

N° ordre : 2149

## THESE

présentée le vendredi 28 novembre 1997 à

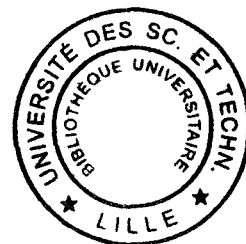
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Philippe MALFOY



# REDUCTION CATALYTIQUE DE NO ET N<sub>2</sub>O

## PAR H<sub>2</sub>, CO ou C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

devant le jury composé de :

Rapporteurs : Mme Elisabeth BORDES

M Alfred FRENNET

Examineurs : Mme Ginette LECLERCQ

M Pascal GRANGER

M Jean-Pierre DATH

M Jean-Pierre SAWERYSYN

M Gérard HECQUET

M Lucien LECLERCQ

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille URA CNRS 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dont je remercie vivement le Directeur Monsieur G. Hecquet.*

*J'associe à ces remerciements Monsieur J.P. Bonnelle, ex-directeur de l'URA 402, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame G. Leclercq, Professeur à l'Université des sciences et technologies de Lille, qui a dirigé mes recherches durant ces trois années. Je la remercie pour le soutien scientifique précieux qu'elle m'a apporté.*

*Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur A. Frennet, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles. Je le remercie sincèrement pour avoir accepté de porter un jugement sur ce travail. Je le remercie également pour la très agréable discussion qui a accompagné la remise de ce mémoire.*

*J'adresse ma sincère reconnaissance à Madame E. Bordes, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Compiègne qui a accepté d'examiner ce travail de façon approfondie.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur P. 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 l'investissement considérable dont il a fait preuve et pour le soutien permanent qu'il m'a apporté.*

*Je souhaite associer à ces remerciements Monsieur J.F. Lamonier Maître de conférences à l'Université du Littoral qui m'a initié aux joies de la catalyse et qui a suivi avec attention mes premiers travaux de recherche.*

*Je remercie vivement Monsieur J.P. Dath, Directeur de développement en catalyse pour la société Fina research (Belgique), pour sa participation à ce jury.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur J.P. Sawerysyn, Professeur à l'Université des sciences et technologies de Lille, et à Monsieur L. Leclercq, Professeur à l'Université des sciences et technologies de Lille d'avoir accepté de siéger dans ce jury.*

*Je voudrais également associer dans un même remerciement toutes les personnes qui ont participé à ce travail, par une implication directe ou en contribuant à maintenir au laboratoire une ambiance des plus chaleureuses.*

*Enfin, je voudrais remercier mes parents pour leurs nombreux sacrifices et leur soutien total et permanent.*

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	5
I. PREPARATION DES CATALYSEURS .....	5
I.1. CATALYSEURS MÉTALLIQUES.....	5
I.2. ZÉOLITHE (Y) ÉCHANGÉE PAR DES IONS CUIVRIQUES .....	6
I.3. CARBURE DE TUNGSTÈNE .....	6
I.4. PENTOXYDE DE VANADIUM SUPPORTÉ SUR ALUMINE .....	6
II. TESTS CATALYTIQUES.....	6
II.1. INTRODUCTION .....	6
II.2. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MONTAGE A.....	6
A) INTRODUCTION.....	6
B) INTRODUCTION DES GAZ .....	7
C) RAMPE À VIDE.....	8
D) RÉACTEUR .....	9
II.3. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MONTAGE B.....	9
A) INTRODUCTION.....	9
B) INTRODUCTION DES GAZ .....	10
C) RÉACTEUR .....	10
II.4. ANALYTIQUE DU MONTAGE A.....	11
A) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ.....	11
a) Analyse des produits.....	11
b) Etalonnages.....	12
c) Coefficient de répartition des gaz entre les deux colonnes .....	13
B) SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	14
a) Système d'admission des gaz .....	14
b) Chambre d'analyse du spectromètre de masse.....	15
c) Analyseur QMG064 .....	16
d) Saisie et traitement des données.....	17
e) Etalonnages.....	19
II.5. ANALYTIQUE DU MONTAGE B .....	21
II.6. EXPLOITATION DES RÉSULTATS.....	22
A) STOECHEIOMÉTRIE DES RÉACTIONS .....	22
a) Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène .....	22
b) Réduction du monoxyde d'azote par le propane .....	23
c) Décomposition du protoxyde d'azote.....	23
d) Réduction du protoxyde d'azote par le monoxyde de carbone .....	23
B) ÉCRITURE DES TAUX DE CONVERSION GLOBAUX.....	24
C) ÉCRITURE DES TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA STOECHEIOMÉTRIE DES RÉACTIONS.....	24
a) Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène .....	24
b) Réduction du monoxyde d'azote par la propane .....	25
c) Décomposition du protoxyde d'azote et sa réduction par le monoxyde de carbone .....	26
D) DÉTERMINATION DES VITESSES INITIALES DANS LA RÉACTION $N_2O-CO$ .....	27
II.7. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	28
A) MONTAGE A .....	28

<i>B) MONTAGE B</i> .....	28
III. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS .....	29
III.1. AIRES SPÉCIFIQUES :.....	29
III.2. CHIMISORPTION .....	30
III.3. Rh-A :.....	30
III.4. AUTRES CATALYSEURS.....	32
A) Pt-A.....	32
B) Cu/Z(Y).....	32
C) WC.....	32
D) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
E) CATALYSEURS DE L'I.F.P.....	33
I. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES RÉACTIONS DE REDUCTION DE NO PAR H <sub>2</sub> ET C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	37
I.1. RÉDUCTION DE NO PAR H <sub>2</sub> .....	37
I.1.1. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE ACTIVE SUR L'ACTIVITÉ DU CATALYSEUR .....	38
I.1.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE ACTIVE SUR LA RÉPARTITION DES PRODUITS DE RÉACTION .....	39
I.1.3. SENSIBILITÉ À LA STRUCTURE DE LA RÉACTION NO-H <sub>2</sub> .....	40
I.1.4. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉVOLUTION DES SÉLECTIVITÉS ET DE LA REACTIVITE .....	41
A) EFFET DE LA TEMPÉRATURE.....	41
B) EFFET DE LA COMPOSITION GAZEUSE.....	42
C) EFFET DU PRÉTRAITEMENT.....	42
I.1.5. MECANISME DE LA REDUCTION DE NO PAR H <sub>2</sub> .....	42
I.2. RÉDUCTION DE NO PAR LES HYDROCARBURES.....	45
I.2.1. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HYDROCARBURE SUR LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS.....	45
I.2.2. EFFET DE LA DISPERSION DES MÉTAUX NOBLES ET EFFET DU SUPPORT .....	46
I.2.3. RÔLE DE L'OXYGÈNE.....	47
I.2.4. MÉCANISMES DES RÉACTIONS .....	47
II. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DANS LES RÉACTIONS DE RÉDUCTION DE NO.....	54
II.1. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DANS LA RÉACTION NO-H <sub>2</sub> .....	55
II.1.1. <i>Activité du catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	55
II.1.2. <i>Activité du catalyseur carbure de tungstène</i> .....	57
II.1.3. <i>Activité du catalyseur Cu/zéolithe(y)</i> .....	58
II.1.4. <i>Activité du catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	58
II.1.5. <i>Discussion</i> .....	59
II.2. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DANS LA RÉACTION NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	60

II.3. DISCUSSION - CONCLUSION.....	60
II.3.1. Catalyseurs actifs en réduction de NO par NH <sub>3</sub> .....	62
II.3.2. Catalyseurs actifs en réduction de NO quel que soit le réducteur utilisé.....	65
A) Réaction NO-CO.....	65
B) Réaction NO-NH <sub>3</sub> .....	66
C) Réaction NO-H <sub>2</sub> .....	67
D) Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	68
E) Influence de la nature du réducteur sur la sélectivité de formation de N <sub>2</sub> O.....	69


### III. RÉDUCTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'HYDROGÈNE ET PAR LE PROPANE SUR DES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX..... 73

III.1. RÉACTION NO-H <sub>2</sub> .....	73
III.1.1. Comparaison de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs monométalliques, intérêt des catalyseurs bimétalliques.....	73
A. Réaction NO-H <sub>2</sub> sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
B. Réaction NO-H <sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
III.1.2. Influence de l'addition d'oxygène.....	76
A. Réaction NO-H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
III.2. RÉACTION NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	77
III.2.1. Comparaison de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs monométalliques, intérêt des catalyseurs bimétalliques.....	77
A. Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sur Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
B. Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
C. Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
III.2.2. Influence de l'ajout d'oxygène.....	79
A. Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
B. Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
III.3. DISCUSSION - CONCLUSION.....	81
III.3.1. Réactions NO-CO et NO-H <sub>2</sub> .....	81
A. Réaction NO-CO influence de la composition du catalyseur sur son activité en réduction de NO.....	81
B. réaction NO-H <sub>2</sub> influence de la composition du catalyseur sur son activité en réduction de NO.....	82
C. Influence de la nature de l'agent réducteur sur la sélectivité des catalyseurs.....	83
III.3.2. Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	86
A. Influence de la nature du catalyseur sur son activité en réduction de NO.....	86
B. Evolution des sélectivités en produit de réaction.....	87
C. Effet de l'oxygène dans la réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	87


### IV. ETUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE N<sub>2</sub>O SUR DES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX..... 94

IV.1. RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE N <sub>2</sub> O.....	95
IV.2. RÉDUCTION CATALYTIQUE DE N <sub>2</sub> O PAR CO.....	96
IV.3. DISCUSSION.....	97

<b>V. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DE N<sub>2</sub>O PAR CO SUR Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>105</b>
V.1. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA REACTION CO-N <sub>2</sub> O.....	107
V.1.1. <i>Effet de la température</i> .....	107
V.1.2. <i>Influence de la pression partielle des réactifs sur la vitesse de la réaction CO-N<sub>2</sub>O</i> .....	109
V.1.3. <i>Exploitation - discussion</i> .....	114



RÉDUCTION CATALYTIQUE DE NO  
ET N<sub>2</sub>O  
PAR H<sub>2</sub>, CO OU C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>





---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les liens existant entre l'activité humaine et ses conséquences sur l'environnement et les climats sont débattus depuis de nombreuses années, en fait, depuis l'avènement de l'ère industrielle. Ces conséquences de l'activité humaine n'ont pas toujours été estimées à leur juste valeur, y compris dans les milieux scientifiques. Ainsi, Arrhénius était, au début du siècle, connu pour ses opinions allant à l'encontre de la "mort thermique" de l'univers. Il considérait en effet l'impact de l'activité humaine sur l'effet de serre comme une solution technique pour repousser la prochaine ère glaciaire<sup>[1]</sup>. Avec l'augmentation, au cours de ce dernier siècle, des connaissances sur les phénomènes atmosphériques et avec des mesures plus précises des émissions de certains polluants, on dispose désormais d'un certain nombre de données montrant qu'il faudrait au contraire craindre un réchauffement global de l'atmosphère.

La communauté internationale a pris conscience des effets cumulatifs de la pollution de l'air sur l'environnement et sur les comportements climatiques globaux ou locaux. Cette prise de conscience a conduit la majeure partie des pays industrialisés à adopter une législation pour le contrôle des émissions de certains composés gazeux.

Parmi les polluants mis en cause, une attention particulière a été portée sur les molécules impliquées dans les processus liés à l'augmentation de l'effet de serre. Les gaz à effet de serre laissent passer le rayonnement solaire incident mais absorbent une grande partie des rayonnements infrarouges de grande longueur d'onde renvoyés par la surface de la terre, ils participent ainsi au réchauffement global de la planète. Ainsi, le dioxyde d'azote, au même titre que le dioxyde de carbone ou le méthane, est incriminé. Il est également impliqué dans les processus de destruction de la couche d'ozone dans les hautes couches de l'atmosphère. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) sont impliqués également dans la formation des pluies acides (dans la troposphère) et une pathologie sur l'homme doit aussi être mentionnée (notamment au niveau des voies respiratoires ou du système immunitaire).

Si la majeure partie des oxydes d'azote provient de sources naturelles (combustion de la biomasse, activité microbienne), une proportion non négligeable

est imputable à l'activité humaine. Elle provient en particulier des processus de combustion (véhicules motorisés, centrales thermiques, etc..) ou des fabrications industrielles de certains composés chimiques (acide nitrique, acide adipique, ammoniac, etc...).

Parmi les oxydes d'azote issus de l'activité humaine (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) fait depuis peu l'objet d'une attention toute particulière. Eu égard à sa faible réactivité chimique, ce composé peut demeurer très longtemps dans l'atmosphère où il participe activement à l'effet de serre (avec une activité<sup>[2]</sup> deux fois supérieure à celle de CO<sub>2</sub>). Notons également que la production de ce composé a suivi une évolution exponentielle au cours de ce dernier siècle. Il se déplace très lentement vers les plus hautes couches de l'atmosphère où il est impliqué dans les processus de destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Son impact dans ces phénomènes risque donc d'augmenter au cours des prochaines années.

