⁻³	6,99	1,89.10 ⁻³
10 ⁻³	6.10 ⁻³	8,02.10 ⁻⁴	5,60.10 ⁻³	6,60	2,14.10 ⁻³
10 ⁻³	8.10 ⁻³	8,47.10 ⁻⁴	7,69.10 ⁻³	3,84	1,66.10 ⁻³
10 ⁻³	9.10 ⁻³	8,39.10 ⁻⁴	8,68.10 ⁻³	3,58	1,74.10 ⁻³
10 ⁻³	10.10 ⁻³	8,22.10 ⁻⁴	9,64.10 ⁻³	3,55	1,92.10 ⁻³
10 ⁻³	12.10 ⁻³	8,33.10 ⁻⁴	11,67.10 ⁻³	2,80	1,82.10 ⁻³
0,39.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,23.10 ⁻³	4,67.10 ⁻³	6,54	1,77.10 ⁻³
0,67.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,45.10 ⁻³	4,55.10 ⁻³	8,9	2,41.10 ⁻³
0,97.10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,71.10 ⁻³	4,49.10 ⁻³	10,2	2,77.10 ⁻³
1,44.10 ⁻³	5.10 ⁻³	1,15.10 ⁻³	4,42.10 ⁻³	11,6	3,14.10 ⁻³
1,8.10 ⁻³	5.10 ⁻³	1,51.10 ⁻³	4,37.10 ⁻³	12,5	3,8.10 ⁻³
1,82.10 ⁻³	5.10 ⁻³	1,41.10 ⁻³	4,18.10 ⁻³	16,4	4,43.10 ⁻³

tableau VIII.5 : Effet de la pression de CO et O₂ sur les vitesses d'oxydation de CO par O₂ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ - CO/O₂ ≥ 5 - T_(réaction) = 120°C

P ^o _{O₂} (atm)	P ^o _{CO} (atm)	P _{O₂} (atm)	P _{CO} (atm)	T _{CO} (%)	V _o (mol. CO conv./h.g de cata)
0,35.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	0,17.10 ⁻⁴	0,84.10 ⁻³	30,3	1,97.10 ⁻³
0,49.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	0,28.10 ⁻⁴	0,78.10 ⁻³	35,0	2,27.10 ⁻³
0,97.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	0,74.10 ⁻⁴	0,74.10 ⁻³	38	2,47.10 ⁻³
1,51.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	1,19.10 ⁻⁴	0,56.10 ⁻³	63,5	3,45.10 ⁻³
1,51.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	1,13.10 ⁻⁴	0,44.10 ⁻³	53,2	4,12.10 ⁻³
1,82.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	1,49.10 ⁻⁴	0,55.10 ⁻³	54,5	3,54.10 ⁻³
1,82.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	1,55.10 ⁻⁴	0,66.10 ⁻³	45,0	2,92.10 ⁻³

tableau VIII.6 : Effet de la pression de O₂ sur les vitesses d'oxydation de CO par O₂ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ -
0,6 < CO/O₂ < 3,5 - T_(réaction) = 120°C

Les ordres partiels γ et δ en CO et O₂, déterminés à partir du coefficient directeur des droites $\ln V_o$ en fonction de $\ln P_{CO}$ et $\ln P_{O_2}$ (Cf. figure VIII.15 et VIII.16), en milieu réducteur, sont voisins de 0 et 0,4. En milieu oxydant on retrouve un ordre par rapport à O₂ égal à 0,39 (Cf. figure VIII.17), soit une valeur semblable à celle mesurée en milieu réducteur. La comparaison des valeurs des ordres en oxygène sur PtRh/I et PtRhCeO₂/Al₂O₃ montre, sur ce dernier catalyseur, une diminution de la dépendance de la vitesse par rapport à la pression d'oxygène. On observe parallèlement une valeur moins négative pour l'ordre en CO, celui-ci tendant vers zéro.

VIII.2 EXPLOITATION - DISCUSSION

Le développement de cette partie sera consacré à l'interprétation des variations enregistrées au niveau du comportement cinétique des catalyseurs PtRh/I et PtRhCeO₂/Al₂O₃ dans des conditions de température et de pression des réactifs variables.

Ainsi, nous distinguerons deux parties dans cette discussion :

- Dans un premier temps nous établirons un mécanisme de réaction sur le catalyseur PtRh/I. A partir de ce mécanisme, nous définirons une loi de vitesse complète en fonction de la température et des pressions partielles en CO et O₂. Cette étude séparée de la réaction CO+O₂ apportera également des informations supplémentaires, permettant notamment de conclure sur la nature du mécanisme de cette réaction.

Figure VIII.15: ordre partiel en CO à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

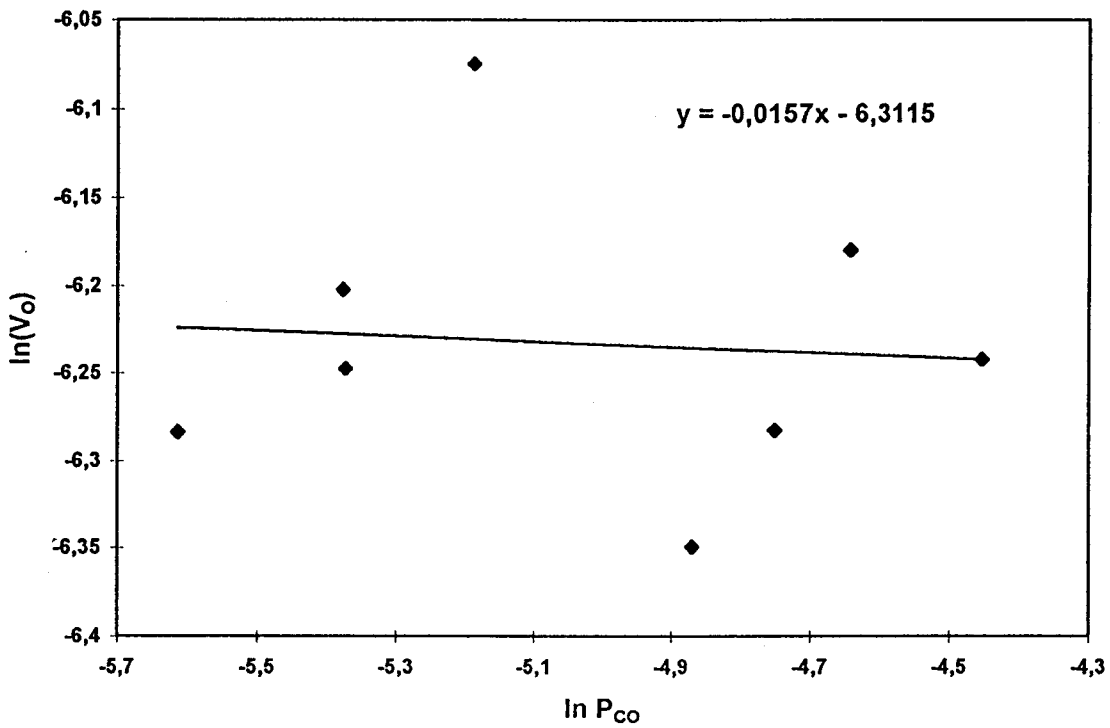


Figure VIII.16: ordre partiel en oxygène à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃
en milieu réducteur

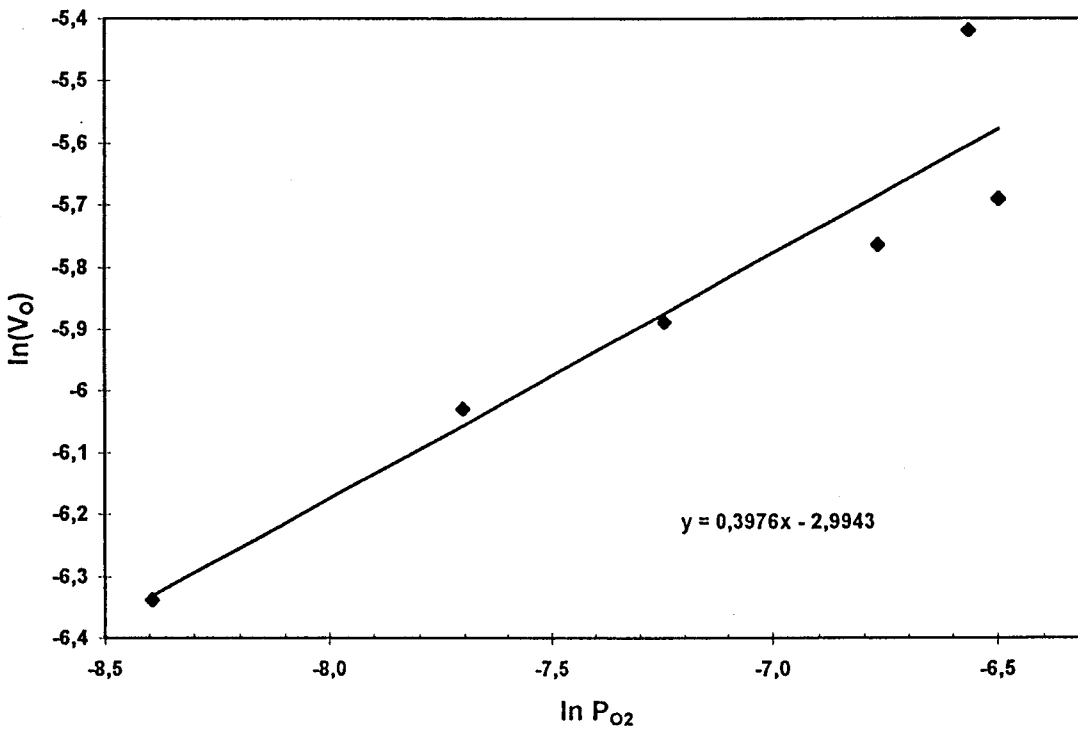
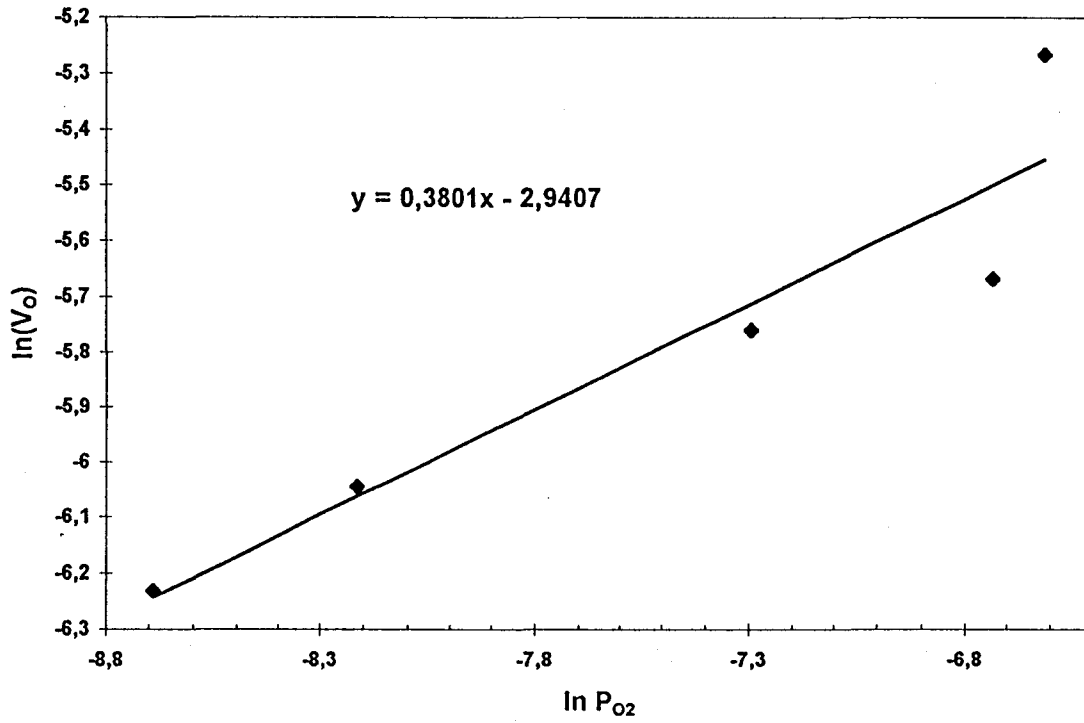


Figure VIII.17: ordre partiel en oxygène à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ en milieu oxydant



- Dans une seconde partie, nous essaierons d'élucider le mécanisme de la réaction CO+O₂ à basse température sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃. Dans ces conditions de température, nous proposerons un mécanisme où interviennent les propriétés oxydo-réductrices des atomes d'oxygène de la cérine.

VIII.2.1 MECANISME DE LA REACTION CO+O₂ SUR UN CATALYSEUR PtRh SUPPORTE SUR ALUMINE (PtRh/I)

A EFFET DE P_{co} ET P_{O₂}

Les valeurs obtenues pour les ordres partiels de la réaction par rapport à la pression d'oxygène et de CO sur PtRh/I sont respectivement négative et égale à 1 (Cf. tableau VIII.7).

Catalyseur	Ordre en O ₂	Ordre en CO	P _{O₂} (atm)	P _{co} (atm)	T (°C)	Réf.
Pt/SiO ₂	0,9±0,1	-0,2±0,2	10 ⁻³ -10 ⁻¹	3.10 ⁻³ -10 ⁻¹	77-227	[21]
Pt/α-Al ₂ O ₃	1,3±0,3	-0,6±0,3	10 ⁻² -3.10 ⁻²	10 ⁻² -3.10 ⁻²	277-427	[22]
Pt(100)	1,0±0,1	-0,3±0,3	≈ 10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻²	127-177	[23]
Rh/α-Al ₂ O ₃	1,0±0,1	-0,9±0,2	10 ⁻³ -3.10 ⁻¹	10 ⁻² -10 ⁻¹	227-427	[23]
	1,5	-1	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁻⁴ -0,8	300	[24]
Rh(111)	1	-1	<0,1	0,01	227	[25]
Rh/Al ₂ O ₃	1	-1	<0,1	0,01	227	[25]
PtRh/I	1,05	-0,16	3.10 ⁻⁴ -2.10 ⁻³	5.10 ⁻³ -10 ⁻²	215	

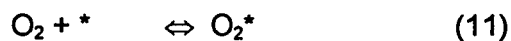
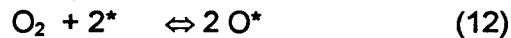
tableau VIII.7 : Comparaison des paramètres cinétiques obtenus dans des conditions expérimentales variables sur différents types de catalyseurs.

Les valeurs issues d'autres travaux menés sur des catalyseurs monométalliques à base de platine et de rhodium, dans des conditions expérimentales très variables, sont en bon accord avec les valeurs des ordres partiels déterminés sur le catalyseur bimétallique PtRh/I.

La valeur négative obtenue pour l'ordre en CO souligne le caractère inhibiteur de CO sur la vitesse de la réaction CO+O₂. A forte pression de CO, la surface métallique serait recouverte principalement par les espèces CO adsorbé. Ainsi la fraction en sites libres nécessaires pour adsorber dissociativement l'oxygène serait faible. A partir de cette hypothèse l'étape limitante de la réaction, dans ces conditions de régime régies par un ordre un en oxygène, pourrait être associée indifféremment à l'un de ces deux processus :

- adsorption d'un précurseur oxygéné moléculaire, se dissociant ensuite rapidement,
- une réaction bimoléculaire entre CO et une espèce oxygène adsorbée moléculairement.

En vu de vérifier la première hypothèse, nous avons d'abord supposé l'étape d'adsorption d'oxygène lente. En vertu des observations précédentes, deux processus d'adsorption de O₂, dissociatif (12) et non dissociatif (11) peuvent être considérés :



Les vitesses déduites de ces deux réactions sont reportées dans le tableau VIII.8 avec l'expression correspondante des vitesses linéarisées.

MECANISME	VITESSE GLOBALE DE LA REACTION CO+O ₂	EXPRESSION LINEARISEE
12	$V_o = \frac{k \cdot P_{O_2}}{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \sqrt{\lambda_{O_2} P_{O_2}})^2}$	$\sqrt{\frac{P_{O_2}}{V_o}} = \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \sqrt{\lambda_{O_2} P_{O_2}}}{\sqrt{k}}$
11	$V_o = \frac{k \cdot P_{O_2}}{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{O_2} P_{O_2})}$	$\frac{P_{O_2}}{V_o} = \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{O_2} P_{O_2}}{k}$

tableau VIII.8 : Expression des vitesses d'adsorption de O₂ relatives aux processus (2') et (3')

Les variations des valeurs obtenues pour les rapports P_{O2}/V_O et (P_{O2}/V_O)^{0,5} en fonction de P_{CO}, représentées sur les figures VIII.18 et VIII.19, ne sont pas linéaires. Cette

Figure VIII.18: P_{O_2}/V_O en fonction de P_{CO} sur PtRh/Al₂O₃

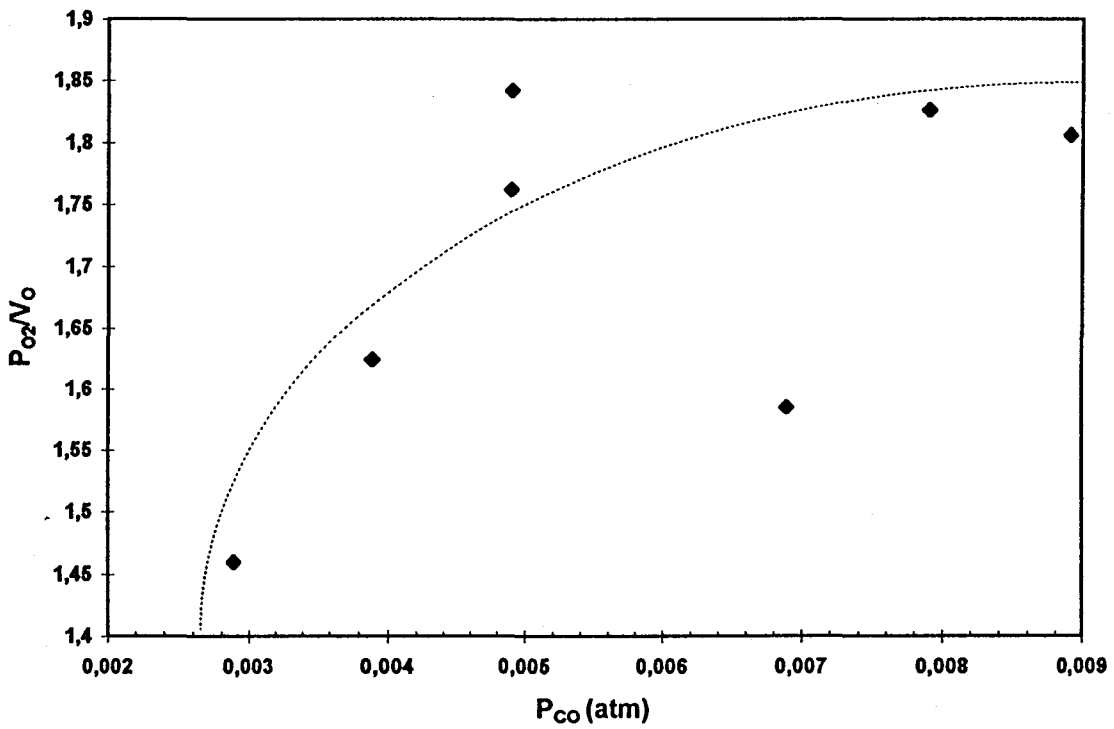
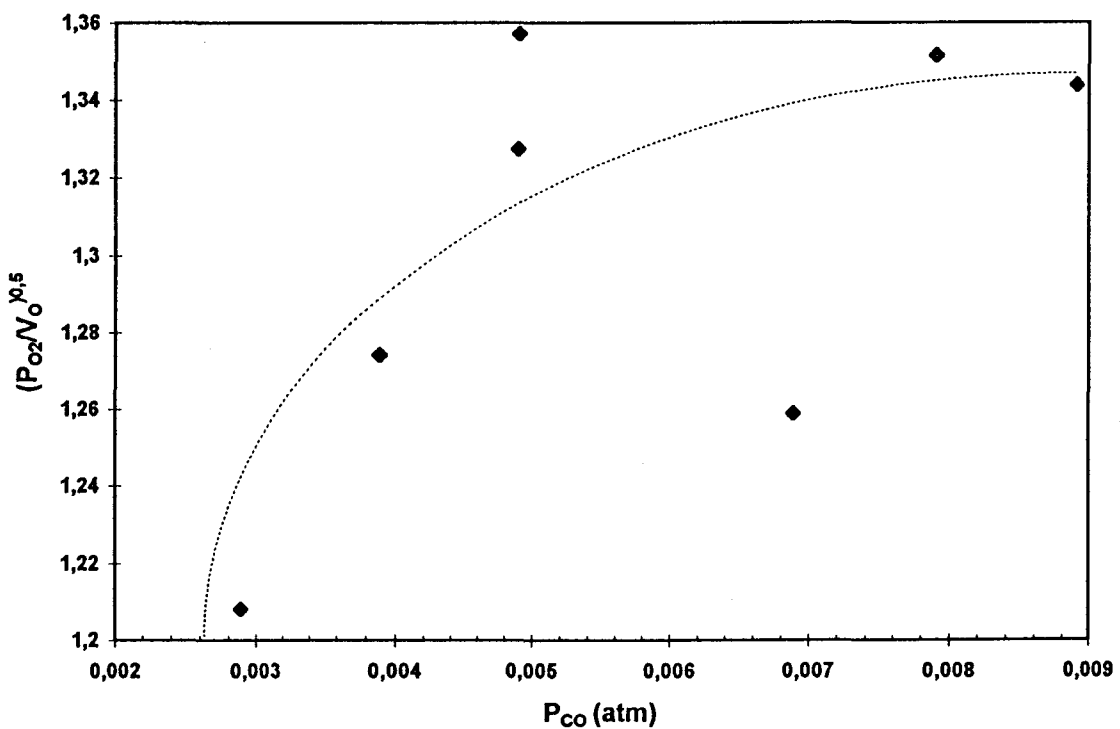


Figure VIII.19: $(P_{O_2}/V_O)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/Al₂O₃



observation est en désaccord avec un modèle cinétique où l'adsorption d'oxygène serait cinétiquement limitante. Ces résultats confirmeraient donc l'hypothèse envisagée dans le cadre de l'étude des réactions de transformation CO+NO+O₂, liée à l'existence d'une espèce oxygène active non dissociée. Ainsi, l'étape cinétiquement limitante de la réaction CO+O₂ pourrait être décrite par l'un des processus suivants :



Les lois de vitesse correspondant à ces trois étapes réactionnelles ont été définies précédemment pour les mécanismes 6, 8 et 9 (Cf. tableau VIII.10). Leur expressions linéarisées sont les suivantes :

$$\text{mécanisme 6 : } \sqrt{\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}}}} = \frac{1}{\sqrt{2k_{14}\lambda_{\text{O}_2}\lambda_{\text{CO}}}} \cdot [1 + \lambda_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2}]$$

$$\text{mécanismes 8 et 9 : } \left(\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}}} \right) = \frac{1}{2k_i\lambda_{\text{CO}}} \cdot [1 + \lambda_{\text{CO}}P_{\text{CO}} + (\lambda_{\text{O}_2}P_{\text{O}_2})^n]$$

$i = 15$ ou 16 selon le mécanisme considéré

L'étude de la variation des rapports $P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2} / V_{\text{O}}$ et $\sqrt{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2} / V_{\text{O}}}$ en fonction de la pression de CO permet de lever l'incertitude sur la nature du mécanisme de la réaction CO+O₂ en milieu réducteur (CO/O₂>5). Bien que les figures VIII.20 et VIII.21 soient caractérisées par une droite, l'ordonnée à l'origine négative obtenue pour $P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2} / V_{\text{O}}$ en fonction de P_{CO} est sans réelle signification, et conduirait donc à la conclusion suivante :

La réaction CO+O₂ serait décrite sur le catalyseur PtRh/I par un processus de type Langmuir-Hinshelwood mettant en jeu une réaction bimoléculaire entre CO et O₂ adsorbés. Cette étape élémentaire imposerait sa vitesse à la réaction globale. L'équation de vitesse obeirait donc à la loi :

$$V_{\text{O}} = \frac{k_{14} \cdot \lambda_{\text{CO}} \cdot \lambda_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}}{(1 + \lambda_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^2}$$

Figure VIII.20: $(P_{CO}P_{O_2}/N_O)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/I

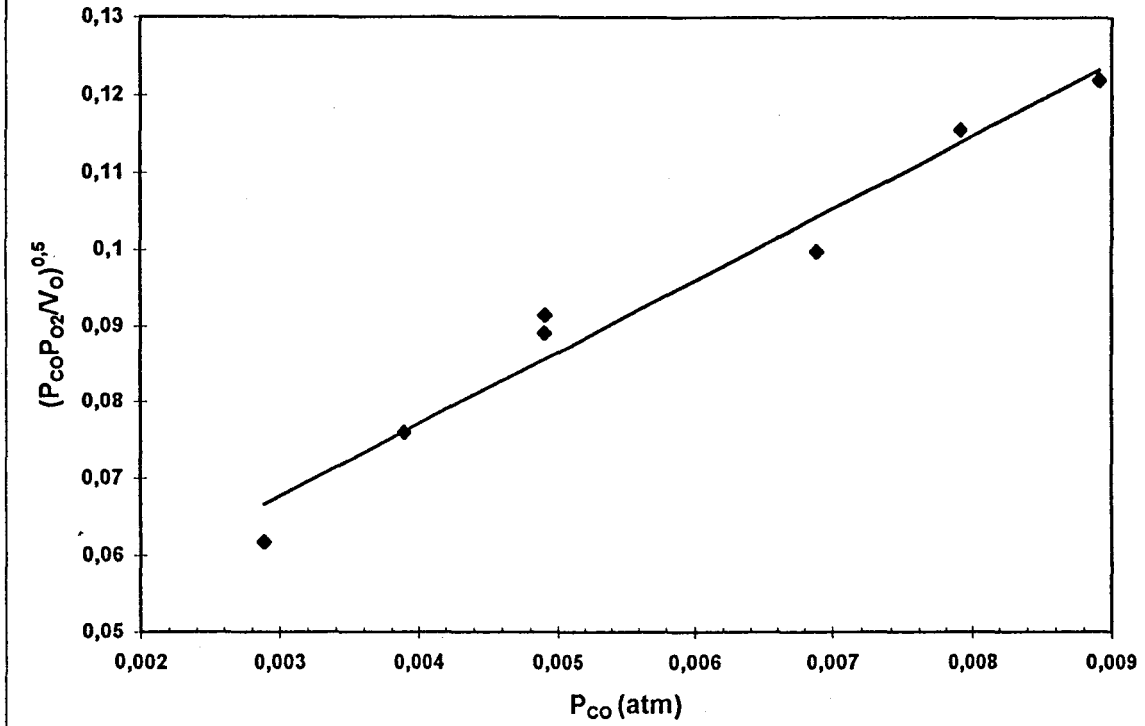
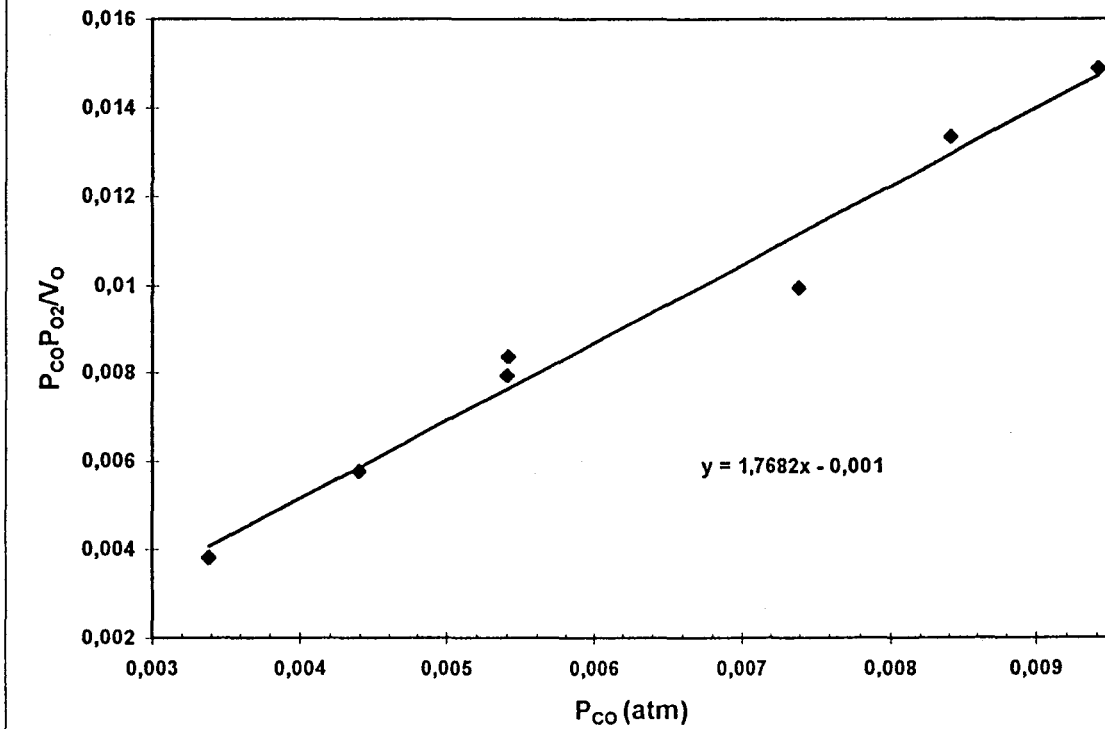


Figure VIII.21: $P_{CO}P_{O_2}/N_O$ en fonction de P_{CO} sur PtRh/I



Cette conclusion peut être étendue à la réaction CO+O₂ sur le catalyseur PtRh/F.