La contribution humaine<sup>[3]</sup> représente de 30 à 40% des émissions totales de N<sub>2</sub>O avec 5 à 7 millions de tonnes par an. Par ailleurs, pour stabiliser la concentration atmosphérique de ce composé au niveau actuel (environ 310 ppb)<sup>[4]</sup> il serait nécessaire de réduire de 70 à 80% la quantité de N<sub>2</sub>O produite par l'activité humaine.

Parmi les sources de production du protoxyde d'azote<sup>[3]</sup> (C.F. Tableau 1), on peut citer les usines de production d'acide adipique qui aboutissent à la formation d'une mole de N<sub>2</sub>O par mole d'acide produit, les usines de production d'acide nitrique, les engrais, les combustions fossiles (mobiles ou fixes). Notons également que la production de N<sub>2</sub>O peut résulter des mesures employées pour réduire l'émission d'autres polluants comme la réduction catalytique non sélective de NO par l'urée<sup>[5]</sup> ou l'acide cyanurique, ou encore la réduction incomplète de NO dans les catalyseurs trois voies à basse température.

La réduction des émissions anthropogéniques de N<sub>2</sub>O peut être obtenue par deux voies, soit en limitant sa formation, soit en éliminant le N<sub>2</sub>O formé avant son émission dans l'atmosphère.

Le choix de l'une ou l'autre des procédures dépendra essentiellement de considérations techniques et économiques. Notamment en ce qui concerne les

émissions de N<sub>2</sub>O liées à l'industrie où le procédé catalytique de réduction de N<sub>2</sub>O devra pouvoir être inséré facilement au sein de l'infrastructure existante.

<i>Source</i>	<i>production (kTonne/an)</i>	<i>points de sources</i>	<i>contribution<sup>(a)</sup> humaine (%)</i>
production d'acide adipique	371(545) <sup>(b)</sup>	23	5-8
production d'acide nitrique	280-370	255	4-8
cultures, engrais	1000-2200		14-45
fuels fossiles (stationnaire)	190-520	>1000	4-10
fuels fossiles (mobiles)	200,400-850	>2.10 <sup>8</sup>	4-15
biomasse	500-1000		10-20
régénération des catalyseurs FCC, autres	?		

*Tableau 1: Estimation des émissions de N<sub>2</sub>O par différentes activités humaines*

(a): Total des émissions dues à l'homme estimé entre 4,7 et 7.10<sup>9</sup> kg de N<sub>2</sub>O par an.

(b): production industrielle totale.

Avant d'aborder le problème spécifique de la conversion de N<sub>2</sub>O, il nous a paru intéressant d'étudier la formation de ce composé dans les processus de réduction de NO. L'objectif étant de déterminer pour divers catalyseurs l'activité en réduction de NO et surtout la sélectivité en N<sub>2</sub>O de cette réaction en fonction des paramètres opératoires et pour différents réducteurs.

Ce travail fait l'objet de la première partie de ce mémoire qui s'articule autour de trois chapitres. Le premier d'entre eux comporte un aperçu de la bibliographie concernant la réduction de NO par H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur métaux nobles. Dans le deuxième chapitre, nous détaillons plus précisément les résultats catalytiques obtenus dans la réduction de NO par H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur quatre types de catalyseurs (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Zéolithe(y) et WC). L'effet de l'oxygène sur la réduction de NO a également été étudié. Nous comparons ensuite ces différents résultats avec ceux obtenus au laboratoire dans des travaux antérieurs<sup>[6,7]</sup> concernant les réactions NO-CO et NO-NH<sub>3</sub> sur ces mêmes catalyseurs et dans les mêmes conditions opératoires. Le troisième chapitre de cette partie est consacré à l'étude de l'activité des catalyseurs à base de métaux précieux Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les réactions de

réduction de NO par H<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (en absence et en présence d'oxygène). Les résultats de ces tests catalytiques seront également comparés à ceux obtenus précédemment dans la réaction CO-NO. Nous porterons une attention particulière à l'évolution des sélectivités en produits de réaction en fonction de la température.

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à la décomposition de N<sub>2</sub>O et à la réduction de N<sub>2</sub>O par CO. Le premier chapitre de cette partie détaille les résultats obtenus pour ces réactions dans les tests effectués en programmation de température sur les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que sur un catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé avec de la cérine. L'effet de l'oxygène sur la décomposition de N<sub>2</sub>O est également abordé. Enfin, la cinétique de la réduction de N<sub>2</sub>O par CO sur les trois catalyseurs supportés sur alumine est exposée dans le dernier chapitre.

---

<sup>1</sup> - La recherche, octobre 1975

<sup>2</sup> -B.W. Riley, J.R. Richmond, Catal. Today 17 (1993) 277-284

<sup>3</sup> -F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catalysis B: Environmental 9 (1996)25-64

<sup>4</sup> -M.A. Wojtowicz, J.R. Pels, J.A. Moulijn, Fuel Proc. Technol., 34(1994)149

<sup>5</sup> -G.G. De Soete, Rev. Inst. Franc. Petr., 48(1993)413

<sup>6</sup> -J.F. Lamonier, Thèse Lille (1993)

<sup>7</sup> -C. Dathy, Thèse Lille (1993)



# TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES



TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	5
I. PREPARATION DES CATALYSEURS .....	5
I.1. CATALYSEURS MÉTALLIQUES.....	5
I.2. ZÉOLITHE (Y) ÉCHANGÉE PAR DES IONS CUIVRIQUES .....	6
I.3. CARBURE DE TUNGSTÈNE .....	6
I.4. PENTOXYDE DE VANADIUM SUPPORTÉ SUR ALUMINE.....	6
II. TESTS CATALYTIQUES.....	6
II.1. INTRODUCTION .....	6
II.2. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MONTAGE A.....	6
A) INTRODUCTION .....	6
B) INTRODUCTION DES GAZ .....	7
C) RAMPE À VIDE.....	8
D) RÉACTEUR .....	9
II.3. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MONTAGE B.....	9
A) INTRODUCTION .....	9
B) INTRODUCTION DES GAZ .....	10
C) RÉACTEUR .....	10
II.4. ANALYTIQUE DU MONTAGE A .....	11
A) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ.....	11
a) Analyse des produits.....	11
b) Etalonnages.....	12
c) Coefficient de répartition des gaz entre les deux colonnes .....	13
B) SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	14
a) Système d'admission des gaz .....	14
b) Chambre d'analyse du spectromètre de masse.....	15
c) Analyseur QMG064 .....	16
d) Saisie et traitement des données .....	17
e) Etalonnages.....	19
II.5. ANALYTIQUE DU MONTAGE B .....	21
II.6. EXPLOITATION DES RÉSULTATS.....	22
A) STOECHIOMÉTRIE DES RÉACTIONS .....	22
a) Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène .....	22
b) Réduction du monoxyde d'azote par le propane .....	23
c) Décomposition du protoxyde d'azote.....	23
d) Réduction du protoxyde d'azote par le monoxyde de carbone .....	23
B) ÉCRITURE DES TAUX DE CONVERSION GLOBAUX.....	24
C) ÉCRITURE DES TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA STOECHIOMÉTRIE DES RÉACTIONS.....	24
a) Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène .....	24
b) Réduction du monoxyde d'azote par la propane .....	25
c) Décomposition du protoxyde d'azote et sa réduction par le monoxyde de carbone .....	26
D) DÉTERMINATION DES VITESSES INITIALES DANS LA RÉACTION $N_2O-CO$ .....	27
II.7. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE .....	28
A) MONTAGE A .....	28

<i>B) MONTAGE B</i> .....	28
III. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS .....	29
III.1. AIRES SPÉCIFIQUES :.....	29
III.2. CHIMISORPTION .....	30
III.3. Rh-A :.....	30
III.4. AUTRES CATALYSEURS.....	32
<i>A) Pt-A</i> .....	32
<i>B) Cu/Z(Y)</i> .....	32
<i>C) WC</i> .....	32
<i>D) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	33
<i>E) CATALYSEURS DE L'I.F.P</i> .....	33

---

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

### I. PREPARATION DES CATALYSEURS

#### I.1. CATALYSEURS MÉTALLIQUES

Deux séries de catalyseurs ont été préparées.

Une première série a été préparée au laboratoire selon une méthode classique d'imprégnation (le support alumine est mis en suspension dans deux fois son volume d'eau, on y ajoute une solution aqueuse d'un sel de métal, l'eau est ensuite éliminée par évaporation au bain de sable ou à l'évaporateur rotatif). Le précurseur ainsi obtenu est ensuite séché à l'étuve. Par cette méthode nous avons préparé:

- un platine supporté sur alumine- $\gamma$  (à partir de  $H_2PtCl_6$ ) contenant 1% en poids de platine. Nous utiliserons l'appellation Pt-A pour désigner ce composé dans le reste du document.
- un rhodium supporté sur alumine- $\gamma$  (Rh-A) préparé à partir d'une solution de nitrate de rhodium en quantité nécessaire à l'obtention d'une teneur finale de 1% en poids de rhodium.

La seconde série, préparée à l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.), a été utilisée antérieurement au laboratoire par Lecomte et Coll. pour mener à bien une étude cinétique de réduction du monoxyde d'azote (NO) par le monoxyde de carbone (CO). La préparation de ces catalyseurs est détaillée dans la thèse de J.J. Lecomte<sup>[1]</sup>. Nous avons utilisé deux catalyseurs monométalliques (Platine-1% et rhodium-0,2% supportés sur une alumine- $\gamma$ ) et deux catalyseurs bimétalliques à 1% en poids de platine et 0,2% de rhodium, l'un supporté sur alumine et l'autre sur cérine-alumine). Nous utiliserons pour ces catalyseurs les appellations Pt-B, Rh-B, Pt-Rh-B et Pt-Rh-Ce-B.

Les trois catalyseurs présentés ci-dessous ont été utilisés au laboratoire dans le cadre d'une étude de la réduction du monoxyde d'azote par l'ammoniac. Leur préparation fait l'objet d'une description détaillée dans le mémoire de thèse de J.F. Lamonier<sup>[2]</sup>.



## I.2. ZÉOLITHE (Y) ÉCHANGÉE PAR DES IONS CUIVRIQUES

Ce catalyseur fourni par la société *La Grande Paroisse* (groupe *Atochem*) a été préparé par échange ionique et contient 5% en poids de cuivre.

## I.3. CARBURE DE TUNGSTÈNE

Le carbure de tungstène a été préparé au laboratoire par réduction-carburation d'un oxyde de tungstène  $WO_3$  sous un mélange à 20% de méthane dans l'hydrogène.

## I.4. PENTOXYDE DE VANADIUM SUPPORTÉ SUR ALUMINE

Ce catalyseur  $V_2O_5/Al_2O_3$  nous a été fourni par le groupe *Rhone-Poulenc* il contient 10% en poids de vanadium et est utilisé dans l'industrie sous l'appellation DN110.

# II. TESTS CATALYTIQUES

## II.1. INTRODUCTION

Les tests catalytiques présentés dans ce mémoire ont été effectués sur deux montages différents que nous allons décrire dans ce chapitre. Le premier de ces deux montages (A) a été utilisé pour les tests catalytiques de réduction de NO et de décomposition de  $N_2O$ . Le second montage (B) a été utilisé pour les tests de réduction de  $N_2O$  par CO en programmation de température ainsi que pour l'étude cinétique de cette dernière réaction.

## II.2. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MONTAGE A

### A) Introduction

Ce montage essentiellement constitué en verre (C.F. Figure 1) se compose d'une rampe à gaz reliée au réacteur permettant l'introduction et le mélange des différents composés gazeux, d'une rampe à vide reliée à la rampe à gaz et au réacteur, permettant ainsi l'obtention d'un vide primaire sur la totalité du montage.