L'ordre 1 en oxygène déterminé précédemment montre que le produit $\lambda_{O_2} \cdot P_{O_2}$ est négligeable devant $1 + \lambda_{CO} \cdot P_{CO}$. Dans ces conditions, le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite représentée sur la figure VIII.20 qui correspondent respectivement à :

$$\alpha = \frac{\lambda_{CO}}{\sqrt{2k_{14} \cdot \lambda_{O_2} \cdot \lambda_{CO}}} = 12,32 \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{2k_{14} \cdot \lambda_{O_2} \cdot \lambda_{CO}}} = 0,052$$

permettent d'estimer λ_{CO} à 236 atm⁻¹ et $k_{14} \cdot \lambda_{O_2}$ à 1,56 mol.h⁻¹.g⁻¹.atm⁻¹. On ne peut pas dans ces conditions calculer séparément k_{14} et λ_{O_2} . En revanche leur estimation peut être obtenue statistiquement à l'aide du solveur. Les valeurs k_{14} , λ_{CO} et λ_{O_2} , ainsi déterminées, sont reportées dans le tableau VIII.9.

	λ_{CO} (atm ⁻¹)	$k_{14} \cdot \lambda_{O_2}$ (mol. Atm.g ⁻¹ .h ⁻¹)	λ_{O_2} (atm ⁻¹)
Données graphiques	236	1,56	-
" statistiques (1)	276	1,60	6,54
(2)	331	2,45	0,18

tableau VIII.9 : Comparaison des paramètres cinétiques obtenus à partir de la méthode graphique et statistique. (1) variation de P_{CO} seule - (2) variation de P_{CO} et P_{O_2} - $T=215^\circ\text{C}$.

La comparaison des ordres de grandeur des constantes d'équilibre d'adsorption de O₂ et CO confirme bien que λ_{O_2} est, d'une part très petit, d'autre part négligeable devant λ_{CO} . En outre, la comparaison des valeurs des constantes déterminées à partir de la méthode graphique et d'optimisation (Cf Tabl. VIII.9) montre une bonne concordance entre ces jeux de valeurs.

B EFFET DE LA TEMPERATURE.

L'énergie d'activation apparente de la réaction CO+O₂, voisine de 20 kcal.mol⁻¹, a été estimée à partir des vitesses V_O mesurées à différentes températures, les pressions initiales en CO et O₂ étant maintenues constantes. Cette valeur présente une réelle

signification si les variations observées sur les valeurs des pressions réelles de CO et O₂ sont négligeables. Or pratiquement nous observons des variations significatives sur les valeurs des pressions P_{CO} et P_{O₂} résiduelles dans le réacteur (Cf tabl.VIII.1) dues aux valeurs différentes des taux de conversion aux différentes températures, entraînant selon toute vraisemblance une incertitude importante sur la valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction.

Une estimation plus fiable de l'énergie d'activation apparente peut être obtenue à partir du coefficient directeur de la droite :

$$\text{Ln} \left[\frac{V_{O_2} \cdot (1 + \lambda_{CO} P_{CO})^2}{P_{CO} \cdot P_{O_2}} \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

avec

$$\frac{V_{O_2} \cdot (1 + \lambda_{CO} P_{CO})^2}{P_{CO} \cdot P_{O_2}} = k_{14} \cdot \lambda_{CO} \cdot \lambda_{O_2} = A' \cdot \exp \left(\frac{-E'_a}{RT} \right) \quad (17)$$

L'élimination du terme $\lambda_{O_2} \cdot P_{O_2}$ permet de déterminer le facteur préexponentiel A', relatif au produit $k_{14} \cdot \lambda_{CO} \cdot \lambda_{O_2}$, et l'énergie d'activation apparente définie par la relation suivante :

$$E'_a = E_0 + \Delta H_{CO} + \Delta H_{O_2}$$

La valeur E₀ correspond à l'énergie d'activation relative à la constante de vitesse k₁₄.

Dans le but de calculer la quantité $[V_{CO}(1+\lambda_{CO}P_{CO})^2/P_{CO}P_{O_2}]$ nous devons déterminer les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption de CO (λ_{CO}) à différentes températures. Ceci nécessite au préalable une estimation des valeurs de l'enthalpie d'adsorption de CO (ΔH_{CO}) pour chaque température considérée. Celle-ci peut être obtenue à partir des valeurs de λ_{CO} déterminées dans ce travail à partir de l'étude cinétique de la réaction CO+NO à 300°C et CO+O₂ à 215°C : elles sont respectivement égales à 93 atm⁻¹ et 236 atm⁻¹. L'enthalpie d'adsorption de CO (ΔH_{CO}) calculée à partir de cette dernière valeur est égale à -6000 cal.mol⁻¹, soit du même ordre de grandeur que celle déterminée à 300°C, c'est-à-dire environ -4000 cal.mol⁻¹. Nous avons dans la suite de ce travail considéré la valeur moyenne égale à -5000 cal.mol⁻¹ à laquelle correspond une valeur proche de 1,4 pour le facteur préexponentiel. Nous pouvons ainsi déduire la relation quantitative décrivant l'effet de la température sur la variation de la constante d'adsorption de CO :

$$\lambda_{CO} \approx 1,4 \exp\left[\frac{2500}{T}\right]$$

La courbe $\ln[V_{CO}(1+\lambda_{CO}P_{CO})^2/P_{CO}P_{O_2}]$ en fonction de $1/T$, représentée sur la figure VIII.22, est caractérisée par une droite. A partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite nous obtenons la relation suivante :

$$k_{14} \cdot \lambda_{CO} \cdot \lambda_{O_2} = 3,5 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-13200}{T}\right)$$

Ces différents paramètres cinétiques ont été également optimisés par la méthode préconisée par le solveur sur l'ensemble des vitesses expérimentales mesurées à pression et température variables, conduisant à l'expression complète de la vitesse V_O .

$$V_O = \frac{3 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-13100}{T}\right) P_{CO} \cdot P_{O_2}}{\left[1 + 1,4 \cdot \exp\left(\frac{2515}{T}\right) P_{CO}\right]^2}$$

Le graphe représenté sur la figure VIII.23 montre qu'il existe une bonne concordance entre les vitesses expérimentales et calculées permettant ainsi de valider le modèle cinétique proposé pour décrire la réaction CO+O₂ sur le catalyseur PtRh/l.

VIII.2.2 MECANISME DE LA REACTION CO+O₂ SUR UN CATALYSEUR PtRhCeO₂ SUPPORTE SUR ALUMINE.

L'étude cinétique de la réaction CO+O₂ sur un catalyseur bimétallique modifié par un ajout de cérium est justifiée en partie par ses performances prometteuses mises en évidence au cours de l'étude des réactions de transformation de CO, NO et O₂ en programmation de température [26]. La comparaison des courbes de conversion de NO et CO sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ en fonction de la température, en présence et en absence d'oxygène dans le mélange réactionnel, montre l'effet bénéfique de l'oxygène, à basse température sur l'activité du catalyseur (Cf. figures VIII.24.A et VIII.24.B). Celui-ci se traduit par un gain de 70 et 100°C sur les températures d'allumage de NO et CO.

Figure VIII.22: $\ln((V_o(1+\lambda_{co}P_{co}))/P_{co}P_{o_2})$ en fonction de $1/T$ sur PtRh/I

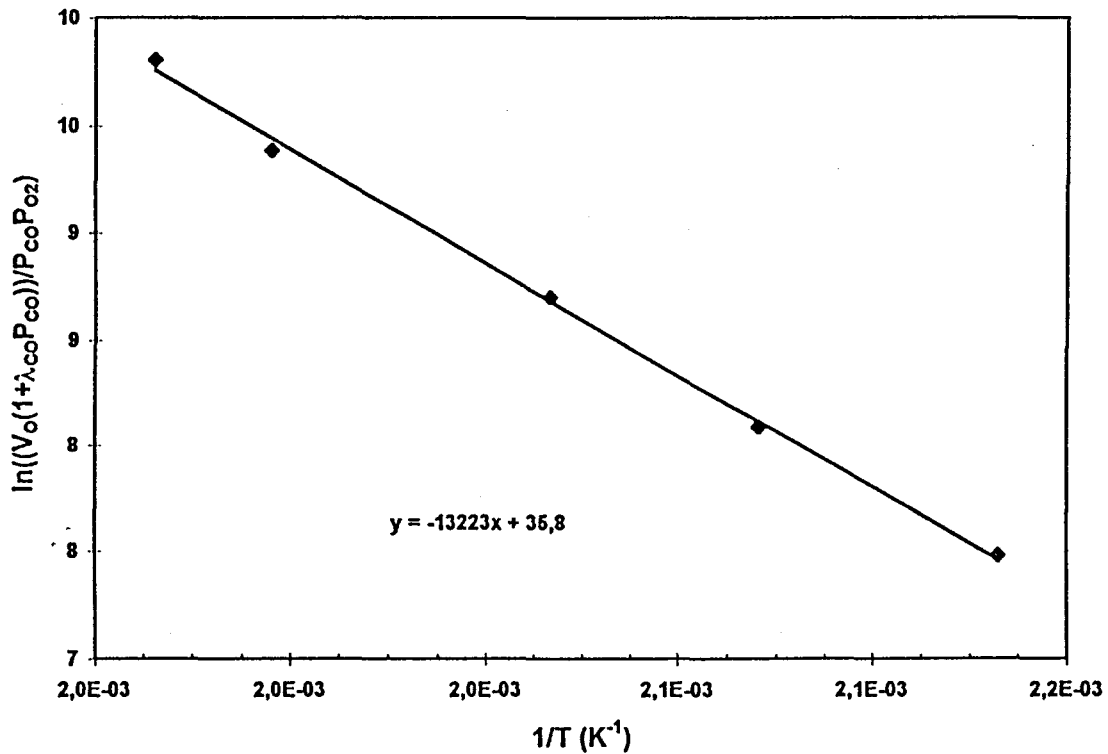


Figure VIII.23: vitesses calculées en fonction de vitesses expérimentales sur PtRh/I

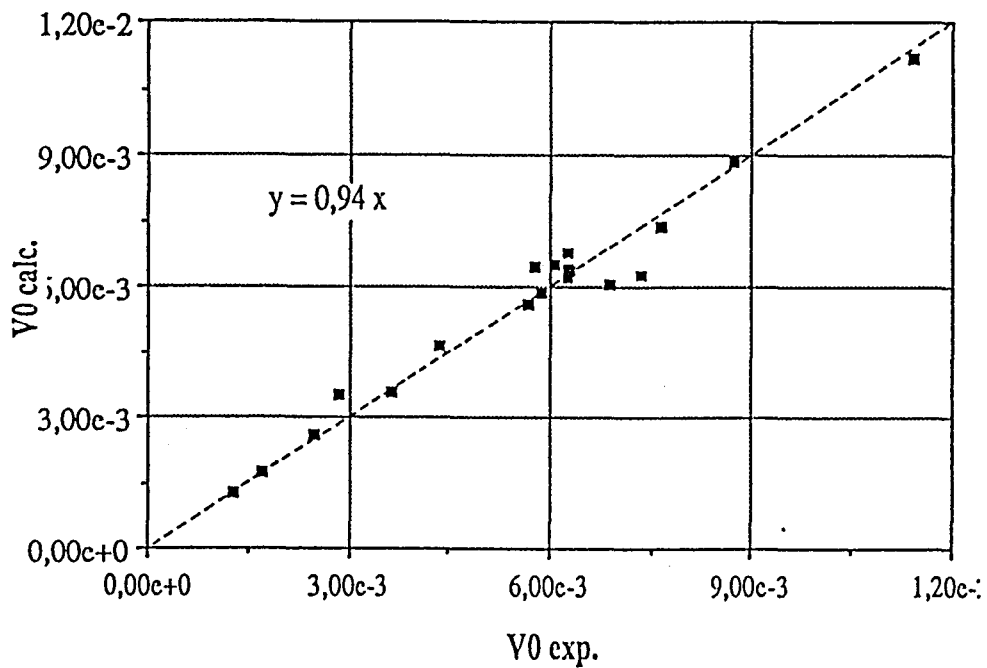


Figure VIII.24A: Courbes de conversion de NO en fonction de la température en présence ou absence d'oxygène sur PtRh/I

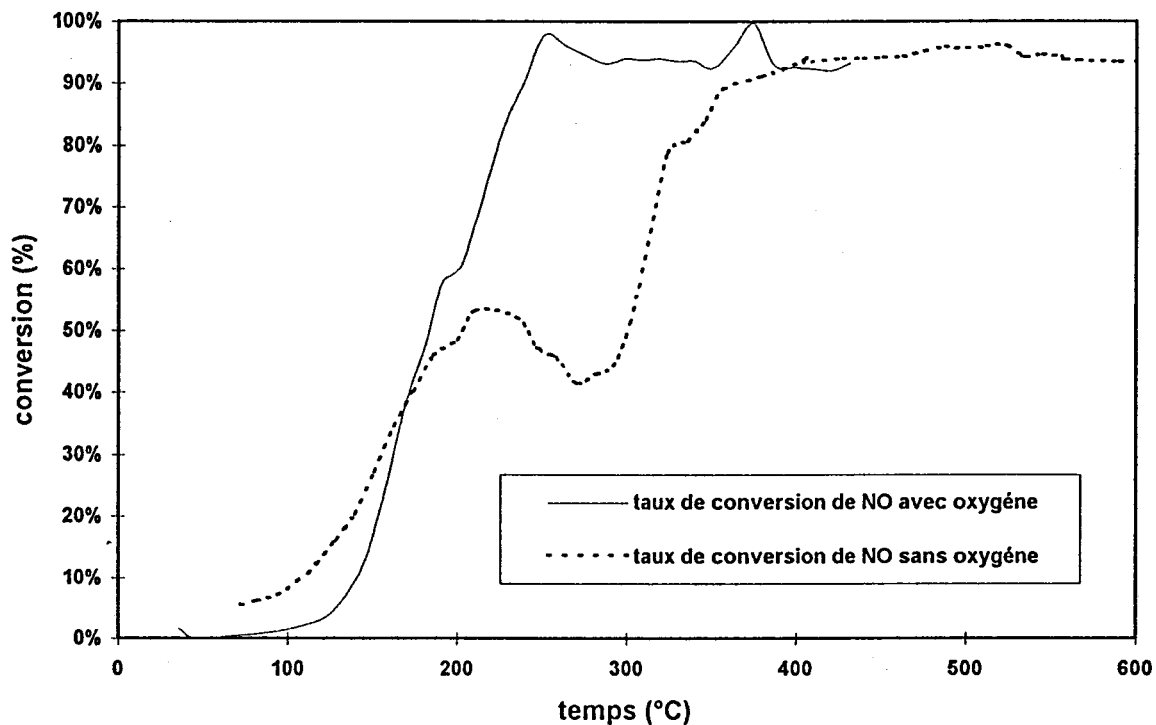
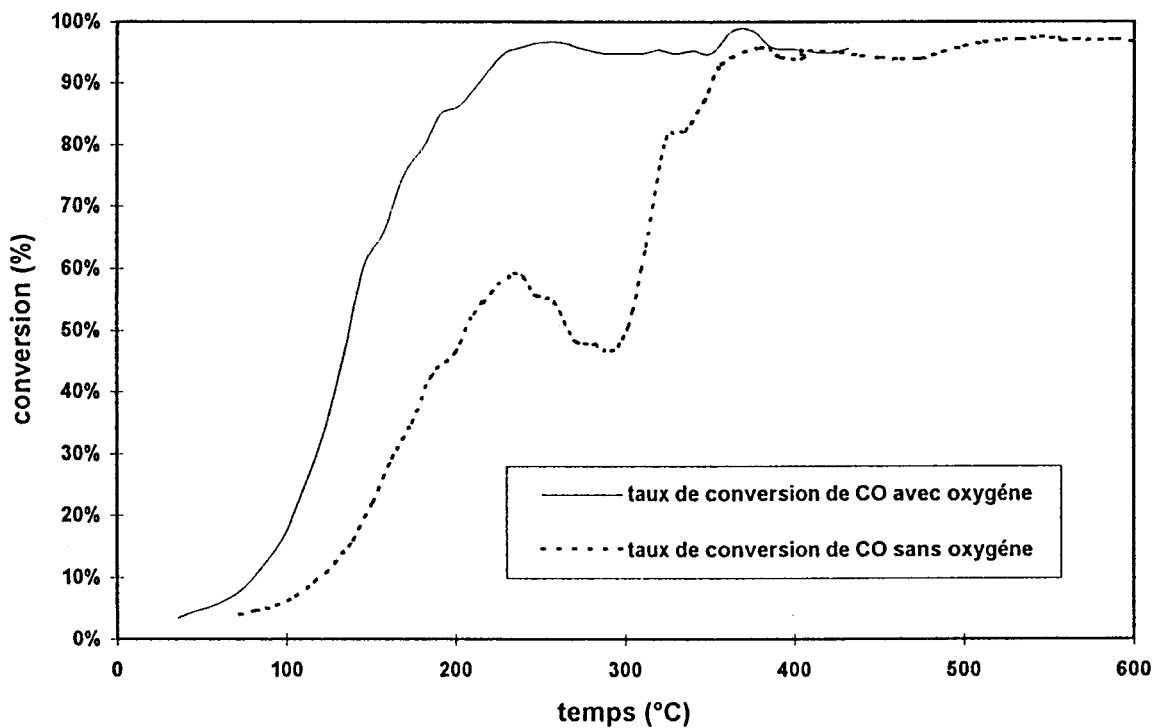


Figure VIII.24B: Courbes de conversion de CO en fonction de la température en présence ou absence d'oxygène sur PtRh/I



Dans le but de caractériser les performances singulières de ce catalyseur à basse température, nous avons étudié la cinétique de la réaction CO+O₂ à 120°C sur PtRhCeO₂/Al₂O₃, en milieu réducteur et légèrement oxydant.

Les énergies d'activation apparentes de cette réaction, ainsi que les valeurs des ordres partiels en réactifs mesurés dans ces deux régimes de fonctionnement du catalyseur sont reportées dans le tableau VIII.10. On retrouve une énergie d'activation variant entre 11 et 16 kcal.mol⁻¹, et un ordre positif par rapport à la pression partielle en O₂ quel que soit le régime de fonctionnement du catalyseur, tandis que l'ordre en CO déterminé en milieu réducteur tend vers une valeurs proche de zéro. Ces valeurs sont en bon accord avec celles issues de la littérature, obtenues essentiellement sur des catalyseurs à base de rhodium, reportées dans le tableau VIII.10.

Les valeurs expérimentales des ordres en CO et O₂, respectivement égales à environ 0 et 0,4 sont compatibles avec les valeurs théoriquement attendues, comprises entre -1 et 1, si on considère que la loi cinétique définie sur PtRh/I à 300°C est encore valable. Ainsi, l'expression de vitesse suivante pourrait expliquer l'effet de la variation de la pression de CO et O₂ sur la vitesse de la réaction CO+O₂ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ à 120°C.

$$V_O = \frac{k_{14} \lambda_{CO} \lambda_{O_2} P_{CO} P_{O_2}}{(1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{O_2} P_{O_2})}$$

Catalyseur	E _a (Kcal/mol ⁻¹)	Ordre en O ₂	Ordre en CO	P _{O2} (bar)	P _{CO} (bar)	T (°C)	Réf.
Rh/Al ₂ O ₃	25-27±1	1,0	-0,8	3.10 ⁻⁴ -9.10 ⁻³	2.10 ⁻³ -0,2	194-242	[28]
Rh/CeO ₂	12-15±1	0,4	0	0,2-0,7	>2.10 ⁻²	194-242	[28]
Rh/α-Al ₂ O ₃		1,5	-1	1,3.10 ⁻⁴ -0,8	1,3.10 ⁻⁴ -1	300	
Rh/CeO ₂		1	0	<0,1	0,01	227	[25]
PtRh/I	20	1,05	-0,16	3.10 ⁻⁴ -2.10 ⁻³	5.10 ⁻³ -10 ⁻²	215	
PtRhCeO ₂	16	0,4	0	4.10 ⁻⁴ -2.10 ⁻³	5.10 ⁻³ -10 ⁻²	120	
/Al ₂ O ₃	11	0,39		3,5.10 ⁻⁴ -2.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	120	

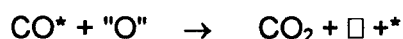
tableau VIII.10 : Comparaison des paramètres cinétiques obtenus dans des conditions expérimentales variables

Les comparaisons des valeurs des énergies d'activation et des ordres partiels obtenus dans différents travaux [25,28] sur Rh/CeO₂ et Rh/Al₂O₃ apportent des éléments d'informations supplémentaires (Cf. tableau VIII.10). La diminution de l'énergie d'activation, et de l'ordre partiel en oxygène parallèlement à l'augmentation de l'ordre partiel en CO sur Rh/CeO₂ traduisent de profondes modifications des propriétés catalytiques du rhodium supporté sur cérine. Ces perturbations sont observables principalement en milieu réducteur et/ou légèrement oxydant. En revanche, en milieu très oxydant les catalyseurs Rh/Al₂O₃ avec ou sans cérium présentent un comportement catalytique comparable [24].

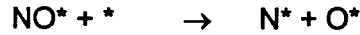
De telles tendances sont également décelées à partir de comparaison faites sur les performances des catalyseurs PtRh/Al₂O₃ et PtRhCeO₂/Al₂O₃, démontrant un effet bénéfique de la cérine en milieu réducteur et légèrement oxydant.

La composition du mélange réactionnel n'est pas le seul facteur révélateur des propriétés singulières de la cérine. La quantité de cérine doit être supérieure à 2% pour que l'on puisse observer son effet promoteur sur l'activité du catalyseur en conversion du mélange CO+O₂ [27]. Cette condition est satisfaite dans le cas du catalyseur étudié ici. Ainsi, en accord avec les observations faites par Oh [25] et Bunluesin [28], on remarque une diminution de la sensibilité de la réaction aux variations de la pression en oxygène, et une suppression de l'effet inhibiteur de CO sur la vitesse de la réaction. La diminution de l'énergie d'activation apparente de la réaction pourrait, dans ces conditions, être corrélée à la diminution du caractère inhibiteur de CO sur la réaction.

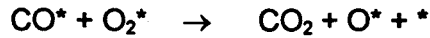
A partir de ces observations mentionnées dans ce travail, et dans la littérature, on voit que le mode d'action de la cérine sur les propriétés des catalyseurs apparaît complexe. Nous avons déjà montré, au chapitre VI, que pour la réaction CO+NO sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃, si à haute température (300°C) le mécanisme sélectionné sur PtRh/I qui rend compte de la réaction catalysée par les métaux, est encore compatible avec les résultats expérimentaux, il n'en est plus de même à basse température (120°C) où il semblerait qu'un nouveau processus intervienne où CO réagit avec des espèces oxygène de la cérine "O".



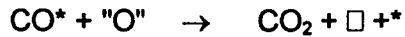
Ce processus serait à basse température plus rapide que celui qui nécessite la dissociation de NO :



On pourrait donc penser qu'un processus analogue se produise dans les conditions de température employées ici (120°C). Néanmoins il faut remarquer que dans le cas de la réaction CO+O₂, le nouveau processus est à comparer à l'étape suivante :



où O₂ ne se dissocie qu'en réagissant avec CO*. Par conséquent, il n'est pas certain que le processus



l'emporte, c'est pourquoi nous avons envisagé les deux hypothèses suivantes :

- la réaction serait activée principalement par les métaux. Dans ces conditions, l'équation de vitesse définie auparavant à 300°C sur le catalyseur PtRh/I où seul intervient le métal serait valable ici encore. Dans les conditions expérimentales de l'étude, la cérine, probablement en interaction avec les métaux, modifierait leurs propriétés d'adsorption, expliquant ainsi les variations des ordres par rapport à CO et O₂.

- Comme pour la réaction CO+NO, CO s'oxyde d'abord par les oxygènes de la cérine, les lacunes d'oxygène ainsi produites pourraient être rechargées par l'oxygène soit directement en phase gaz, soit adsorbé. Dans cette nouvelle hypothèse, les variations enregistrées sur les ordres et l'énergie d'activation correspondraient à un changement de mécanisme de réaction.

Dans le but de vérifier la première hypothèse, nous avons représenté sur les figures VIII.25 et VIII.26 la variation de $(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2} / V_{\text{O}})^{0.5}$ à P_{CO} et P_{O₂} variables respectivement à P_{O₂} et P_{CO} constantes. Les constantes d'équilibre d'adsorption de CO et O₂ peuvent être calculées à partir des valeurs des ordonnées à l'origine β et des coefficients directeurs α des droites obtenues :