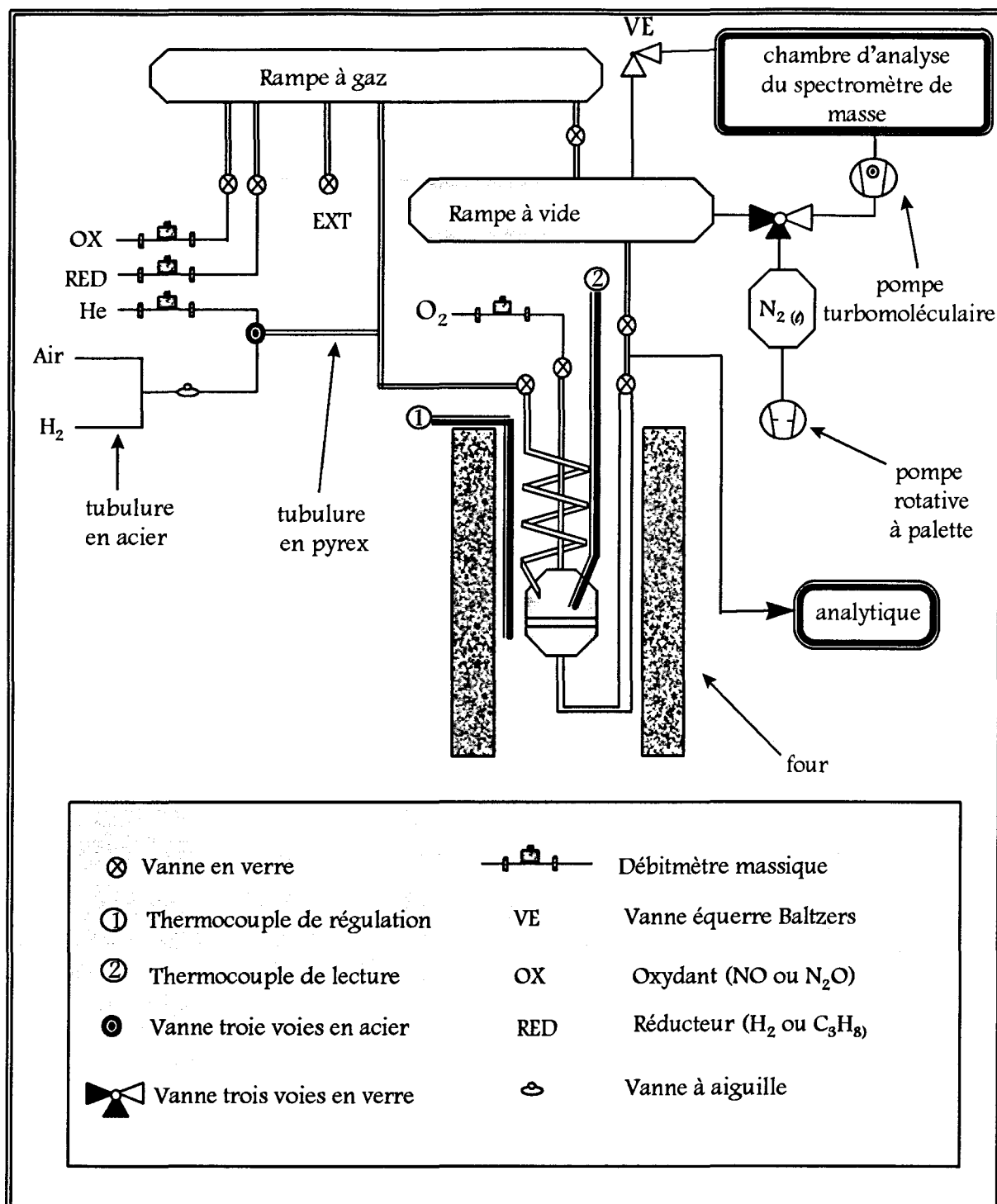


Figure 1: Montage expérimental A

## B) Introduction des gaz

Les différents gaz utilisés sont fournis par la société *Air Liquide*. Ils sont conditionnés sous haute pression dans des bouteilles de type "B50". La pression en sortie de bouteille est fixée à 3 bars à l'aide de manomètres détenteurs *Air Liquide* ou *AGA*. Les débits de gaz sont ensuite réglés par des débitmètres massiques dont

les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 1. Ces débitmètres sont protégés en amont par un filtre et en aval par un clapet anti-retour, tous deux fournis par la société *Swagelok*.

	<i>Pureté</i>	<i>pourcentage et précision</i>	<i>Type de débitmètre</i>	<i>Gamme de mesure</i>
NO/He	99,995 %	4,99 % $\pm$ 2%	ASM qualiflow AFC260	0-100 cc/mn
N <sub>2</sub> O/He	99,995 %	5,06 % $\pm$ 2%	ASM qualiflow AFC260	0-100 cc/mn
H <sub>2</sub> /He	99,995 %	2,85 % $\pm$ 2%	ASM qualiflow AFC260	0-500 cc/mn
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /He	99,995 %	3,04% $\pm$ 2%	ASM qualiflow AFC260	0-500 cc/mn
He	qualité U	/	ASM qualiflow AFC260	0-500 cc/mn
H <sub>2</sub>	qualité U	/	vanne BROOKS à aiguille	/
Air	qualité I	/	vanne BROOKS à aiguille	/
O <sub>2</sub>	(99,995 %)	/	BROOKS 5850 TR	0-10 cc/mn

*Tableau 1 Composés gazeux utilisés, pureté et mise en œuvre.*

Les traces d'eau et d'oxygène contenues dans l'hydrogène servant au prétraitement des catalyseurs sont éliminées par l'intermédiaire d'un piège "Oxytrap" de la société *Alltech* (pour l'oxygène) ainsi que par deux pièges de type "gaz-clean" de la société *Chrompack* (pour l'eau et l'oxygène résiduel). La voie hélium est également purifiée en eau par un piège de type "gaz-clean".

### C) Rampe à vide

Le pompage sur la rampe à vide se fait par une pompe à palette "EDM6" *Edwards* qui permet l'obtention d'un vide primaire ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mbar). Cette même pompe est également utilisée en pompage primaire pour la chambre d'analyse par spectrométrie de masse (cf. Figure 1 et Figure 4). Une vanne trois voies en verre autorise l'une ou l'autre des utilisations possibles de la pompe rotative à palette. Un piège à azote liquide situé entre la rampe à vide et la pompe primaire permet d'éviter la pollution du montage par des vapeurs d'huile. Notons toutefois que le pompage primaire sur le montage ne doit pas excéder quelques minutes. En effet, une utilisation prolongée sur la rampe à vide imposerait de laisser fonctionner en statique la pompe turbo moléculaire (utilisée en pompage secondaire sur la chambre

d'analyse) et risquerait ainsi de détériorer cette dernière. Il est également possible d'effectuer un pompage secondaire sur le montage à partir de la chambre d'analyse du spectromètre de masse, celle-ci étant séparée de la rampe à vide par une vanne équerre en acier inoxydable *Balzers*.

#### D) Réacteur

Le réacteur utilisé est un réacteur dynamique à lit fixe en Pyrex muni de trois vannes permettant de l'isoler du reste du montage.

Par la voie d'introduction des gaz, un serpentin permet de préchauffer et d'obtenir une bonne homogénéité du mélange gazeux. Ce mélange arrive au dessus d'un fritté en verre de porosité 1 supportant le catalyseur.

L'oxygène est introduit par la voie centrale, directement au dessus du catalyseur. Un thermocouple de type K (chromel-alumel) placé dans un puits thermométrique aménagé à proximité du fritté permet la mesure de la température au cours de la réaction.

Une troisième voie disposée en dessous du fritté permet le transport du mélange gazeux, après réaction, vers les différents appareils d'analyse.

Le réacteur est disposé à l'intérieur d'un four dont la température est régulée au moyen d'un régulateur numérique "minicor", *Coreci* autorisant une montée linéaire et des paliers de température. Ce régulateur fonctionne par comparaison entre la température de consigne et la température indiquée par un thermocouple de type K dont le point de soudure est placé à hauteur du fritté sur la paroi interne du four.

### II.3. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MONTAGE B

#### A) Introduction

Ce dispositif expérimental (cf. Figure 6) est composé essentiellement d'acier, à l'exception du réacteur en verre. Il permet de réaliser simultanément le prétraitement du catalyseur ainsi que la préparation et l'analyse du mélange réactionnel. Il autorise également la vérification du débit de gaz sur chaque ligne de manière indépendante à l'aide de deux débitmètres à films de savon, l'un conçu pour les faibles débits (réactifs), l'autre conçu pour les forts débits (gaz diluant).

## B) Introduction des gaz

Les gaz utilisés et leur mise en œuvre sont conformes à la description faite pour le montage A. Les différents gaz utilisés, leur teneur et leur type de débitmètre massique sont reportés dans le Tableau 2.

	<i>Pureté</i>	<i>pourcentage</i> <i>et précision</i>	<i>Type de</i> <i>débitmètre</i>	<i>Gamme de mesure</i>
He	qualité U	-	Brooks 5850 TR	0-500 cc/mn
H <sub>2</sub>	qualité U	-	vanne Brooks à aiguille	-
N <sub>2</sub> O/He	99,995	4,99 % ± 2%	ASM qualiflow AFC260	0-100 cc/mn
CO/He	99,995	4,99 ± 2%	Brooks 5850TR	0-100 cc/mn

*Tableau 2 : composés gazeux utilisés, pureté et mise en œuvre*

Chacune des lignes de gaz est reliée au montage par une vanne trois voies, ce qui permet d'envoyer chaque gaz :

- soit directement dans le mélangeur situé en amont du réacteur.
- soit dans un débitmètre à film de savon.

Le débitmètre est relié soit au mélangeur, soit à l'extérieur. Ce dispositif permet de vérifier ou d'ajuster un débit de gaz sans avoir à isoler le réacteur, évitant ainsi une phase de mise en régime du catalyseur. Un piège à eau disposé en sortie des débitmètres à film de savon évite l'entraînement d'eau vers le catalyseur.

En sortie du mélangeur, un robinet trois voies permet d'envoyer le mélange réactionnel au choix vers le chromatographe ou vers le réacteur.

## C) Réacteur

Le réacteur utilisé est en Pyrex. Un thermocouple de type K plonge à l'intérieur de celui-ci, son point de soudure est ainsi disposé 1mm au dessus du fritté de porosité 1 (directement à l'intérieur du lit catalytique), ce qui permet de repérer avec une précision satisfaisante la température du catalyseur. Ce dispositif est équipé

d'une recirculation qui permet de recycler les effluents gazeux en tête de réacteur. L'utilisation d'une pompe à recirculation "Métal-Bellow" avec un débit de 30 l/mn permet d'améliorer les transports de matière et de chaleur. Dans ces conditions d'utilisation, le réacteur travaille en régime différentiel. La régulation de la température du réacteur est assurée par un dispositif similaire à celui décrit pour le montage A.

## II.4. ANALYTIQUE DU MONTAGE A

### A) Chromatographie en phase gaz

Pour ce montage, nous disposons d'un chromatographe *Shimadzu* de type "GC14A" équipé d'un détecteur catharométrique. Une vanne d'échantillonnage *Valco* à 6 voies est actionnée par un vérin électrique commandé par un ordinateur intégateur *Shimadzu* "CR4A". Le volume de la boucle est de 5 cm<sup>3</sup> et celle-ci est balayée en permanence par le mélange réactionnel.

#### a) Analyse des produits

Pour l'analyse du mélange réactionnel, nous avons utilisé une colonne de type "CTR1" (cf. Figure 2) fabriquée par la société *Alltech*. Cette colonne est basée sur la complémentarité de deux colonnes concentriques de nature différente. La colonne externe d'un diamètre de un quart de pouce est remplie de tamis moléculaire 5Å, elle permet la séparation de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO et H<sub>2</sub> mais elle retient N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. La colonne interne, d'un diamètre d'un huitième de pouce contient du Porapak Q et permet de séparer CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Les autres composés non retenus sont élués simultanément en tout début d'analyse sous la forme d'un pic composite (air, CO, NO, H<sub>2</sub>). Nous avons reporté sur la Figure 3 un exemple de chromatogramme et dans le Tableau 3 les conditions d'analyses.