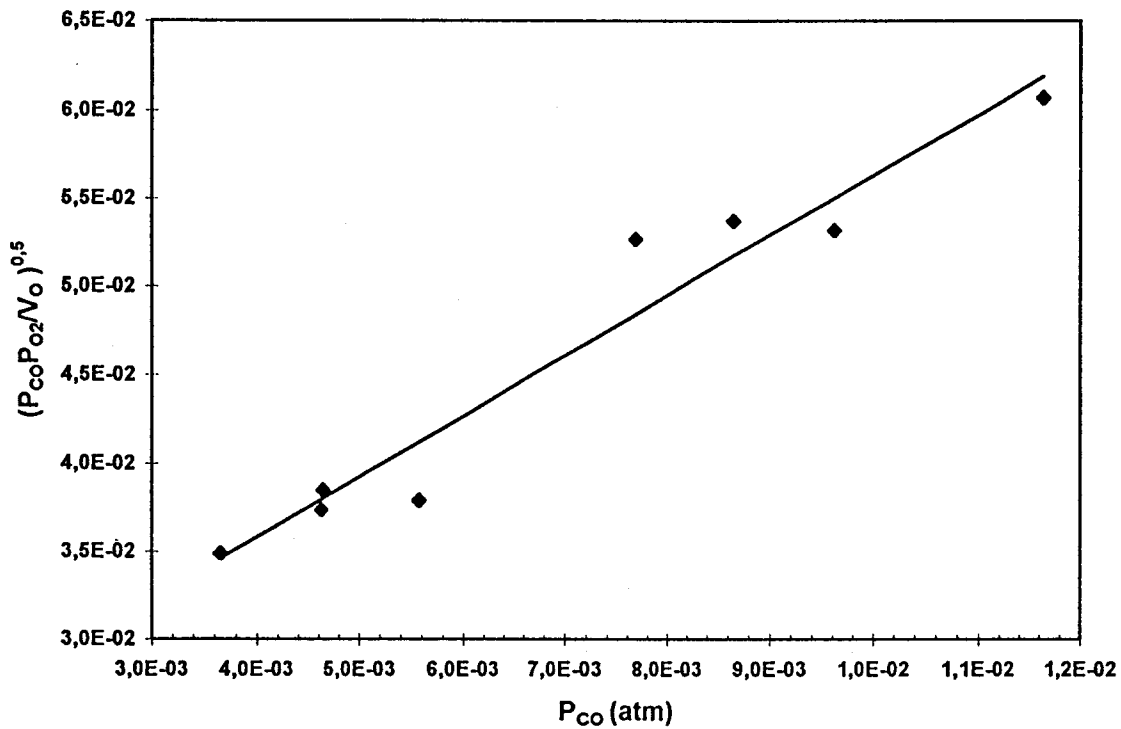
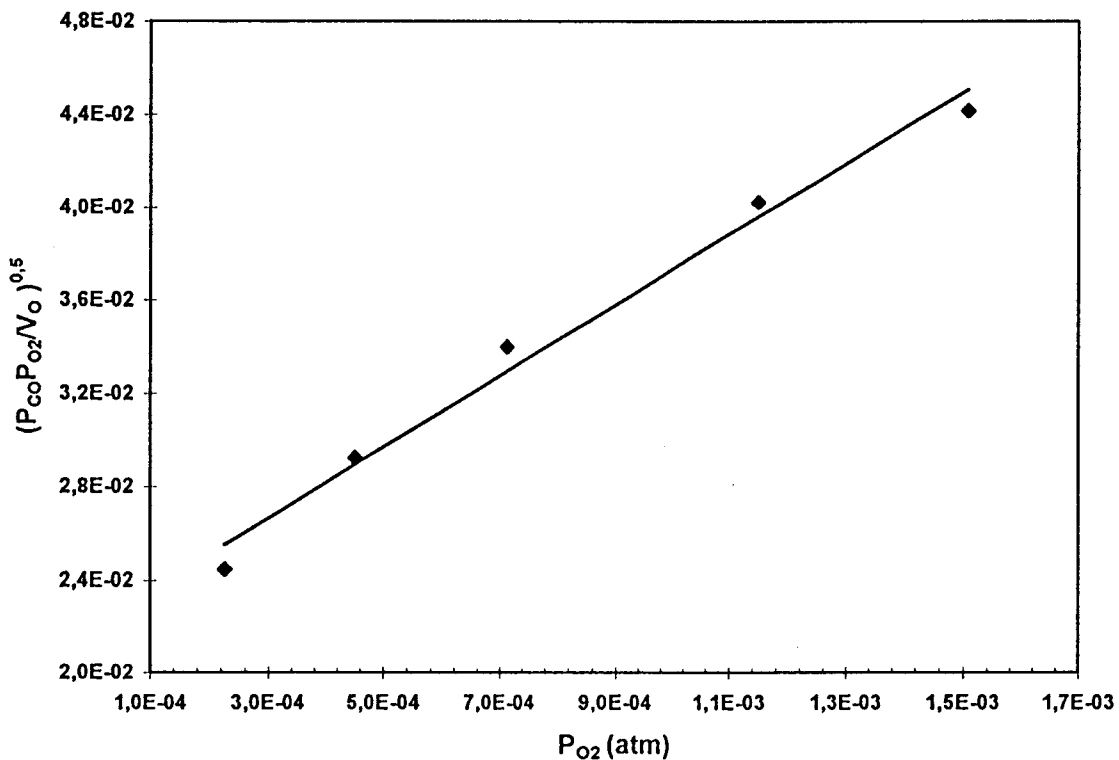
$$\beta_{\text{CO}} = 0,022$$

$$\beta_{\text{O}_2} = 0,022$$

$$\alpha_{\text{CO}} = 3,37$$

$$\alpha_{\text{O}_2} = 14,85$$

$$\frac{\alpha_{\text{CO}}}{\alpha_{\text{O}_2}} = \frac{\lambda_{\text{CO}}}{\lambda_{\text{O}_2}}$$

Figure VIII.25: $(P_{CO}P_{O_2}/N_O)^{0,5}$ en fonction de P_{CO} sur PtRhCeO₂/Al₂O₃Figure VIII.26: $(P_{CO}P_{O_2}/N_O)^{0,5}$ en fonction de P_{O_2} sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ en milieu réducteur

3^{ème} Partie - REACTION CO+O₂

Chapitre VIII : Mécanisme de la réaction CO+O₂ sur des catalyseurs à base de platine et de rhodium.

$$\frac{\beta_{CO}}{\alpha_{CO}} = \frac{1}{\lambda_{CO}} + \frac{\lambda_{O_2}}{\lambda_{CO}} P_{O_2} \quad ; \quad \frac{\beta_{O_2}}{\alpha_{O_2}} = \frac{1}{\lambda_{O_2}} + \frac{\lambda_{CO}}{\lambda_{O_2}} P_{CO}$$

$$k_{14} = \frac{\lambda_{CO}}{\alpha_{CO}^2 \lambda_{O_2}} \quad ; \quad k_{14} = \frac{\lambda_{O_2}}{\alpha_{O_2}^2 \lambda_{CO}}$$

A partir de ces cinq relations, nous obtenons deux jeux de valeurs pour les constantes de vitesse de la réaction, k_{14} , et d'équilibre d'adsorption de CO, λ_{CO} et O₂, λ_{O_2} :

$$\lambda_{CO} = 471 \text{ atm}^{-1}$$

$$\lambda_{CO} = 493 \text{ atm}^{-1}$$

$$\lambda_{O_2} = 2075 \text{ atm}^{-1}$$

$$\lambda_{O_2} = 2174 \text{ atm}^{-1}$$

$$k_{14} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$k_{14} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

Ces différentes constantes ont également été optimisées à l'aide du solveur. On observe sur la figure VIII.27 une bonne concordance entre les vitesses expérimentales et calculées. Par ailleurs, les variables optimisées, reportées ci-dessous, peuvent être comparées aux valeurs ci-dessus obtenues graphiquement.

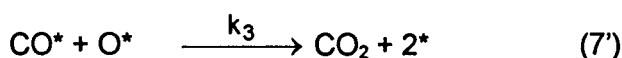
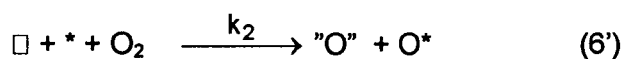
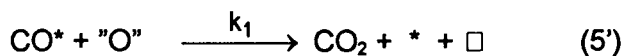
$$\lambda_{CO} = 482 \text{ atm}^{-1}$$

$$\lambda_{O_2} = 1765 \text{ atm}^{-1}$$

$$k_{14} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

L'accord entre les différents jeux de valeurs est convenable. Ce mécanisme semble plausible. Néanmoins la valeur de λ_{O_2} semble très élevée et surtout infiniment plus grande que la valeur calculée (très faible de l'ordre de quelques atm⁻¹) pour le bimétallique PtRh/I.

Dans l'autre hypothèse, nous considérerons la séquence réactionnelle suivante :



"O" : espèce oxygène de CeO₂; \square : lacune en oxygène

Figure VIII.27: vitesses calculées en fonction de vitesses expérimentales - réaction sur le métal

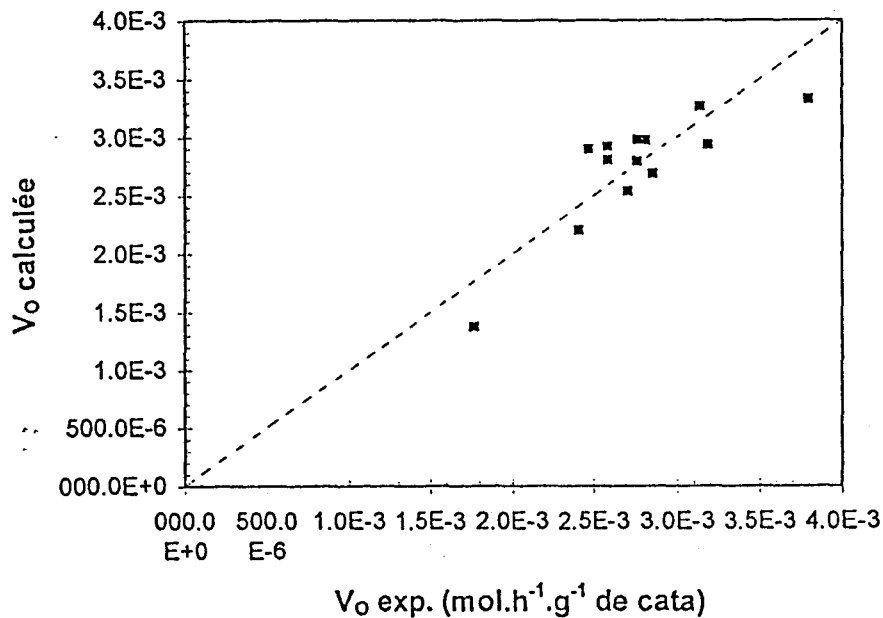
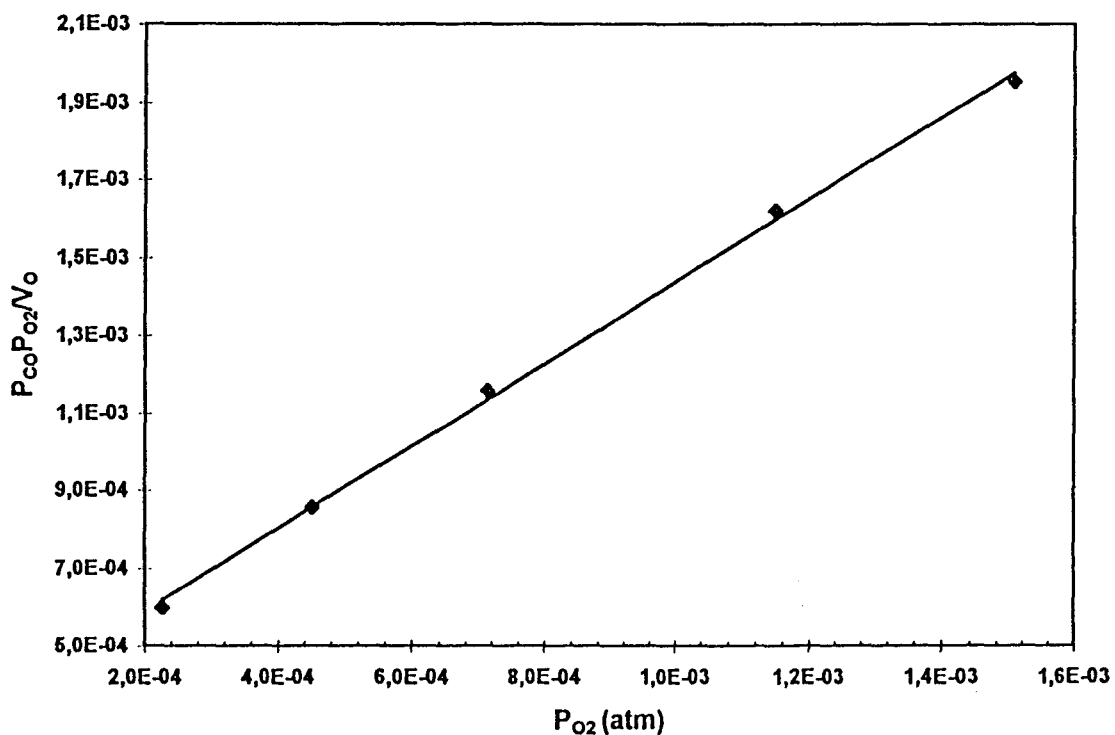


Figure VIII.28: $P_{CO}P_{O_2}/V_o$ en fonction de P_{O_2} sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ en milieu réducteur



Dans ce modèle inspiré de celui proposé par Harrison et coll. [29] pour la réaction CO+NO, les espèces "O" de la cérine situées en lisière de la particule de métal réagiraient avec CO_{ads} sur le métal. suivant l'étape élémentaire (5'). Les lacunes en oxygène produites au cours de cette réaction seraient ensuite rechargées par l'oxygène suivant la réaction (6'). Enfin nous devons considérer une réaction entre CO et O adsorbés (7').

En première approximation nous pouvons considérer les réactions (5') et (6') à l'état quasi- stationnaire. En vertu de cette hypothèse nous pouvons appliquer le principe de l'état quasi- stationnaire aux espèces O_{ads} et "O" de la cérine.

$$\frac{d\Theta_O}{dt} = 0 = k_2 \cdot (1 - \Theta_O) \Theta_V \cdot P_{O_2} - k_3 \cdot \Theta_{CO} \cdot \Theta_O \quad (8')$$

$$\frac{d\Theta'_O}{dt} = 0 = -k_1 \cdot \Theta_{CO} \cdot \Theta'_O + k_2 \cdot (1 - \Theta_O) \Theta_V \cdot P_{O_2} \quad (9')$$

La vitesse d'oxydation globale de CO par O₂ est la somme des processus compétitifs (5') et (7') activés respectivement sur la cérine et sur le métal.

$$V'_O = k_1 \cdot \Theta_{CO} \cdot \Theta'_O + k_3 \cdot \Theta_{CO} \cdot \Theta_O \quad (10')$$

Suivant les hypothèses de départ, nous pouvons simplifier cette expression :

$$V'_O = 2k_1 \cdot \Theta_{CO} \cdot \Theta'_O \quad (11')$$

L'expression Θ'_O en fonction de k_1 , k_2 et P_{O_2} suivante est extraite de l'équation (9') :

$$\Theta'_O = \frac{k_2 P_{O_2}}{k_2 P_{O_2} + k_1 \lambda_{CO} P_{CO}} \quad (12')$$

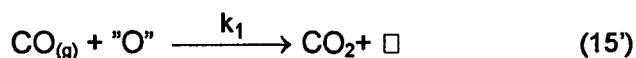
En admettant l'adsorption d'oxygène négligeable, la combinaison des relations (11') et (12') permet ainsi d'établir la loi de vitesse suivante, supposée décrire la réaction CO+O₂ à basse température sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃.

$$V'_O = \frac{2k_1k_2\lambda_{CO}P_{CO}P_{O_2}}{(1 + \lambda_{CO}P_{CO}) \cdot (k_2P_{O_2} + k_1\lambda_{CO}P_{CO})} \quad (13')$$

D'autres hypothèses permettant d'expliquer d'une part la formation de lacunes en oxygène, d'autre part la régénération des oxygènes de la cérine peuvent être proposées. Par exemple ce dernier processus peut être décrit par la réaction (14') résultant de la combinaison de deux étapes élémentaires, l'une correspondant à l'adsorption non dissociative de l'oxygène sur le métal, l'autre à la migration du précurseur O₂ adsorbé sur le métal vers le support.