Température du four	30°C
Température du détecteur	110°C
Flux vecteur	35 cc/mn
Flux référence	35 cc/mn

Tableau 3: Conditions d'analyses pour le montage A

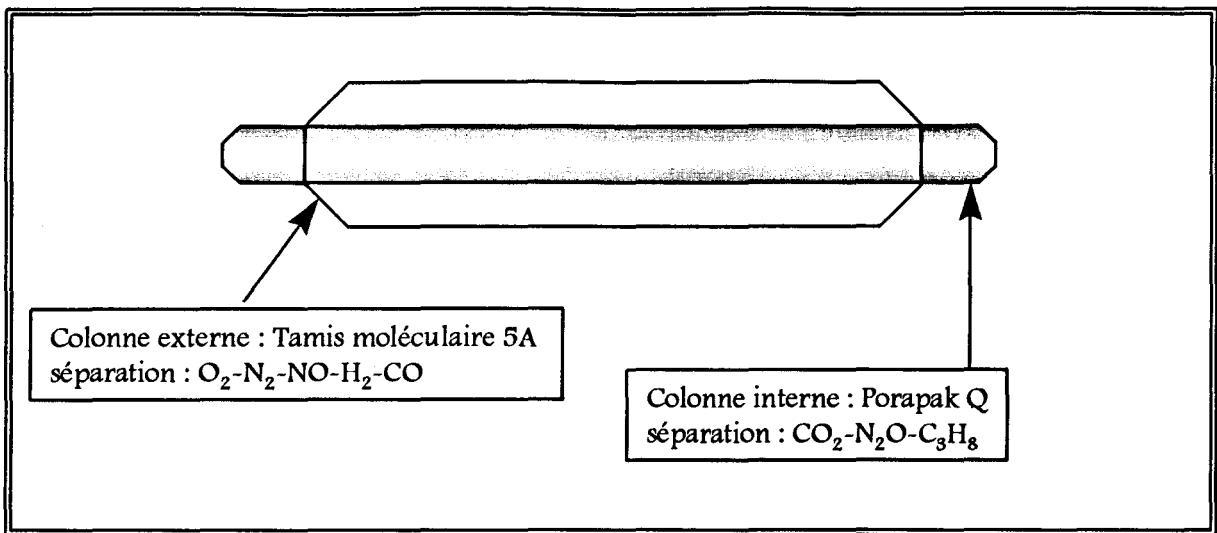


Figure 2 : Colonne CTR1

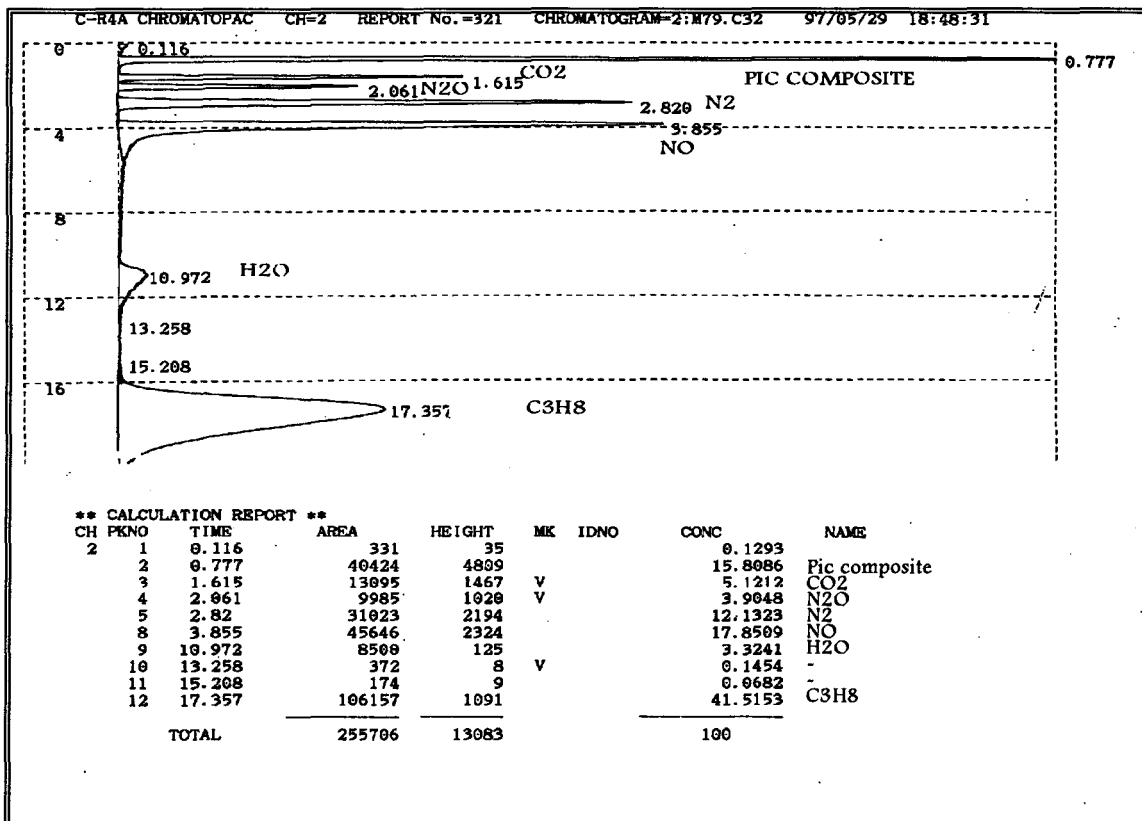


Figure 3: Exemple de chromatogramme

## b) Etalonnages

Afin de quantifier les résultats obtenus, il est nécessaire de relier la surface du pic chromatographique d'un composé avec la pression partielle de ce composé dans le mélange à analyser.

Ainsi, pour un composé  $i$ , on a la relation :  $S_i = K_i P_i$

où  $S_i$  représente la surface du pic chromatographique du composé  $i$ ,  $P_i$  sa pression partielle et  $K_i$  le facteur de réponse spécifique du détecteur pour ce composé  $i$ . Afin de ne pas être tributaire de la variation possible de ce facteur de réponse avec l'usure du détecteur, nous avons choisi de travailler avec les facteurs de réponse molaire relatifs au benzène ( $R_i$ ) que nous avons mesurés pour tous les composés étudiés. Pour ce faire, nous sommes partis de la valeur du facteur de réponse molaire relatif au benzène du monoxyde de carbone ( $R_{CO}$ ) donnée par Rosie <sup>[3]</sup> qui est  $R_{CO} = 42$  et nous avons déterminé expérimentalement les facteurs de correction spécifique relatifs à CO ( $f_{i/CO}$ ) donnés par la relation :

$$f_{i/CO} = K_i/K_{CO}$$

Les facteurs de réponse molaire relatifs au benzène ont ensuite été calculés comme suit :

$$R_i = R_{CO} \times f_{i/CO} = 42 \times f_{i/CO}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 4.

	<i>NO</i>	<i>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i>	<i>CO</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub>O</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>
$R_i$	30	60.2	42	42	44	38	31	1,05	35
$R_i^{[4]}$	35	-	42	45	47	38,6	-	-	38
$R_i^{[5,6,7]}$	-	64,5	42	48	-	42	40	-	40

*Tableau 4 Facteurs de réponse molaire relatifs au benzène, comparaison avec la littérature*

Il découle de ces résultats que la concentration d'un produit sera proportionnelle à  $S_i/R_i$ .

### *c) Coefficient de répartition des gaz entre les deux colonnes*

Le flux entrant dans le chromatographe se sépare entre les deux colonnes concentriques de manière non uniforme. Pour une étude quantitative, il est donc nécessaire de ramener les résultats à une seule et même colonne. Nous avons choisi de prendre comme référence la colonne sur laquelle sont élués les produits présents en majorité (le tamis moléculaire 5A). Les surfaces des produits séparés sur la colonne Q sont multipliées par le coefficient de répartition des gaz entre les deux colonnes défini comme suit :



$$K = (\text{flux } 5A / \text{flux } Q)$$

soit  $K = (\text{Somme des surfaces des pics } 5A / \text{Surface du pic composite } (Q))$

Ce système chromatographique peut s'avérer insuffisant pour analyser l'ammoniac et l'eau produits au cours de la réaction  $\text{NO} + \text{H}_2$ . C'est pourquoi la spectrométrie de masse a été utilisée en complément de l'analyse chromatographique.

## B) Spectrométrie de masse

Nous disposons d'un appareil de type "QMG064" de la société *Balzers*. Il s'agit d'un quadripôle permettant l'analyse de la pression partielle de composés gazeux allant jusqu'au rapport masse sur charge ( $m/e$ ) égal à 64. Ce quadripôle est disposé dans une chambre d'analyse (cf. Figure 4) à l'intérieur de laquelle règne une pression de  $10^{-7}$  mbar. Ce vide est obtenu par l'action conjointe d'une pompe turbomoléculaire "TPU060" *Balzers*) et d'une pompe rotative à palette "EDM6" *Edwards*. Les gaz à analyser sont introduits dans la chambre par un système d'admission à deux étages "GES010" *Balzers*. Les résultats obtenus sont ensuite transmis à un ordinateur par une interface de type RS232C. Le logiciel "Quadstar" de *Balzers* permet la saisie et le traitement des données expérimentales.

### a) Système d'admission des gaz

Ce système d'admission permet d'amener un mélange gazeux de la pression atmosphérique vers un système d'analyse sous vide élevé sans modification de composition. Le mélange arrive en sortie de réacteur à pression atmosphérique, un capillaire de 0.15 mm de diamètre et d'un mètre de longueur permet le prélèvement en continu d'une partie du mélange à analyser (1 à 4  $\text{cm}^3/\text{mn}$ ). L'échantillon ainsi extrait est introduit dans la vanne d'admission à l'intérieur de laquelle règne un vide primaire de 0.7 mbar. Ce vide est obtenu par l'action d'une pompe à palette "Duo 1.5A" *Balzers* qui évacue vers l'extérieur la plus grande partie du mélange. Un petit diaphragme disposé entre cette vanne et la chambre d'analyse dans laquelle règne un vide élevé permet de laisser passer un faisceau moléculaire homogène (cf Figure 4). La quantité de gaz introduit dans la chambre sera fonction de la porosité du diaphragme utilisé. Notons que le capillaire et le corps de vanne d'admission sont

chauffés en permanence à 200°C afin de limiter au maximum les phénomènes de condensation.

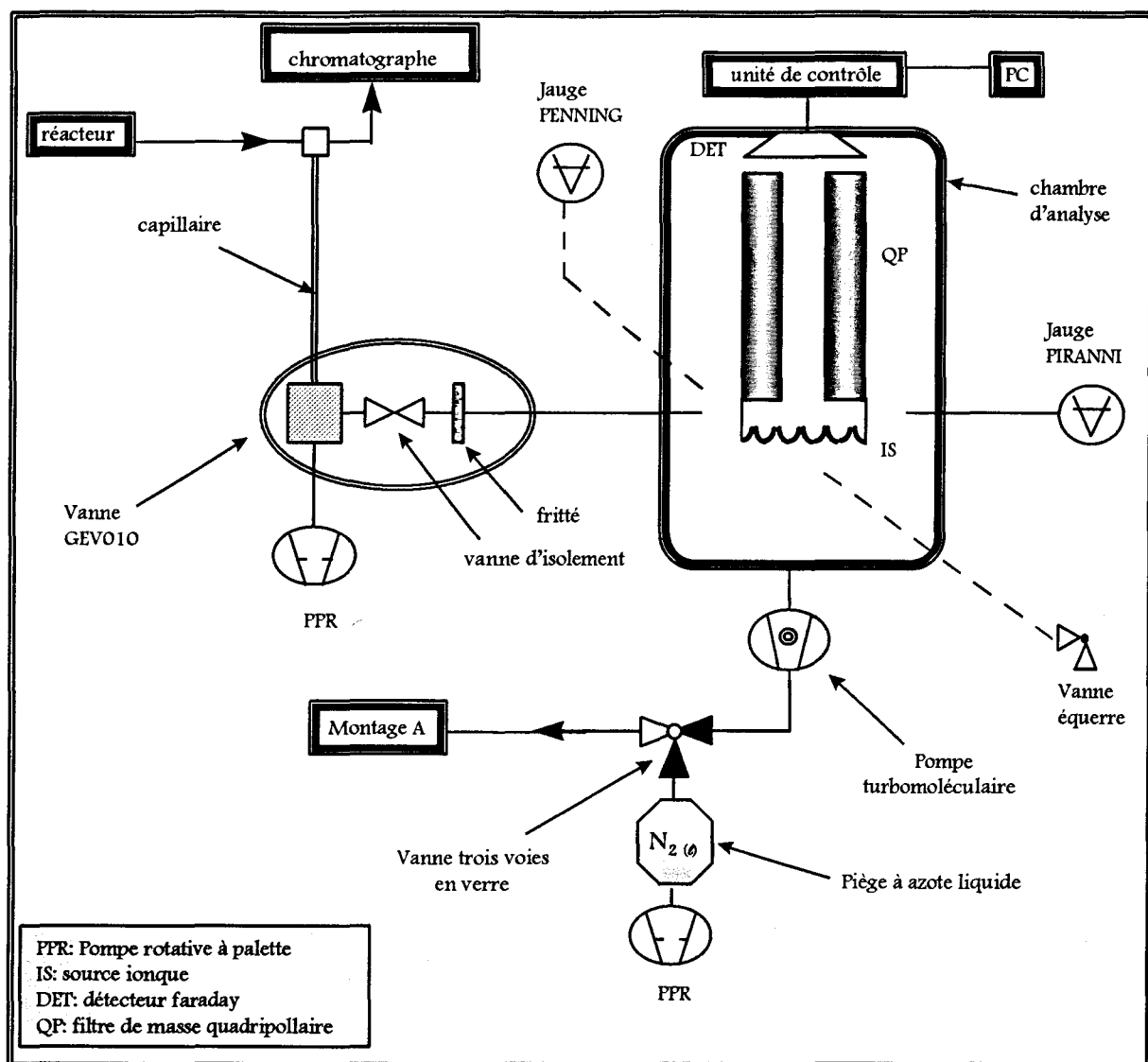


Figure 4: Le spectromètre de masse, la chambre d'analyse et le système d'admission

### b) Chambre d'analyse du spectromètre de masse

Cette chambre d'analyse a été conçue et réalisée au laboratoire par M. Clément, Ingénieur d'étude au CNRS. Elle adopte une forme cylindrique disposée verticalement (cf. Figure 4). L'orifice inférieur de ce cylindre est relié à la pompe turbomoléculaire, alors que l'orifice supérieur est relié au quadripôle.

Quatre orifices supplémentaires ont été réalisés dans le but de relier la chambre:

➤ à la vanne d'introduction des gaz.

- à une jauge "Pirani" *Alcatel* qui permet de contrôler la pression avant la mise en route de la pompe turbomoléculaire.
- à la jauge "Penning" *Edwards* qui permet de mesurer la pression totale. Le raccord coudé permet d'éviter une perturbation des champs du quadripôle par la tête de cette jauge. Cette dernière permet notamment de vérifier que le vide atteint à l'intérieur de la chambre est suffisant pour que l'on puisse mettre l'analyseur en service (environ  $10^{-5}$  mbar).
- à une vanne à soufflet en équerre reliant la chambre d'analyse à la rampe à vide.

### c) *Analyseur QMG064*

Cet analyseur comprend une électrode au rhénium qui, lorsqu'elle est parcourue par un courant, émet un certain nombre d'électrons. Ceux-ci sont immédiatement focalisés par une électrode de Wehlnet, et pénètrent alors dans l'espace d'ionisation situé face à la vanne d'introduction. Le bombardement des molécules gazeuses par ces électrons provoque leur ionisation. Les ions ainsi formés sont ensuite filtrés par le système de barres quadripolaire. Ce système (cf Figure 5) est composé de quatre barres cylindriques parallèles disposées en carré. Les barres diamétralement opposées sont reliées entre elles. Entre chaque couple de barres est appliquée une tension alternative de haute fréquence complétée par une tension continue proportionnelle. La fréquence de la tension alternative est fixe, mais son amplitude est variable. Ce dispositif permet de filtrer les ions fragments suivant leur rapport  $m/e$  en éjectant hors du filtre ceux qui ne remplissent pas les conditions de transmission. Les ions qui traversent le filtre viennent percuter le collecteur de Faraday. Le courant ionique qui en résulte est transformé en signal proportionnel par un convertisseur courant tension.

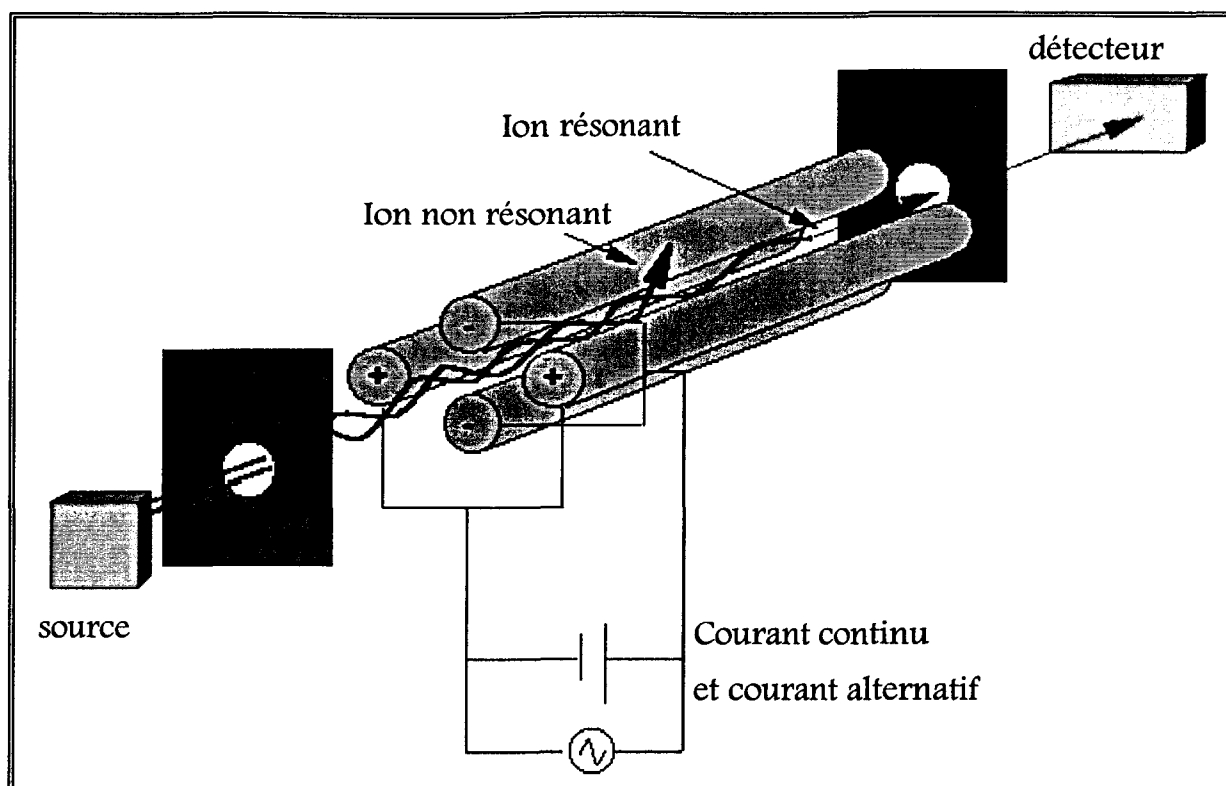



Figure 5 : Filtre de masse quadripolaire

d) *Saisie et traitement des données*

 *Sélection des paramètres*

La qualité des mesures expérimentales dépend du facteur de résolution de l'appareil et de la complexité du spectre de masse obtenu. Celle-ci est liée au degré de fragmentation des molécules analysées. Une étude préalable a consisté à repérer et quantifier les signaux issus de la fragmentation de chacune des molécules étudiées. Les valeurs  $m/e$  et les abondances relatives des principaux ions fragments caractéristiques de ces différentes molécules sont reportées dans le Tableau 5.

L'examen des données rassemblées dans ce tableau montre la difficulté de l'étude de mélanges complexes dans la mesure où le signal obtenu pour une valeur de  $m/e$  peut résulter de la contribution de fragments issus de plusieurs molécules. Dans ces conditions, il s'agit de choisir correctement les pics qui vont être étudiés au cours des réactions ( $\text{NO} + \text{H}_2$ ) et ( $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_8$ ) en connaissant les produits susceptibles de se former au cours de ces deux réactions. Le logiciel "Quadstar" permet la sélection des valeurs  $m/e$  appropriées, ainsi que l'acquisition des données expérimentales. Le cycle d'enregistrement est de deux minutes. L'ensemble des

données est collecté dans un fichier "ASCII" puis converti en fichier "EXCEL" afin d'être exploité.

<i>m/e</i>	<i>NO</i>	<i>N<sub>2</sub>O</i>	<i>NO<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>Ar</i>	<i>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i>	<i>CO</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>
12									6,3	9,7
13										
14	7	8	9,6	6	2			1,5	0,8	
15	2,4				7			3,8		
16	*	4	22,3		80	2			2,8	16
17					100	27				
18						100				
19										
20							23			
21										
22										2,1
26								8,5		
27								39,2		
28		16		100				60	100	13
29								100	1,2	
30	100	33	100					2,3		
37								3		
38								5,4		
39								14,6		
40							100			
41								10,8		
42								4,6		
43								18,5		
44		100						17,7		100
45										1,2
46			37							

Tableau 5: Courants ioniques relatifs issus de la fragmentation des réactifs et des produits formés

\* contribution mesurée très faible (de l'ordre du rapport signal/bruit)

Précisons que certaines valeurs reportées dans ce tableau ne correspondent pas à la contribution d'ions fragmentaires mais à la contribution d'éléments possédant plusieurs charges. Ainsi la contribution à la masse 20 pour l'argon est imputable à Ar<sup>++</sup>.

### Traitement des données spectrales

L'intensité totale  $I_\alpha$  du signal d'une molécule  $\alpha$  est égale à la somme des intensités  $i_\alpha$  des signaux de chacun de ses fragments ioniques:

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

avec  $n$  la somme des fragments ioniques de ce gaz.

Si on considère  $i_{\alpha,M}$ , l'intensité associée au fragment ionique majoritaire on peut poser :

$$I_\alpha = \left( \sum_{\beta=1}^n \frac{i_{\alpha,\beta}}{i_{\alpha,M}} \right) i_{\alpha,M}$$

L'énergie des électrons émis par la cathode est constante, par conséquent la fragmentation d'un composé est reproductible. On peut donc poser  $K_\alpha = \sum_{\beta=1}^n \frac{i_{\alpha,\beta}}{i_{\alpha,M}}$ .

$K_\alpha$  représente la somme des intensités relatives des ions fragments détectés au cours de l'analyse d'un composé  $\alpha$  (les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau 6).

$I_\alpha$  peut donc être calculé directement à partir de l'intensité du pic majoritaire  $i_{\alpha,M}$  suivant la relation  $I_\alpha = K_\alpha i_{\alpha,M}$ .

Dans les conditions d'analyse, les pressions partielles résiduelles d'eau ou d'autres composés ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) sont prises en compte. Pour illustration, dans le cas de la présence conjointe de propane et d'azote dans un mélange, la contribution de la pression résiduelle en azote et la contribution du propane au pic majoritaire de l'azote peuvent facilement être soustraites en accord avec la relation suivante:

$$i_{N_2,M}^{corrigée} = (i_{N_2,28} - i_{N_2,28res} - 0,6i_{C_3H_8,29})$$

$$\text{d'où } I_{N_2} = 1,06 \times (i_{N_2,28} - i_{N_2,28res} - 0,6i_{C_3H_8,29})$$

#### e) Etalonnages

Le but de cette étude préliminaire est d'établir une relation de proportionnalité entre l'intensité totale  $I_\alpha$  du courant ionique pour le composé  $\alpha$  et sa pression partielle  $P_\alpha$  dans la chambre d'analyse:  $I_\alpha = C_\alpha \times P_\alpha$

L'intensité du signal délivré par le spectromètre de masse peut être perturbée par la variation de la pression totale régnant dans la chambre d'analyse au cours d'une expérience. Il importe donc d'étalonner le spectromètre par rapport à un composé gazeux de référence: l'argon. Son ionisation produit deux ions aux valeurs  $m/2e=20$  et  $m/e=40$ . Aucune interférence intervient entre ces ions et ceux présents au cours de l'analyse des réactifs ou produits de réactions étudiés (cf. Tableau 5). La relation suivante doit être considérée:

$$\frac{P_{\alpha}}{P_{Ar}} = \frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}} \frac{I_{\alpha}}{I_{Ar}}$$

avec  $P_{\alpha}$  la pression partielle du composé  $\alpha$  et  $P_{Ar}$  celle de l'argon

Grâce au système d'introduction à deux étages, le rapport des pressions partielles  $\frac{P_{\alpha}}{P_{Ar}}$  dans la chambre d'analyse est identique au rapport des concentrations de ces produits en sorties de réacteur.

$\frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}}$  représente le facteur de calibration relatif à l'argon du composé  $\alpha$ . Les valeurs déterminées à partir de la construction des graphes  $\frac{P_{\alpha}}{P_{Ar}} = f\left(\frac{I_{\alpha}}{I_{Ar}}\right)$  sont reportées dans le Tableau 6. Leur comparaison avec des valeurs issues d'autres travaux montre un bon accord. Dans ces conditions, pour un composé  $\alpha$  donné, sa concentration est proportionnelle à  $\frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}} K_{\alpha} i_{\alpha,1}$ .

	NO	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$k_{\alpha}$	1,09	1,62	1,06	1,89	1,18	1,23	2,93	1,11	1,42
$C_{Ar}/C_{\alpha}$	1,3	1,53	1,25	2	1,65	1	0,4		
$C_{Ar}/C_{\alpha}$ <sup>[8]</sup>	1,28	1,74	1,37	2,12		1			
$C_{Ar}/C_{\alpha}$ <sup>[9]</sup>	1,2	1,8	1,42	1,97	1,8	1			
$C_{Ar}/C_{\alpha}$ <sup>[10]</sup>	1,3		1			1			

Tableau 6: Somme des contributions ioniques et facteurs de calibration relatifs à l'argon comparaison avec des valeurs de la littérature.