A l'aide d'un traitement cinétique semblable à celui développé précédemment nous avons vérifié que l'intervention de ce processus ne modifie pas profondément l'expression de la vitesse définie par la relation (13'), seule la constante k₂ est remplacée par le produit des constantes k₂λ_{O₂}. Une alternative à l'étape (5') pourrait être décrite par la réaction entre une espèce CO en phase gaz et une espèce oxygène de la cérine (étape 15'). Cette nouvelle hypothèse entraîne une redéfinition de cette expression de vitesse.



La nouvelle expression du taux de recouvrement en espèce oxygène de la cérine définie en appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire aux espèces "O" devient :

$$\Theta'_O = \frac{k_2P_{O_2}}{\left(k_2P_{O_2} + \frac{k_1P_{CO}}{\Theta_V} \right)} \quad (16')$$

avec $\frac{1}{\Theta_V} = 1 + \lambda_{CO}P_{CO} \quad (17')$

La recombinaison des équations (11'), (16') et (17') conduit à l'expression de vitesse suivante:

$$V'_O = \frac{2k_1k_2P_{CO}P_{O_2}}{k_1 \cdot P_{CO}(1 + \lambda_{CO}P_{CO}) + k_2P_{O_2}} \quad (18')$$

si l'adsorption de O₂ est faible.

Les valeurs expérimentales des ordres par rapport à O₂ et CO respectivement égales à 0,4 et 0 se situent dans l'intervalle défini par la variation des valeurs théoriques comprises entre 1 et -2 pour l'ordre en CO et entre 1 et 0 par rapport à la pression partielle d'oxygène respectivement à P_{O₂} et P_{CO} constante. D'autre part, la variation linéaire obtenue pour le graphe P_{CO}.P_{O₂}=f(P_{O₂}) (Cf. figure VIII.28) montre contrairement aux résultats observés sur le catalyseur PtRh/I qu'il est possible de linéariser la vitesse à pression d'oxygène variable. La conjonction de ces différentes informations tendrait donc à démontrer la validité de ces deux modèles proposés pour décrire la réaction CO+O₂ à basse température sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃.

Les expressions complètes des vitesses de transformation de CO par O₂ définies par les relations (13') et (18'), ne peuvent plus être linéarisées à pression de CO variable, supprimant ainsi la possibilité de déterminer les constantes cinétiques des réactions à partir de la méthode graphique. En revanche ces résultats peuvent être exploités suivant la méthode statistique. Les valeurs des constantes de vitesse k₁, k₂ et d'équilibre d'adsorption de CO, λ_{CO} sont reportées dans le tableau VIII.11.

	CO* + "O" → CO ₂ + * + □	CO _g + "O" → CO ₂ + □
k₁	1,12.10 ⁻²	1,33
k₂ (ou k₂.λ_{O₂})	3,81	4,1
λ_{CO}	219	268

tableau VIII.11 : Comparaison des constantes cinétiques calculées à partir des lois de vitesse (13') et (18')

L'analyse des constantes ainsi obtenues permet de faire les remarques suivantes :

- la constante d'équilibre d'adsorption de CO, est élevée
- le rapport des constantes de vitesse k₁/k₂ est inférieur à 1, quel que soit le processus d'épuisement des espèces "O" considéré.

Les vitesses calculées ($V_{\text{calc.}}$) à l'aide de ces deux expressions peuvent ainsi être comparées avec les vitesses expérimentales ($V_{\text{exp.}}$). Les figures VIII.29 et VIII.30 représentant $V_{\text{calc.}}$ en fonction de $V_{\text{exp.}}$ montrent une grande dispersion des points par rapport à la bissectrice plus particulièrement dans le cas des vitesses mesurées à P_{CO} variable compte tenu de l'ordre par rapport à P_{CO} proche de zéro. La comparaison de ces deux graphes montre également qu'il n'est pas possible de sélectionner une de ces deux lois de vitesse.

Néanmoins, étant donné la valeur élevée de λ_{CO} , obtenue même lorsque CO réagit à l'état gazeux, on voit que, si le schéma réactionnel proposé était exact, CO serait fortement adsorbé. Puisqu'il est communément admis que l'adsorption d'un réactif augmente considérablement sa réactivité (ceci est à la base du concept de catalyse hétérogène), il serait très surprenant que CO gazeux réagisse de préférence à CO adsorbé, puisqu'il devrait être bien moins réactif. Ainsi, le premier mécanisme proposé, qui fait intervenir CO adsorbé, nous paraît donc plus plausible. Un mécanisme de ce type a d'ailleurs été proposé par Serre et coll. [30] pour expliquer, la plus grande réactivité d'un catalyseur Pt/CeO₂-Al₂O₃ par rapport, d'une part, à un Pt/Al₂O₃, et d'autre part, au support CeO₂-Al₂O₃ seul, ce qui montre :

- l'intervention du platine, sans doute pour l'adsorption de CO,
- l'intervention d'un autre mécanisme en présence de CeO₂ sans doute par la création de nouveaux sites actifs localisés à l'interface métal-cérine, comme ceux qui figurent dans les étapes (5') et (6').

Suivant cette interprétation, il apparaît que seule l'équation (13') suivante satisfait à ce modèle.

$$V'_0 = \frac{2k_1k_2\lambda_{\text{CO}}P_{\text{CO}}P_{\text{O}_2}}{(1 + \lambda_{\text{CO}}P_{\text{CO}}) \cdot (k_2P_{\text{O}_2} + k_1\lambda_{\text{CO}}P_{\text{CO}})} \quad (13')$$

Comparons à présent les résultats obtenus pour les différents paramètres, k_1 , k_2 (ou $k_2\lambda_{\text{O}_2}$), λ_{CO} pour la réaction CO+O₂ et k_1 , k'_2 , λ_{CO} , λ_{O_2} et λ_{NO} pour la réaction CO+NO sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃. A première vue, les valeurs de k_1 et λ_{CO} , qui devraient être les

Figure VIII.29: vitesses calculées en fonction de vitesses expérimentales à P_{CO} variable sur PtRhCeO₂/Al₂O₃

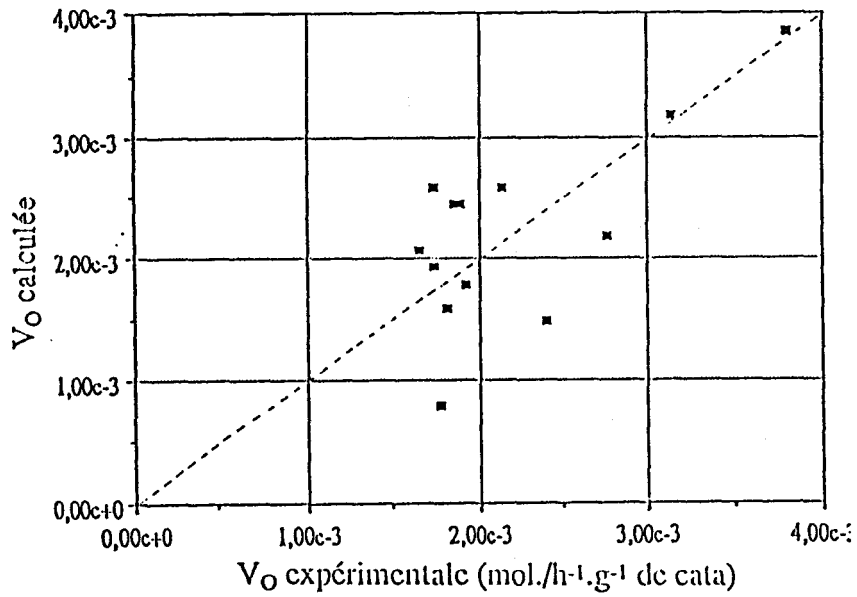
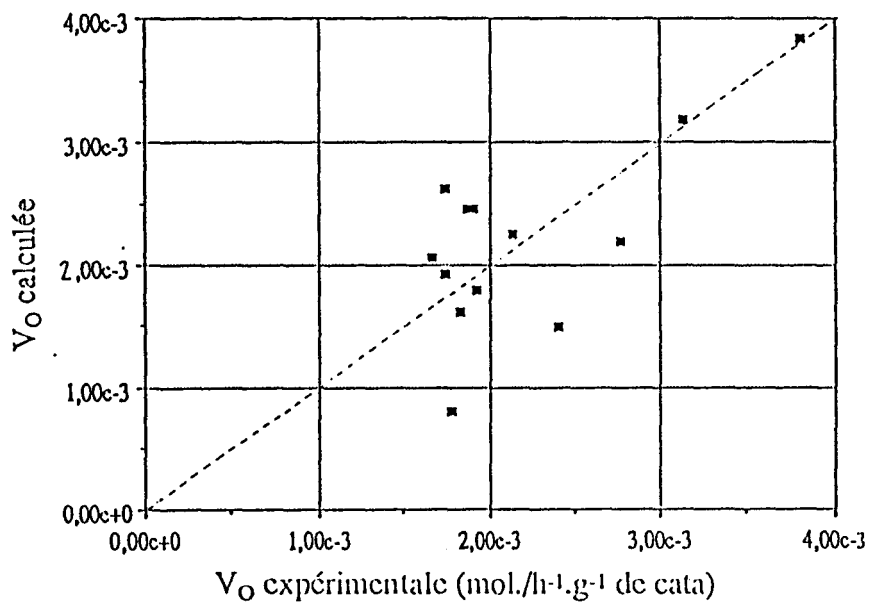
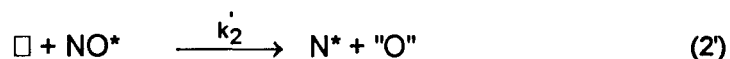
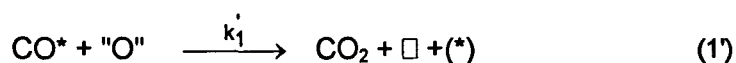


Figure VIII.30: vitesses calculées en fonction de vitesses expérimentales à P_{O₂} variable sur PtRhCeO₂/Al₂O₃



mêmes qu'elles soient tirées de la cinétique de la réaction CO+NO ou de celle de CO+O₂, sont très différentes. Il faut néanmoins relativiser ces différences. En effet, comme on l'a signalé dans la discussion du chapitre VI, le produit $\lambda_{CO} \cdot P_{CO}$ est très faible devant $\lambda_{NO} P_{NO}$, ce qui rend aléatoire la détermination séparée des constantes k_1 et λ_{CO} . En fait c'est plutôt le produit $k_1 \cdot \lambda_{CO}$ qui serait significatif, et on a vu que ce produit est sensiblement constant lors des calculs statistiques lorsque l'on part de jeux de valeurs initiales différents, tandis que k_1 et λ_{CO} varient individuellement beaucoup. Si on considère le cas le plus probable pour la réaction CO+NO (où le réactif est CO_{ads}, et les adsorptions de CO et NO sont non compétitives), on trouve le produit $k_1 \cdot \lambda_{CO}$ égal à 2,77 à comparer à la valeur trouvée ici (avec CO_{ads}) : 2,45. Les valeurs individuelles de k_1 et λ_{CO} sont probablement intermédiaires entre celles obtenues aux chapitres VI et VIII. Nos résultats ne sont donc pas si incohérents qu'il paraissent au départ. On voit simplement que λ_{CO} est faible devant λ_{NO} . Les mécanismes de réactions proposés à partir de ces études cinétiques sont donc vraisemblables et rejoignent ceux déjà proposés dans la littérature.

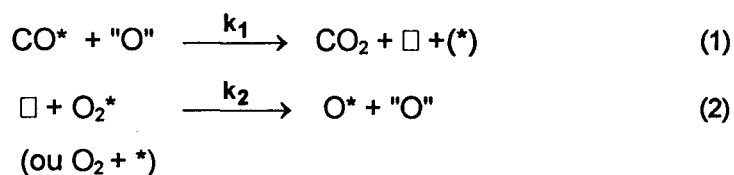
Enfin, l'apport de ces différents paramètres cinétiques obtenus dans le cadre de l'étude cinétique des réactions CO+NO (Cf. Chapitre VI) et CO+O₂, à basse température sur PtRhCeO₂/Al₂O₃, (Cf. tableau VIII.11) permet dans une certaine mesure d'expliquer les variations observées dans l'allure des courbes de conversion de NO et CO en fonction de la température obtenue lors de la transformation de mélange CO+NO+O₂ et CO+NO (Cf. figure VIII.24). Dans le cas de cette dernière réaction, le profil de conversion de CO et NO en fonction de la température est caractérisé par un maximum à basse température (T \cong 250°C) indiquant que la vitesse V'_1 du processus de disparition des espèces "O" (1), serait très rapide devant celle de la recharge des oxygènes de la cérine (2'), V'_2 .



Les vitesses associées à chacun de ces processus dépendent d'une part des constantes de vitesse k'_1 , k'_2 , d'autre part des concentrations en atomes d'oxygène de la cérine "O" et lacunes en oxygène " \square ". Néanmoins la valeur estimée du rapport des constantes de vitesse k'_1/k'_2 inférieure à 1 semble suffisante pour expliquer l'existence du maximum de conversion à basse température. Ainsi, la cérine en surface serait

progressivement réduite perdant ainsi ces propriétés catalytiques à hautes température (T>300°C).

En présence d'oxygène dans le mélange réactionnel, on observe d'un part la disparition de ce maximum, d'autre part un gain significatif sur la température d'allumage de CO. L'amélioration de l'activité du catalyseur en oxydation de CO et O₂ pourrait être rationalisée à partir de la comparaison des constantes de vitesses k₁ et k₂ associées respectivement à la disparition (1) et à la régénération des espèces "O" (2) de la cérine. k₂ supérieure à k₁ laisse supposer que la cérine dans les conditions de température serait maintenue principalement au degré d'oxydation +IV et par conséquent conserverait ses propriétés catalytiques.



A l'appui de ceci on peut remarquer dans la figure VIII.24.A, que les courbes de transformation de NO (CO+NO) démarrent sensiblement de la même façon à basse température quel que soit le mélange de départ, CO+NO ou CO+NO+O₂, CeO₂ est non réduit dans les deux cas. Lorsque la température augmente, l'activité pour la réaction CO+NO est de plus en plus faible en absence d'oxygène par rapport à sa valeur en présence d'oxygène, ceci à cause de la réduction progressive de la cérine sans O₂ dans la phase gaz. Nos résultats expliquent bien également la compétition entre les réactions CO+NO et CO+O₂, très en faveur de CO+O₂ (Cf. figure VIII.24). En effet, la comparaison des valeurs de k₂ (ou plus vraisemblablement k₂λ_{O₂}) et de k₂'λ_{NO} montre que k₂λ_{O₂} (3,81) est supérieur à k₂'λ_{NO} (2,27) si CO et NO s'adsorbent non compétitivement, et 1,42 si les adsorptions sont compétitives, donc la vitesse de la réaction CO+O₂ est plus grande que celle de CO+NO. Cette comparaison doit être considérée plus qualitative que quantitative, puisque, compte tenu de l'incertitude importante sur les mesures des vitesses, les valeurs des paramètres cinétiques sont seulement indicatrices.

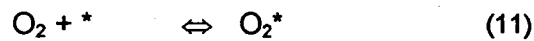
VIII.3 CONCLUSION

La réaction CO+O₂ a été étudiée sur deux catalyseurs PtRh/I et PtRhCeO₂/Al₂O₃ respectivement à 215°C et 120°C. Notre objectif était d'identifier le mécanisme de cette

réaction sur ces deux catalyseurs dans ces domaines de température et ainsi de proposer une loi de vitesse.

VIII.3.1 PtRh/I

En milieu réducteur (dans un excès de CO) la surface du catalyseur bimétallique est recouverte principalement d'espèces CO adsorbées. Dans ces conditions de régime de fonctionnement du catalyseur, la probabilité de retrouver deux sites adjacents nécessaires à la dissociation de O₂ serait faible et l'oxygène actif se retrouverait à l'état non dissocié. Parmi les différents mécanismes proposés dans la littérature, l'analyse de nos résultats conduit à la sélection du mécanisme suivant, où la réaction CO+O₂, est décrite par une réaction bimoléculaire entre CO et O₂ adsorbées moléculairement à la surface du métal.



L'étape (14) est cinétiquement limitante ce qui rend compte de l'ordre 1 par rapport à la pression d'oxygène. D'autre part, les étapes d'adsorption-désorption des réactifs sont considérées rapides et à l'équilibre. A partir de ces différentes hypothèses nous pouvons proposer une loi de vitesse.

$$V_o = \frac{k_{14} \lambda_{\text{CO}} \lambda_{\text{O}_2} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{(1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^2}$$

L'étude de l'effet de la température et des pressions partielles en CO et O₂ permet d'estimer les valeurs des différentes constantes cinétiques conduisant ainsi à l'expression de vitesse complète définie par la relation suivante :

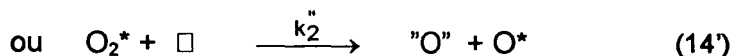
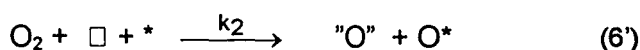
$$V_o = \frac{3.10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-13100}{T}\right) P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}}{\left[1 + 1,4 \cdot \exp\left(\frac{2515}{T}\right) P_{\text{CO}}\right]^2}$$

Ce modèle cinétique conviendrait également pour décrire la réaction CO+O₂ sur le catalyseur PtRh/F.

VIII.3.2 PtRhCeO₂/Al₂O₃

La comparaison des courbes de conversion de CO en fonction de la température sur les catalyseurs PtRh/Al₂O₃ avec et sans cérium montre sur ces deux catalyseurs une consommation plus forte de CO à basse température en présence de CeO₂. Le déplacement du domaine de conversion de CO et NO vers les basses températures sur le catalyseur PtRhCeO₂/Al₂O₃ peut être expliqué de deux façons différentes. Tout d'abord le mécanisme de la réaction d'oxydation de CO par O₂ serait le même qu'en absence de cérium, la cérium modifierait les paramètres cinétiques, en particulier augmenterait le rapport $k_{14}\lambda_{O_2}$ de la constante de vitesse de la réaction CO* + O₂* et de la constante d'équilibre d'adsorption sur métal donc de la vitesse de réaction. Cependant cette augmentation résulte surtout de celle de λ_{O_2} qui prend des valeurs très élevées (de l'ordre de 2000 atm⁻¹), alors qu'en absence de cérium l'adsorption d'oxygène est très faible (λ_{O_2} de l'ordre de quelques atm⁻¹). Cette forte augmentation de λ_{O_2} paraît invraisemblable et en tous cas non compatible avec une adsorption non dissociative de O₂. C'est pourquoi la seconde interprétation par l'apparition d'un nouveau mécanisme qui fait intervenir la participation des espèces oxygène de la cérium (comme pour la réaction CO+NO à basse température sur PtRhCeO₂/Al₂O₃) nous paraît plus plausible. L'étude cinétique de la réaction CO+O₂ isolée sur ce catalyseur apporte des éléments de réponse en faveur de cette interprétation.

A partir de l'étude cinétique en milieu réducteur (CO/O₂>5) ou légèrement oxydant (0,6<CO/O₂<3,5) à 120°C, nous avons établi le mécanisme suivant :



Une alternative à la réaction (5') serait :



Bien que l'exploitation quantitative de nos résultats ne permette pas de sélectionner sans ambiguïté une de ces deux expressions, celle dérivée du processus (5') semble beaucoup plus plausible et plus en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature. Nos résultats présentent certaines analogies avec les travaux de Serre et coll. [30]. L'amélioration de l'activité du catalyseur à basse température coïnciderait avec la formation de nouveaux sites catalytiques à la lisière des particules de métal, associant un atome de métal et un oxygène de la cérine.

A 120°C, la loi de vitesse de la réaction CO+O₂ sur PtRhCeO₂/Al₂O₃ serait la suivante :

$$V'_0 = \frac{18,7 P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{(1 + 219 P_{\text{CO}}) \cdot (3,8 P_{\text{O}_2} + 2,2 P_{\text{CO}})}$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Mai and W. Von Niessen, *Chemical Physics*, **156**, 63(1991)
- 2 J.A. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **87(24)**, 3907(1991)
- 3 G.S. Zafiris and R.J. Gorte, *J. Catal.*, **140**, 418(1993)
- 4 M.P. Harold and M.E. Garske, *J. Catal.*, **127**, 553(1991)
- 5 a) R.J. Behm, A. Thiel and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7437(1983)
b) R.J. Behm, A. Thiel and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7448(1983)
- 6 J. Szanyi and D.W. Goodman, *J. Catal.*, **145**, 508(1994)
- 7 K.I. Choi and A. Vannice, *J. Catal.*, **131**, 36(1991)
- 8 S.H. Oh and C.C. Eickel, *J. Catal.*, **112**, 543(1988)
- 9 F.M. Hoffman, M.W. Weisel and C.H.F. Peden, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **54/55**, 779(1990).
- 10 V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Appl. Surf. Sci.*, **74**, 147(1994)
- 11 G. Ertl, *Adv. Catal.*, **37**, 231(1990)
- 12 M. Eiswirth, Th. M. Kruel, G. Ertl, and F.W. Schneider, *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 623(1992)
- 13 M. Sander, R. Imbihl, R. Shuster, J.V. Barth and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **271**, 159(1992)
- 14 N. Kruse and A. Gaussmann, *J. Catal.*, **144**, 525(1993)
- 15 A.C. Yang and C.W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1504(1982)
- 16 P. Basu, D. Ponyatov and J.T. Yates Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2074(1988)
- 17 J. Mai and W. Von Niessen, A. Blumen, *J. Chem. Phys.*, **93(5)**, 3685(1990)
- 18 R. Imbihl, A.E. Reynolds and D. Kaletta, *Phys. Review Letters*, **67(2)**, 275(1991)
- 19 C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5862(1980)
- 20 T. Matsushima, *Surf. Sci.*, **76**, 63(1979)
- 21 N.W. Cant, P.C. Hicks and B.S. Lennon, *J. Catal.*, **54**, 372(1978)
- 22 G.S. Zarif and R.G. Gorte, *J. Catal.*, **140**, 418(1993)
- 23 P.J. Berlowitz, C.H.F. Peden and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5213(1988)
- 24 G.S. Zafiris and R.G. Gorte, *J. Catal.*, **143**, 86(1993)
- 25 S.H. Oh, G.B. Fisher, J.E. Carpenter and D.W. Goodman, *J. Catal.*, **100**, 360(1986)
- 26 C. Dathy, Thèse Lille (1993)
- 27 S.H. Oh, *J. Catal.*, **124**, 477(1990)
- 28 T. Bunluesin, H. Cordatos and R.J. Gorte, *J. Catal.*, **157**, 222(1995)
- 29 B. Harisson, A.F. Diwell and C. Hallett, *Platinum Metal Review*, **32**, 73(1988)
- 30 C. Serre, F. Garin, G. Belot and G. Maire, *J. Catal.*, **141**, 9(1993)

CONCLUSION GENERALE

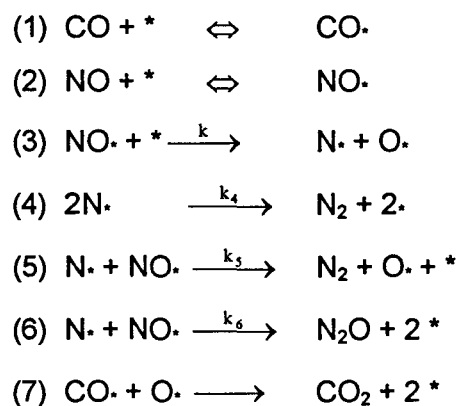
CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur la recherche des mécanismes des réactions $\text{CO} + \text{NO}$ et $\text{CO} + \text{O}_2$ dans les pots catalytiques par l'intermédiaire de leur étude cinétique sur trois catégories de catalyseurs :

- 1) à base de Pt sur différents supports.
- 2) à base de PtRh sur alumine.
- 3) à base de PtRh sur $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

de manière à essayer de préciser l'influence du support ainsi que de l'ajout de rhodium et de cérine sur les mécanismes de réactions et sur les valeurs des paramètres cinétiques : constantes de vitesse des étapes cinétiquement limitantes et constantes d'équilibre d'adsorption des réactifs.

Tout d'abord, l'étude cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO sur trois catalyseurs à 1% en poids de platine déposé respectivement sur Al_2O_3 , Si_3N_4 et Cr_3C_2 a montré que, pour les trois catalyseurs, l'ordre en NO est positif et assez proche de 1 tandis que l'ordre en CO est négatif et elle a permis de sélectionner le mécanisme suivant pour 4 séries d'hypothèses :



où l'adsorption de CO et de NO est non dissociative et l'étape cinétique limitante est la dissociation de NO adsorbé moléculairement par réaction avec un site libre voisin.

L'équation de vitesse qui en dérive est la suivante :

$$V = \frac{k \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{(1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}})^2}$$

et la linéarisation de cette équation sous la forme :

$$\sqrt{\frac{P_{\text{NO}}}{v}} = \frac{1}{\sqrt{k \lambda_{\text{NO}}}} (1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}})$$

a permis de calculer les paramètres k (constante de vitesse de l'étape de dissociation de NO) et λ_{CO} et λ_{NO} (constantes d'équilibre d'adsorption de CO et de NO).

Les valeurs obtenues sont très différentes sur les trois catalyseurs mettant ainsi en évidence un important effet du support, probablement par modification électronique du platine. Tout d'abord la constante de vitesse k est beaucoup plus faible sur Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂ que sur Pt/Al₂O₃, mais ceci est sans doute relié aux faibles aires spécifiques des deux premiers supports ce qui entraîne une faible dispersion du platine comme l'ont montré les mesures de chimisorption de l'hydrogène.

La constante d'équilibre d'adsorption de NO, λ_{NO} , est particulièrement faible sur Pt/Al₂O₃ puis augmente dans l'ordre suivant : Pt/Si₃N₄ puis Pt/Cr₃C₂. Au contraire, λ_{CO} augmente selon la séquence suivante : Pt/Si₃N₄ < Pt/Cr₃C₂. Ceci conduit à la première conclusion que le jeu de valeurs de λ_{CO} et λ_{NO} sur Pt/Si₃N₄ est celui qui se rapproche le plus de celui qui conduirait à un maximum pour la vitesse d'oxydation de CO par NO. Une amélioration de la dispersion du platine, par exemple en employant un nitrure de silicium de plus grande surface spécifique, pourrait conduire à un solide ayant des performances intéressantes pour cette réaction.

Pour ce qui concerne la sélectivité de la conversion de NO en N₂ et en N₂O, le rapport $V_{\text{N}_2} / V_{\text{N}_2\text{O}}$ est nettement plus élevé sur Pt/Cr₃C₂ que sur Pt/Si₃N₄ et Pt/Al₂O₃ et est

influencé par les pressions des réactifs. L'étude des variations de V_{N_2}/V_{N_2O} en fonction de P_{NO} et de P_{CO} a montré que, sur Pt/Si₃N₄ et Pt/Cr₃C₂, la formation de N₂ a lieu essentiellement par l'étape (4) de recombinaison de 2 atomes d'azote adsorbés, tandis que, sur Pt/Al₂O₃, le processus (5) où N adsorbé réagit sur NO adsorbé pour produire N₂ intervient également. Le rapport des constantes de vitesse k_4/k_6 des étapes (4) et (6) augmente très fortement du Pt/Al₂O₃ au Pt/Cr₃C₂ puis au Pt/Si₃N₄, ce qui est à l'origine essentiellement de l'amélioration de la sélectivité sur Pt/Cr₃C₂ et surtout sur Pt/Si₃N₄. Ce phénomène est sans doute relié soit à un effet de taille de particules de platine, soit à un effet de support par modification des propriétés électroniques du platine.