$K_{\alpha}$  = somme des contributions ioniques

$C_{Ar}/C_{\alpha}$  = facteur de calibration relatif à l'argon

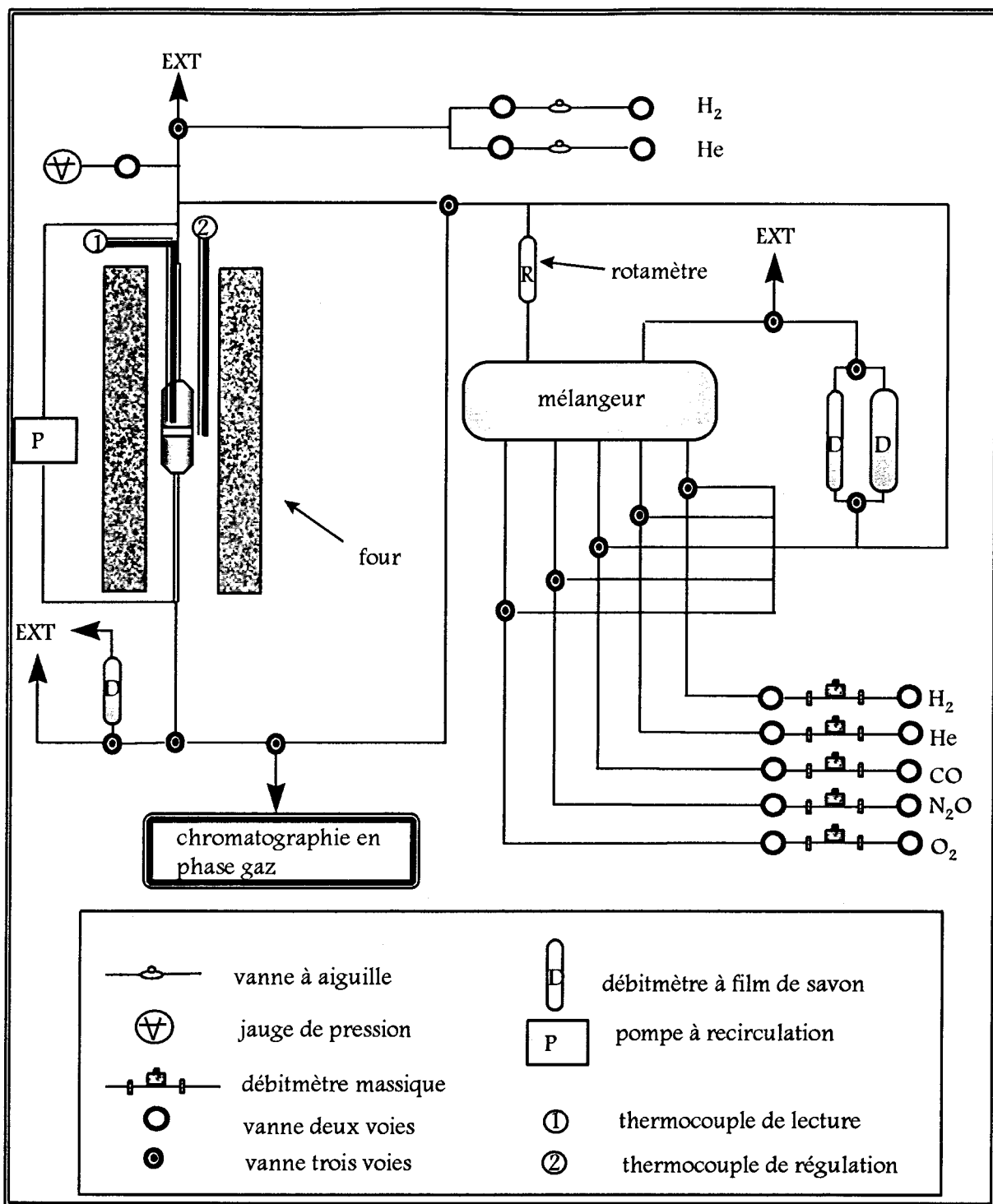


Figure 6: montage expérimental B

## II.5. ANALYTIQUE DU MONTAGE B

Pour ce montage, (C.F. Figure 6) nous disposons d'un chromatographe *Hewlett-Packard* de type "5890 II" équipé d'un détecteur catharométrique et d'un intégrateur "3390A". Une vanne *valco* à 6 voies, actionnée par un vérin pneumatique permet d'injecter périodiquement le contenu d'une boucle



d'échantillonnage de 5 cm<sup>3</sup>. Cette boucle est balayée en permanence par le mélange issu soit du réacteur (après réaction) soit du mélangeur (avant réaction). La colonne utilisée est la même que celle décrite précédemment pour le montage A. Nous avons reporté dans le Tableau 7 les conditions d'analyse.

Température du four	30 °C
Température du détecteur	110 °C
Débit du flux vecteur	45 cc/mn
Débit du flux d'analyse	68 cc/mn

Tableau 7 Conditions d'analyses pour le montage B

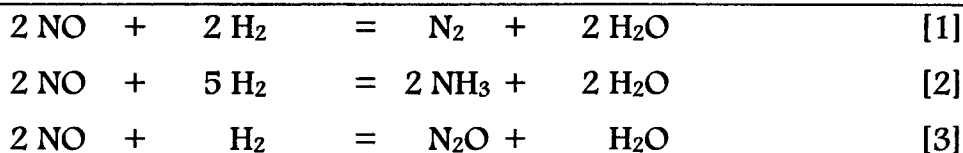
## II.6. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

Nous venons de voir que chacune des deux techniques permet d'obtenir des résultats proportionnels à la concentration d'un composé, mais ces coefficients de proportionnalité sont différents, il faudra avant toute exploitation normaliser les résultats obtenus. Pour ce faire on prend pour référence un composé détecté facilement par les deux techniques et on exprime la concentration de tous les autres composés par rapport à celui-ci par une simple règle de trois.

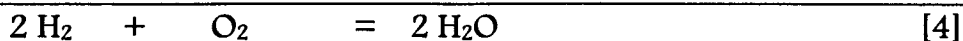
### A) Stoechiométrie des réactions

#### a) Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène

La réduction catalytique de NO par H<sub>2</sub> peut produire<sup>[11,12,13]</sup> indifféremment N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O suivant les réactions [1] à [3].

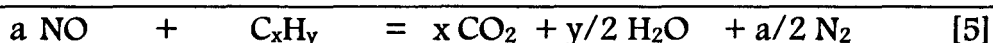


En présence d'oxygène une réaction supplémentaire peut intervenir<sup>[14]</sup> :



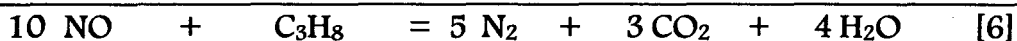
## b) Réduction du monoxyde d'azote par le propane

L'oxydation complète d'un hydrocarbure quelconque  $C_xH_y$  par NO peut être décrite par une équation donnée par Shelef<sup>[15]</sup>.

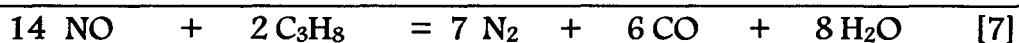


avec  $a = 2x + y/2$

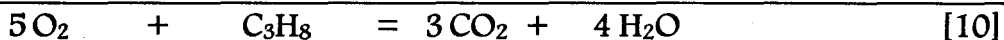
Dans le cas du propane l'équation [6] doit être considérée:



La transformation de NO par  $C_3H_8$  sur nos catalyseurs montre que CO et  $N_2O$  sont également produits, leur formation peut être expliquée par les réactions [7] à [9]:

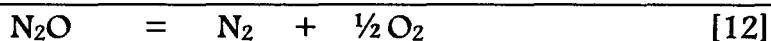


En présence d'oxygène, l'oxydation du propane peut également intervenir selon les réactions [10] et [11]:

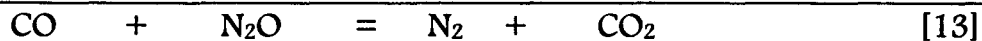


Notons également que la littérature fait quelquefois état de l'oxydation de NO en  $NO_2$  sur les parois du réacteur. Cette réaction est ici évitée par la conception du réacteur (C.F. figure1)

## c) Décomposition du protoxyde d'azote



## d) Réduction du protoxyde d'azote par le monoxyde de carbone



En présence d'oxygène une réaction supplémentaire peut également se produire:



### B) Ecriture des taux de conversion globaux

Pour les réaction considérées dans ce mémoire, le taux de conversion global à un temps  $t$  d'un réactif  $i$  en produits  $j$  peut se calculer de trois manières différentes :

$$TC_{1,i(t)} = 1 - \frac{[i]_t}{[i]_0}$$

$$TC_{2,i(t)} = \frac{\sum \nu_j [j]_t}{[i]_0}$$

$$TC_{3,i(t)} = \frac{\sum \nu_j [j]_t}{[i]_t + \sum \nu_j [j]_t}$$

avec  $[i]_t$  = concentration du réactif  $i$  à un temps  $t$  ( $i = \text{NO}, \text{H}_2, \text{C}_3\text{H}_8$ )

$[i]_0$  = concentration du réactif  $i$  à  $t = 0$

$[j]_t$  = concentration du produit  $j$  à un temps  $t$  ( $j = \text{NH}_3, \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2$ )

$\nu_j$  = coefficient stoechiométrique pour le produit  $j$

Les taux de conversion ont été calculés par la troisième méthode chaque fois que cela était possible.

### C) Ecriture des taux de conversion en fonction de la stoechiométrie des réactions

#### a) Réduction du monoxyde d'azote par le dihydrogène

D'après les réactions [1] à [3] le taux de conversion global de NO peut s'exprimer par la relation :

$$TC_{3,NO} = \frac{2[N_2] + [NH_3] + 2[N_2O]}{[NO] + (2[N_2] + [NH_3] + 2[N_2O])}$$

Pour la conversion de  $\text{H}_2$ , la quantité d'eau formée au cours de la réaction est difficile à estimer. Dans ces conditions il est préférable de calculer le taux de conversion global de l'hydrogène par rapport aux concentrations des produits azotés et de la concentration initiale en  $\text{H}_2$ .

$$TC_{2,H_2} = \frac{2[N_2] + 5/2[NH_3] + [N_2O]}{[H_2]_0}$$

Si on travaille dans les conditions stoechiométriques, on peut poser :  $[H_2]_0 = [NO]_0$

Le taux de conversion de  $H_2$  s'exprime alors par la relation :

$$TC_{3,H_2} = \frac{2[N_2] + 5/2[NH_3] + [N_2O]}{[NO] + (2[N_2] + [NH_3] + 2[N_2O])}$$

Ce taux de conversion représente la quantité d'hydrogène utile à la réduction de NO suivant les réactions [1] à [3], nous l'appellerons taux de conversion apparent.

La conversion globale peut être estimée à partir de la relation suivante:

$$TC_{1,H_2} = 1 - \frac{[H_2]}{[H_2]_0}$$

Ce taux de conversion représente la consommation totale d'hydrogène et sera utilisé notamment en présence d'oxygène lorsque la réaction [4] viens s'ajouter aux réactions de réduction de NO.

La contribution de la réaction [4], sur le taux de conversion global peut alors être calculée à partir de la relation:

$$TC_{H_2}^{(4)} = TC_{1,H_2} - TC_{3,H_2}$$

Les taux de conversion de NO en produit j ( $j=N_2, NH_3, N_2O$ ) sont exprimés par la relation :

$$TC_j = \frac{v_j[j]}{[NO] + (2[N_2] + [NH_3] + 2[N_2O])}$$

avec  $v_j = 2, 1$  et  $2$  respectivement pour  $N_2, NH_3$  et  $N_2O$ .

La sélectivité pour la formation du produit j peut être exprimée par la relation

suivante:  $Sel_j = \frac{TC_j}{\sum_{j=1}^n TC_j}$

#### b) Réduction du monoxyde d'azote par la propane

D'après les réactions [6] à [9], on peut exprimer de la même manière que précédemment les taux de conversion de NO et  $C_3H_8$  :

$$TC_{3,NO} = \frac{2[N_2] + 2[N_2O]}{[NO] + (2[N_2] + 2[N_2O])}$$

$$TC_{C_3H_8} = \frac{1/3[CO_2] + 1/3[CO]}{[C_3H_8] + (1/3[CO_2] + 1/3[CO])}$$

Il est également possible d'exprimer le taux de conversion de NO en produit j (j=N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) ainsi que la sélectivité relative à chacun de ces deux produits :

$$TC_j = \frac{2[j]}{[NO] + (2[N_2] + 2[N_2O])}$$

$$Sél_j = \frac{TC_j}{\sum_{j=1}^n TC_j}$$

Dans le cas où la réaction se fait en présence d'oxygène, il peut y avoir oxydation directe du propane par O<sub>2</sub> suivant les réactions [10] et [11]. La sélectivité du catalyseur pour la réduction de NO (Sél<sub>red</sub>), c'est-à-dire la proportion de propane oxydé par NO, peut être calculée à partir de la relation :

$$Sél_{red} = \frac{1/5[N_2] + 1/10[N_2O]}{1/3[CO_2]}$$

Cette relation est valable en absence de CO.

c) *Décomposition du protoxyde d'azote et sa réduction par le monoxyde de carbone*

Les réactions [12] et [13] nous permettent d'écrire :

$$TC_{N_2O} = \frac{[N_2]}{[N_2O] + [N_2]}$$

$$TC_{CO} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2]}$$

$$TC_{a,CO} = \frac{[N_2]}{[CO] + [CO_2]}$$

$$TC_{b,CO} = TC_{CO} - T_{a,CO}$$

T<sub>a,CO</sub> = conversion de CO par la réaction [13]

T<sub>b,CO</sub> = conversion de CO par la réaction [14]

### D) Détermination des vitesses initiales dans la réaction $\text{N}_2\text{O}-\text{CO}$

Les vitesses initiales de formation des produits de réaction  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$ , ainsi que les vitesses de disparition des réactifs  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CO}$ , sont obtenues à partir des courbes d'évolution des taux de conversion en fonction du temps pour des conditions expérimentales (température ou pression des réactifs) variables. On pratique expérimentalement par modifications successives de chaque paramètre, en maintenant les autres paramètres constants. On attend entre chaque modification l'obtention de la stabilité des conversions. La courbe représentant l'évolution d'un taux de conversion entre deux modifications successives d'un paramètre est appelée segment.

Les taux de conversion pris en compte sont extrapolés à temps  $t=0$ , la désactivation du catalyseur (cf

Figure 7) impose une correction supplémentaire sur la valeur des taux de conversion.

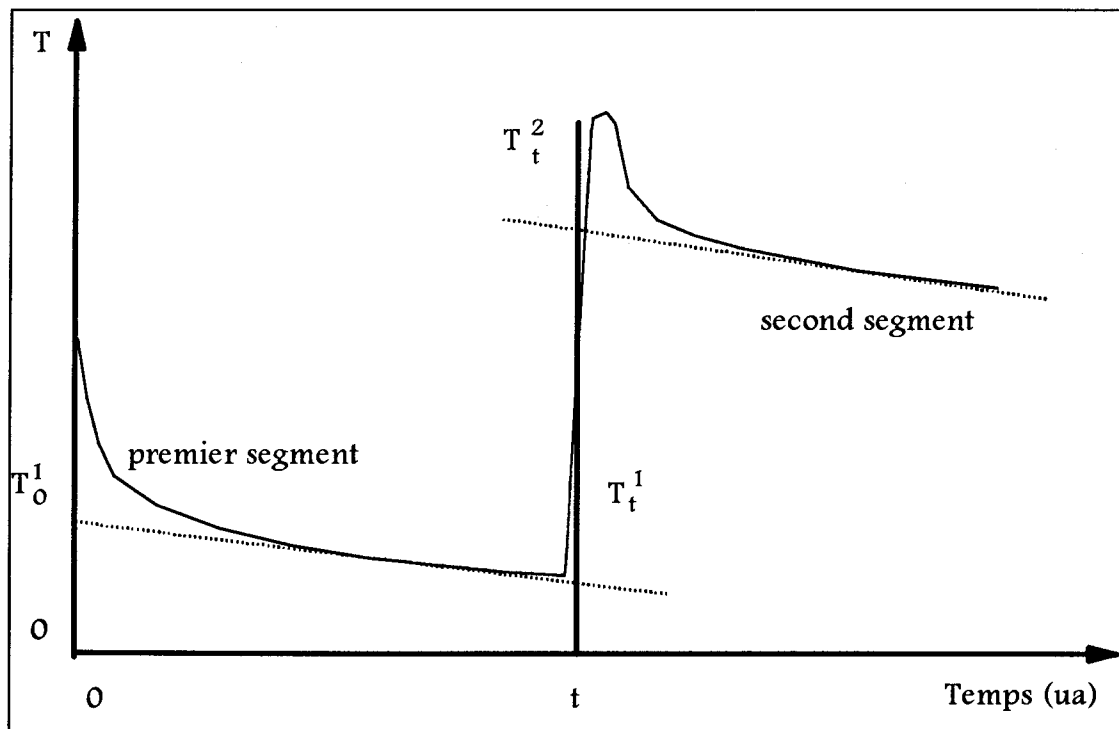


Figure 7 : Exemple de courbe d'encrassement

T : taux de conversion

Le taux de conversion corrigé est calculé de la manière 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, extrapolé à temps  $t$ .

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

Les vitesses initiales de formation des produits ou de disparition des réactifs sont ensuite calculées à l'aide de la relation suivante:

$$V_i = \frac{T_0^n \times D_i}{m} (\text{mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1})$$

$T_0^n$ : taux de conversion du  $n^{\text{ième}}$  segment extrapolé à temps nul

$D_i$ : Débit molaire du constituant  $i$  ( $\text{mol.h}^{-1}$ )

$m$ : masse de catalyseur (g)

## II.7. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

### A) Montage A

Sur ce montage ont été effectués les tests catalytiques de réduction de NO par  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  ainsi que ceux de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$ . Un échantillon de 0,7g de catalyseur est introduit dans le réacteur par la voie centrale au dessus du fritté (cf Figure 1). Le réacteur est alors isolé sous vide primaire puis purgé sous flux d'hélium à pression atmosphérique. Le catalyseur est ensuite prétraité sous hydrogène, sous air ou sous hélium à 6 l/h ( $500^\circ\text{C}$ - $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) pendant 5h. Le test catalytique est réalisé après purge sous vide ou sous hélium, il consiste à chauffer le réacteur sous flux de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$  ( $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) et à suivre l'évolution des concentrations des différents réactifs et produits de réaction en fonction de la température.

### B) Montage B

Sur ce montage nous avons effectué les tests de réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  par CO en programmation de température (de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ ) et en

isotherme à 300°C. Les conditions standards pour l'étude de cette réaction sont les suivantes :

- masse de catalyseur : 0,2g dilué dans 0,8g d'alumine
- Débit total : 10 L/h
- $P_{N_2O}$  [ $1.10^{-3}$  à  $6.10^{-3}$  atm] et  $P_{CO}$  [ $5.10^{-3}$  à  $1,4.10^{-2}$  atm]

Le catalyseur est finement broyé au mortier en agate puis mélangé à l'alumine. L'ensemble est introduit dans le réacteur qui est ensuite raccordé au reste du montage. Le montage est alors mis sous flux d'hélium jusqu'à disparition de tout pic chromatographique dû à l'air. Cette étape est nécessaire afin de vérifier l'étanchéité du raccordement entre le réacteur en verre et le reste du montage en acier. Avant réaction le catalyseur est réduit sous  $H_2$  à 500°C pendant 5h ( $1^\circ C/mn$ ). La suite du mode opératoire est conforme à la description faite dans le paragraphe précédent en ce qui concerne les études en programmation de température.

Notons toutefois que pour les études cinétiques, la charge de catalyseur peut être adaptée afin de se placer à faible conversion. On effectue trois types de test :

- à température constante en faisant varier la teneur en  $N_2O$
- à température constante en faisant varier la teneur en  $CO$
- à teneur en  $CO$  et  $N_2O$  constantes en faisant varier la température par paliers d'une dizaine de degrés.

### III. CARACTÉRISATION PHYSICOCHEMIE DES CATALYSEURS

#### III.1. AIRES SPÉCIFIQUES :

Les aires spécifiques reportées dans ce paragraphe ont été mesurées à l'aide d'un appareil "quantasorb". Cet appareil permet de mesurer la quantité de gaz inerte physisorbé par la surface d'un catalyseur. La méthode Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.)<sup>[16,17,18]</sup> utilisée dans ce cas s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz correspondant à la monocouche. La méthodologie utilisée lors de la détermination de ces aires spécifiques est la suivante:



➤ L'échantillon placé dans une cellule en verre en forme de U est préalablement dégazé à 120°C pendant trente minutes sous flux d'azote N45(99,995%).

➤ Après refroidissement à la température d'ébullition de l'azote liquide (-77K) on procède à la physisorption par un mélange gazeux contenant 30% de gaz adsorbant (azote pur) et 70% de gaz inerte (hélium pur). Le processus de désorption est également étudié lorsque l'échantillon est réchauffé à température ambiante.

La quantité d'azote adsorbé est mesuré à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique. Les aires des pics ainsi obtenus sont proportionnelles à la quantité d'azote adsorbé à la surface du solide. L'aire spécifique totale du catalyseur est évaluée en considérant qu'une molécule d'azote occupe une surface de  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ .

### III.2. CHIMISORPTION

Les mesures de chimisorption d'hydrogène ont été réalisées dans un montage volumétrique à volume constant décrit en détail dans le mémoire de thèse de J.J Lecomte<sup>[1]</sup>.

Préalablement à une détermination de l'isotherme d'adsorption l'échantillon est réduit "in situ" sous flux d'hydrogène (3L/h) à 500°C pendant 5h (2°C/min). On détermine ensuite pour différentes pressions de gaz le nombre de moles chimisorbées. L'extrapolation à zéro de l'isotherme d'adsorption permet d'estimer le nombre de moles chimisorbées pour une monocouche. En considérant que pour les métaux utilisés l'adsorption d'hydrogène est dissociative, on détermine ainsi le nombre d'atomes de métal présents en surface et par conséquent la dispersion du métal pour le catalyseur considéré.

### III.3. Rh-A :

L'analyse élémentaire de ce catalyseur a confirmé une composition à 1% en poids de rhodium.

La dispersion du rhodium à la surface du catalyseur mesurée par chimisorption d'hydrogène est de 58%.

L'analyse de la composition de surface du catalyseur a été effectuée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.). Le spectromètre utilisé (KRATOS AEI ES 200B) fonctionne en mode  $\Delta E/E = \text{constante}$  avec une radiation

excitatrice d'énergie  $h\nu = 1486,6$  eV (pour la raie Al  $K_{\alpha}$ ). Cet appareil fait l'objet de descriptions détaillées dans de nombreuses thèses présentées au laboratoire, on pourra notamment se reporter au mémoire de thèse de J.F. Lamonier<sup>[19]</sup>. Les éléments analysés sont référencés par rapport à la raie caractéristique du carbone de contamination ( $E_i$  C<sub>1s</sub> = 285 eV). Le catalyseur a fait l'objet avant analyse d'un traitement réducteur identique à celui utilisé avant chaque test catalytique, il a ensuite été remis à l'air avant introduction dans le spectromètre. Les valeurs des énergies de liaison des niveaux Al<sub>2p</sub>, O<sub>1s</sub> et Rh<sub>3d</sub> sont reportées dans le Tableau 8.

	Al <sub>2p</sub>	O <sub>1s</sub>	Rh <sub>3d5/2</sub>
E <sub>i</sub>	74,6	531,5	307,5

Tableau 8: Energies de liaison (en eV) des éléments Al, O et Rh dans le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les valeurs des énergies de liaison des niveaux 1s de l'oxygène et 2p de l'aluminium sont caractéristiques de ces éléments dans l'alumine<sup>[19]</sup>. L'énergie de liaison obtenue pour le rhodium 3d est caractéristique de cet élément à l'état métallique<sup>[20,21]</sup>.

Les compositions nominales et superficielles du catalyseur sont reportées dans le Tableau 9. La différence du rapport atomique Rh/Al entre la composition nominale et la composition en surface permet d'observer que le rhodium se trouve bien à la surface du catalyseur.

Composition	échantillon	O/Al	10 <sup>3</sup> (Rh/Al)
nominale	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> non réduit	1,76	5
superficielle	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réduit	1,60	7

Tableau 9 : comparaison des compositions nominales et superficielles du catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Notons que la technique utilisée ici donne des informations sur une épaisseur de matériau de l'ordre de 100 Angström (l'analyse n'est donc pas limitée à la monocouche en surface du catalyseur).

### III.4. AUTRES CATALYSEURS

Les autres catalyseurs utilisés dans le cadre de cette étude ont fait l'objet de caractérisations détaillées au sein de plusieurs thèses soutenues au laboratoire. Ainsi, les caractérisations des catalyseurs Pt-A, Cu/Zéolithe(y), WC sont décrites dans le mémoire de thèse de J.F. Lamonier<sup>[2]</sup>, et celles des catalyseurs Pt-B, Rh-B, Pt-Rh-B et Pt-Rh-Ce-B sont décrites dans le mémoire de thèse de J.J. Lecomte<sup>[1]</sup>. Nous ne rapporterons ici que les résultats les plus significatifs.