Deux types de catalyseurs Pt-Rh/Al₂O₃ ont été utilisés pour l'étude cinétique des réactions CO + NO et CO + O₂. Tous deux contiennent des teneurs pondérales en Pt et en Rh de 1% et de 0,2% respectivement, mais le second a été traité dans un mélange H₂O/N₂ à 800°C durant 16 heures, ce qui a entraîné à la fois un frittage et une modification de la composition superficielle du bimétallique, comme l'a montré la caractérisation physico-chimique de ces solides essentiellement par analyse XPS et par étude infrarouge de CO et de NO chimisorbés.

Le Pt-Rh non fritté, appelé Pt-Rh/I, présente une dispersion élevée des métaux, et l'analyse XPS indique un enrichissement superficiel en rhodium. Cependant la teneur en Rh faible et la dispersion élevée font que, en surface, figurent des atomes de Pt et des atomes de Rh ce qui est confirmé par l'étude infrarouge.

Au contraire, pour le Pt-Rh/Al₂O₃ fritté à 800°C, appelé PtRh/F, l'augmentation de la taille des particules métalliques, permettrait l'obtention d'une surface des particules de métal composée uniquement d'atomes de Rh si tous les atomes de Rh se trouvaient en surface.

L'analyse XPS montre une augmentation notable de l'enrichissement superficiel en rhodium, de même l'étude infrarouge de CO et NO adsorbés montre une forte diminution de l'intensité des spectres liée à la diminution de la dispersion. De plus, seules les fréquences caractéristiques de CO et de NO adsorbés sur Rh sembleraient être détectées. Par ailleurs, après adsorption de NO, on ne distingue que très peu de bandes d'adsorption moléculaire de NO sur métal, par contre la présence de N₂O en phase gaz semble indiquer une dissociation de NO. Tous ces éléments semblent indiquer que, pratiquement, seuls des atomes de Rh se trouveraient en surface des particules métalliques.

L'étude cinétique de la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ montre elle aussi des différences importantes entre les deux catalyseurs Pt-Rh/I et Pt-Rh/F, en particulier pour l'ordre en NO qui devient négatif sur Pt Rh/F.

D'abord, l'introduction de Rh (Pt-Rh/I), augmente notablement la vitesse de réaction et entraîne à la fois une diminution de l'ordre par rapport à NO et une augmentation de l'ordre par rapport à CO, donc une diminution de l'effet inhibiteur de CO sur la réaction d'oxydation de CO par NO. Le mécanisme de réaction sélectionné sur les catalyseurs au Pt s'applique également aux catalyseurs Pt-Rh. Cependant, ici, du fait de l'existence sur Pt-Rh/I de deux types d'atomes de métal (Pt et Rh) en surface il a fallu envisager deux cas :

i) Dans le premier cas, on admet que CO et NO s'adsorbent en compétition sur les mêmes types de sites et nous n'avons pas discerné les atomes de Pt et de Rh. Par conséquent, les constantes cinétiques calculées ainsi représentent des valeurs moyennes pour Pt et Rh.

ii) Dans le second cas, on admet que, comme l'ont montré Nieuwenhuys et coll, CO s'adsorbe préférentiellement sur Pt et NO sur Rh.

Nous avons montré que les deux hypothèses sont compatibles avec nos résultats expérimentaux sur Pt-Rh/I et conduisent aux mêmes conclusions : l'ajout de Rh au Pt augmente fortement l'adsorption de NO, mais change peu celle de CO, et augmente un peu la constante de vitesse de dissociation de NO.

Cependant, la cinétique de la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ sur Pt-Rh/F (fritté) qui montre que seule l'hypothèse d'adsorptions compétitives de CO et NO est en accord avec les résultats expérimentaux, (ce qui est normal puisque sur ce catalyseur, seul des atomes de Rh se trouvent en surface), permet de donner la préférence à la seconde hypothèse, celle des adsorptions non compétitives sur Pt-Rh/I puisque l'on obtient, sur les deux catalyseurs, sensiblement la même valeur pour λ_{NO} , ce qui indique que, dans les deux cas, NO est adsorbé sur les mêmes sites, donc sur Rh.

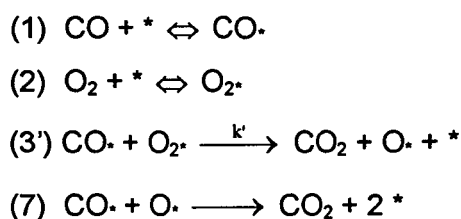
L'ajout de Rh modifie également la sélectivité de transformation de NO en diminuant la proportion de N_2O dans les produits. Par ailleurs, le mécanisme de formation de N_2 est également changé puisque cette fois, N_2 se forme presque uniquement par réaction de N.

avec NO \cdot (étape 5). Ceci entraîne que la sélectivité initiale (rapport V_{N_2}/V_{N_2O}) n'est pas modifiée par des changements de pression de CO ou de NO.

La cinétique de la réaction CO + O $_2$ a également été étudiée sur Pt-Rh/Al $_2$ O $_3$, d'abord en compétition avec la réaction CO + NO (mélange CO + NO + O $_2$) ensuite seule sur Pt-Rh/I.

Sur le Pt-Rh/Al $_2$ O $_3$ non fritté, Pt-Rh/I, la vitesse de la réaction CO + O $_2$ est beaucoup plus grande que celle de CO + NO, ce qui empêche toute étude cinétique simultanée des deux réactions CO + NO et CO + O $_2$. Au contraire sur Pt-Rh/F, le frittage et la modification de composition superficielle modifient la compétition entre les deux réactions en la rendant moins favorable à la réaction CO + O $_2$. Il a ainsi été possible de mesurer les vitesses des deux réactions dans les mêmes conditions de température et de pressions. Cette étude a permis de montrer que, parmi les 5 mécanismes envisagés pour la réaction CO + O $_2$, seuls ceux qui font intervenir l'oxygène moléculaire, soit en phase gaz, soit adsorbé sont compatibles avec les variations des rapports des vitesses d'oxydation de CO par O $_2$ et par NO en fonction des pressions de CO et de NO.

L'étude cinétique sur Pt-Rh/I de la réaction CO + O $_2$ isolée a permis de sélectionner le mécanisme suivant :



où l'étape (3') serait cinétiquement limitante.

L'équation de vitesse est de la forme :

$$V = \frac{k' \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \lambda_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \lambda_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2})^2}$$

et sa linéarisation a permis de calculer les paramètres cinétiques k' , λ_{CO} et λ_{O_2} à la température de 215°C où la cinétique a été étudiée. On montre que λ_{CO} est élevé (de l'ordre de 200 atm⁻¹) tandis que λ_{O_2} est très faible (quelques atm⁻¹). Ces résultats expliquent bien que l'adsorption de O₂ n'est pas dissociative comme lorsque O₂ est seul à s'adsorber. En effet, dans le cas de cette étude, la surface métallique est sans doute majoritairement occupée par CO adsorbé. Donc la probabilité de trouver, soit deux sites libres voisins pour adsorber O₂ dissociativement, soit 1 site libre voisin de O₂ adsorbé moléculairement (état précurseur), est très faible, ce qui ne permet qu'une adsorption non dissociative de O₂ (en bon accord avec la faible valeur de λ_{O_2}).

Les mesures à température variable ont permis d'établir la loi de vitesse suivante sur Pt - Rh/I :

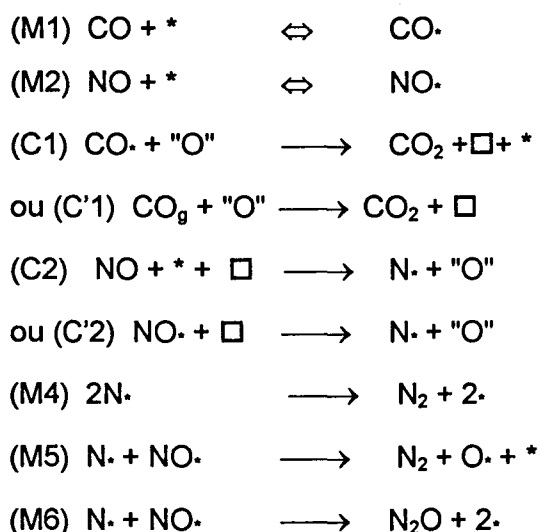
$$V = \frac{3 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-13100}{T}\right) P_{CO} P_{O_2}}{\left[1 + 1,4 \exp\left(\frac{2515}{T}\right) P_{CO}\right]^2}$$

Finalement, l'ajout de cérine à un catalyseur Pt-Rh modifie encore la cinétique des réactions CO + NO et CO + O₂ en augmentant fortement les deux vitesses de réaction. L'étude infrarouge de CO adsorbé montre la formation de CO₂ en phase gaz même à température ambiante ainsi que des espèces adsorbées à la fois sur Pt et sur Rh ce qui révèle la coexistence des deux types d'atomes de métal en surface. L'analyse XPS indique que les deux métaux sont au degré d'oxydation zéro.

Dans la réaction CO + NO, on observe nettement deux domaines distincts : l'un à basse température où l'activité pour la réaction CO + NO est très élevée, à partir d'une température voisine de 200°C l'activité décroît, passe par un minimum vers 300°C puis recommence à croître dans le domaine des hautes températures. Ce phénomène a été expliqué par un effet promoteur de CeO₂ à basse température. Mais la cérine serait progressivement réduite et perdrait son effet promoteur à température élevée où le mécanisme se déroulerait en faisant intervenir uniquement les métaux comme en absence de cérine. La cinétique de la réaction d'oxydation de CO par NO à 300°C confirme bien cette hypothèse puisque le mécanisme proposé sur Pt-Rh/Al₂O₃ pour cette réaction est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant on observe un changement

important dans les paramètres cinétiques k , λ_{CO} et λ_{NO} , k augmentant en présence de cérine tandis que λ_{CO} et surtout λ_{NO} diminuent fortement. Nous pensons que ces modifications sont provoquées par une modification des propriétés électroniques des métaux par la cérine réduite. La sélectivité de la conversion de NO ne varie pas, comme sur Pt-Rh/Al₂O₃, ce qui conduit à la conclusion que, là encore, N₂ se forme par réaction entre N adsorbé et NO adsorbé, ce qui semble bien confirmer l'hypothèse d'une réaction faisant intervenir uniquement les métaux dans les sites actifs.

Au contraire, à basse température : 120°C, la cinétique de l'oxydation de CO par NO n'est plus en accord avec le mécanisme proposé précédemment. Nous avons montré qu'un nouveau mécanisme qui ferait intervenir à la fois des espèces oxygène de la cérine au voisinage des sites métalliques où NO et CO sont adsorbés (déjà évoqués par ailleurs dans la littérature) rendraient bien compte des résultats expérimentaux. Ce mécanisme correspond à la séquence réactionnelle suivante :



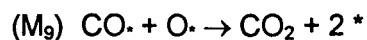
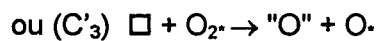
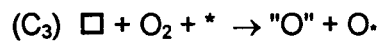
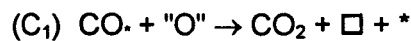
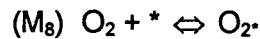
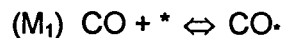
où * représente un site métallique, "O" une espèce oxygène réactive de la cérine et \square une lacune d'oxygène de la cérine.

Les résultats obtenus ici ne permettent pas de distinguer entre différentes hypothèses où CO réagirait à l'état adsorbé (étape C1) ou gazeux (étape C'1) et où CO et NO s'adsorbent sur les métaux de façon compétitive ou non compétitive. Cependant, dans tous les cas, il semble que la constante de vitesse de l'étape M1 serait plus élevée

que celle de l'étape M2, par ailleurs la constante d'équilibre d'adsorption de CO, λ_{CO} , serait nettement plus faible que celle NO, λ_{NO} .

La sélectivité de la conversion de NO sur ce catalyseur Pt-RhCeO₂/Al₂O₃ change, non seulement avec P_{NO} , mais aussi avec P_{CO} contrairement à ce qui est observé lorsque les réactions ont lieu uniquement sur des sites métalliques, ce qui est bon accord avec le schéma réactionnel proposé. Il semblerait qu'ici le mécanisme prépondérant pour la formation de N₂ soit celui de l'étape M4.

En ce qui concerne la réaction CO + O₂ à basse température (120°C) les résultats de l'étude cinétique sont en accord avec l'équation de vitesse dérivant du mécanisme proposé sur métaux. Cependant dans ce cas, la constante d'équilibre d'adsorption de l'oxygène λ_{O_2} serait très élevée (de l'ordre de 200 atm⁻¹) et beaucoup plus grande que celle calculée sur Pt-Rh/I à 215°C, ce qui paraîtrait incompatible avec une adsorption non dissociative de O₂. Par contre un mécanisme calqué sur celui proposé pour la réaction CO + NO à basse température, et en accord avec les résultats de la littérature :



serait compatible avec les résultats expérimentaux.

Dans ces conditions la constante d'équilibre d'adsorption serait de l'ordre de 200 atm⁻¹, bien plus faible que celle de NO (environ 1000 à 1100 atm⁻¹) mais plus élevée que celle de O₂. La constante de vitesse des étapes C₃ ou C'₃ serait plus élevée que celle de l'étape C₂ en C'₂ ce qui explique pourquoi la vitesse de la réaction CO + O₂ est plus grande que celle de la réaction CO + NO.

On voit par conséquent que l'ajout de cérine introduit un nouveau chemin réactionnel qui fait intervenir des espèces oxygène de la cérine au voisinage des particules

Conclusion générale

métalliques pour réagir avec CO adsorbé sur métal provoquant ainsi l'apparition de lacunes d'oxygène dans la cérine. Ces lacunes peuvent être rechargées rapidement par l'action de O_2 ou plus lentement par l'action de NO (il est impossible de préciser si ces réactifs agissent à l'état gazeux ou adsorbé sur métal), ce qui conduit à une réduction progressive de la cérine en absence d'oxygène et à une diminution de l'activité que l'on n'observe pas en présence d'oxygène.