#### A) Pt-A

Ce catalyseur contient 1% en poids de platine, son aire spécifique est de 120 m<sup>2</sup>/g, et la dispersion du platine en surface est de 40%. Etant donné la faible teneur en platine et la superposition des raies du platine avec celles de l'alumine, le spectre de diffraction de rayons X ne fait apparaître que les raies caractéristiques de l'alumine -  $\gamma$ . L'analyse S.P.X. a permis de montrer que le platine à la surface du catalyseur se trouvait à l'état réduit.

#### B) Cu/Z(Y)

Ce catalyseur contient 5% en poids de cuivre, son aire spécifique est de 153 m<sup>2</sup>/g. L'analyse par D.R.X. a montré une parfaite similitude des diagrammes obtenus pour le support et pour le composé échangé avec 5% de cuivre. Seules les raies caractéristiques de la structure faujassite du support ont été observées. Le cuivre serait donc bien dispersé à l'intérieure de la zéolithe. L'analyse S.P.X. de ce catalyseur a révélé la présence de cuivre intrazéolithique au degré d'oxydation (+II).

#### C) WC

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu pour ce catalyseur est caractéristique d'un carbure de tungstène de phase hexagonale. Un traitement réducteur à 800°C sous hydrogène (traitement utilisé pour l'activation de ce composé) fait apparaître une composante supplémentaire de tungstène métal. Les analyses menées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont montré la présence en surface de tungstène essentiellement sous forme carbure, mais la présence de composantes oxydes aux degrés d'oxydations +IV et +VI a également été détectée. Une expérience menée par diffraction de rayons X en programmation de température sous un mélange O<sub>2</sub>/Ar à 2% a également montré une oxydation de WC en WO<sub>3</sub> à partir de 400°C.

D)  $V_2O_5/Al_2O_3$ 

La composition de ce catalyseur industriel a fait l'objet de plusieurs études [22,23] qui ont montré qu'il est composé de sphères d'alumine- $\gamma$  de 3 mm de diamètre sur lesquelles sont déposées 10% en poids de pentoxyde de vanadium. La procédure de préparation permet l'obtention d'une forte dispersion de l'oxyde de vanadium résultant dans la formation d'une monocouche amorphe de  $V_2O_5$ . L'absence de cristallinité du  $V_2O_5$  a été vérifiée par spectroscopie Raman[24]. Le diagramme de diffraction de rayons X ne laisse apparaître que des raies caractéristiques de l'alumine- $\gamma$ , ce qui témoigne de la forte dispersion du vanadium en surface. L'aire spécifique de ce catalyseur est de 110 m<sup>2</sup>/g.

## E) Catalyseurs de l'I.F.P

Ces catalyseurs (Pt-B, Rh-B, Pt-Rh-B et Pt-Rh-Ce-B) contiennent 1% en poids de platine et/ou 0,2% en poids de rhodium supportés sur une alumine- $\gamma$ . Tous ces composés possèdent une aire spécifique voisine de 100 m<sup>2</sup>/g (C.F. Tableau 10). Le platine rhodium dopé avec de la cérine contient 12% de CeO<sub>2</sub>. Le Tableau 10 rassemble les dispersions métallique en surface pour chacun de ces catalyseurs. Ces dispersions ont été mesurées par chimisorption de CO suivant une méthode similaire à celle décrite au paragraphe II-2.

	<i>Pt-B</i>	<i>Rh-B</i>	<i>Pt-Rh-B</i>	<i>Pt-Rh-Ce-B</i>
dispersion(%)	55	93	64	-
Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	100	100	96,5	111

Tableau 10 : Aires spécifiques et dispersions métalliques des catalyseurs de l'I.F.P

Les analyses S.P.X. de ces matériaux ont montré que les métaux présents en surface se trouvent à l'état réduit.

## Références bibliographiques

- 
- 1 - J.J. Lecomte, Thèse Lille (1996)
  - 2 - J.F. Lamonier, Thèse Lille (1993)
  - 3 - D.M. Rosie, A.E. Messmer, J. Amy, P.A. Argabrighe, *Anal. Chem.* Vol.31 n° 2 (1959) 231
  - 4 - C. Dathy, Thèse LILLE (1993)
  - 5 - R. Kaiser, "Gas Phase Chromatography" Vol.3, Ed. Butterworths (1963)
  - 6 - W.A. Dietz, *J. of Gas Chromatography*, 6871 (1967)
  - 7 - J. Novak, "Advances in chromatography", Ed. J.C. Gidding R.A. Keller, M. Dekker, New York vol 11 n° 2,69 (1971)
  - 8 - K. Otto, M. Shelef and J.T. Kumer, *J. Physicochemistry* 74 (13), 2690 (1970)
  - 9 - T.P. Kobylinski, B.N. Taylor, *J. Catal* 31,450 (1973)
  - 10 - A.R. Cholach, *Surf. Science* 320, 281-294 (1994)
  - 11 - M. Shelef and H.S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 11(1),(1972)
  - 12 - T.P. Kobylinski and B.W. Taylor, *J. Catal.* 33, 376 (1974)
  - 13 - J. Sierra, P. Cobden, K. Tanaka and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Letter* 10, 335-342 (1991)
  - 14 - R. Burch, S. Scire, *Catal. Letter* 27, 177-186 (1994)
  - 15 - M. Shelef, *Chem. Revue* 95, 209-225 (1995)
  - 16 - Yong et Crowell, "Physical adsorption of gases" Bittenworth et Co., (1962) 190
  - 17 - J.M. Thomas et W.J. Thomas, "Introduction to the principales of Heterogeneous Catalysis" Academic Press., (1967)
  - 18 - S.J. Gregg et K.S. Sing, "Adsorption Surface area and Porosity" Academic Press., (1967)
  - 19 - J.F. Lamonier, Thèse Lille (1993)
  - 20 - C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, G.E. Muilenberg, Ed. Perkin Elmer Corporation, (1979)
  - 21 - J. Oi, A. Obuchi, G.R. Bamwenda, A. Ogata, H. Yagita, S. Kushiya, K. Mizuno, *Appl. Cat. B: Envir.* 12 (1997) 277-286
  - 22 - E. Garcin, F. Luck, J. Roiron,
  - 23 - J.Y. Derrien, L. Seigneurin, French Patent N°2450784, Rhône-Poulenc

<sup>24</sup> -F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. De Beer et P.J. Gellings, *J. Phys. Chem.*, 84, 2783 (1980)

# PREMIÈRE PARTIE



## ETUDE DES REACTIONS DE TRANSFORMATION DE NO



*Influence de la nature de l'agent réducteur, de l'oxygène, sur  
la réduction de NO et la formation de N<sub>2</sub>O*

---

## INTRODUCTION DE LA PREMIERE PARTIE

---

L'étude de la transformation de N<sub>2</sub>O s'inscrit dans une problématique plus globale concernant l'élimination de NO. Les émissions de ces deux polluants sont en effet souvent liées. Les procédés catalytiques existant actuellement pour la réduction de NO sont inefficaces pour réduire simultanément les teneurs des rejets en N<sub>2</sub>O. On peut citer par exemple les pots catalytiques utilisés en post combustion automobile qui produisent des quantités non négligeables de N<sub>2</sub>O, à basse température, et faible conversion de NO. On peut également mentionner la réduction catalytique sélective de NO qui produit N<sub>2</sub>O à haute température par oxydation de NH<sub>3</sub>.

Deux voies sont envisageables pour augmenter l'efficacité des procédés actuels:

- l'amélioration de la formulation des catalyseurs existants, ou la recherche de nouveaux composés catalytiques
- l'ajout après la zone de réduction de NO d'une composante catalytique supplémentaire destinée spécifiquement à la réduction de N<sub>2</sub>O

Le choix d'une stratégie est conditionné par la quantité de N<sub>2</sub>O qu'il faut éliminer. Ainsi, la seconde voie pourrait s'appliquer plus particulièrement aux installations émettant en grande quantité N<sub>2</sub>O telles que les usines de production d'acide adipique<sup>[1]</sup>). Cependant, le véritable défi réside dans la réduction de N<sub>2</sub>O contenu en faible quantité dans les effluents gazeux provenant de la réduction incomplète de NO sur des catalyseurs de post-combustion automobile. Le travail que nous présentons ici s'inscrit plus spécifiquement dans cette voie.

---

<sup>1</sup> -F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Applied Cat. B:Environmental 9 (1996) 25-64



# CHAPITRE I



Approche bibliographique des réactions  
de réduction de NO par H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>



# I. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES RÉACTIONS DE REDUCTION DE NO PAR H<sub>2</sub> ET C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 37

I. 1. RÉDUCTION DE NO PAR H <sub>2</sub> .....	37
I. 1. 1. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE ACTIVE SUR L'ACTIVITÉ DU CATALYSEUR .....	38
I. 1. 2. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE ACTIVE SUR LA RÉPARTITION DES PRODUITS DE RÉACTION .....	39
I. 1. 3. SENSIBILITÉ À LA STRUCTURE DE LA RÉACTION NO-H <sub>2</sub> .....	40
I. 1. 4. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉVOLUTION DES SÉLECTIVITÉS ET DE LA REACTIVITE .....	41
A) EFFET DE LA TEMPÉRATURE .....	41
B) EFFET DE LA COMPOSITION GAZEUSE.....	42
C) EFFET DU PRÉTRAITEMENT .....	42
I. 1. 5. MECANISME DE LA REDUCTION DE NO PAR H <sub>2</sub> .....	42
I. 2. RÉDUCTION DE NO PAR LES HYDROCARBURES.....	45
I. 2. 1. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HYDROCARBURE SUR LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS.....	45
I. 2. 2. EFFET DE LA DISPERSION DES MÉTAUX NOBLES ET EFFET DU SUPPORT .....	46
I. 2. 3. RÔLE DE L'OXYGÈNE.....	47
I. 2. 4. MÉCANISMES DES RÉACTIONS .....	47

---

# I. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES RÉACTIONS DE REDUCTION DE NO PAR H<sub>2</sub> ET C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

---

Les réactions de réduction du monoxyde d'azote par l'hydrogène et par les hydrocarbures sont l'objet depuis quelques années d'un nombre remarquable de publications et brevets. Ces études portent par ailleurs sur une multitude de composés catalytiques différents (notamment en ce qui concerne la réduction par les hydrocarbures): métaux nobles (supportés ou non), oxydes de métaux de transition, composés zéolithique, etc... L'objectif de cette étude n'est pas de faire un examen exhaustif des travaux publiés sur le sujet, mais de souligner un certain nombre de résultats pouvant s'avérer utiles et qui pourront être comparés à ceux provenant de cette étude. Nous avons donc exposé dans ce chapitre bibliographique les observations concernant les métaux nobles qui feront l'objet d'une étude plus conséquente dans la première partie de ce mémoire. En ce qui concerne les autres composés catalytiques étudiés au cours de ce travail (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Zéolithe(y) et WC) qui feront l'objet du chapitre prochain uniquement, les éléments bibliographiques utiles à la discussion seront abordés au sein de ce prochain chapitre.

## I.1. RÉDUCTION DE NO PAR H<sub>2</sub>

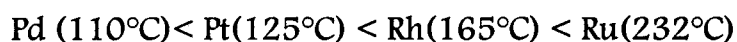
L'étude de la réaction de réduction de NO par H<sub>2</sub> (et CO) a débuté dans les années 70 aux Etats Unis, avec l'avènement de la catalyse de post-combustion automobile<sup>[1,2]</sup>.

L'adoption de normes drastiques sur les teneurs en oxydes d'azote des rejets dans l'atmosphère a stimulé de nombreux projets de recherches. Ces études ont porté initialement sur la formulation de catalyseurs actifs et sélectifs pour la formation de N<sub>2</sub> dans l'élimination des oxydes d'azote provenant aussi bien de sources mobiles que de sources fixes. Actuellement, l'intérêt pour cette réaction demeure, avec cependant des objectifs différents. Pour illustration, il s'agit de remplacer les métaux nobles très performants pour ce type de réactions par d'autres composés aussi actifs et sélectifs mais moins coûteux, ou de minimiser leur teneur.

La réduction de NO par H<sub>2</sub> peut produire intermédiairement NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O, ces deux composés constituent des polluants au même titre que NO. Leur formation, qui est intimement liée à la nature du catalyseur étudié et aux conditions expérimentales, doit donc être minimisée.

### I.1.1. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE ACTIVE SUR L'ACTIVITÉ DU CATALYSEUR

Kobylinski et Taylor<sup>[1]</sup> ont étudié l'activité de plusieurs métaux nobles (Pd, Pt, Rh et Ru) déposés sur alumine dans les réactions NO-H<sub>2</sub>, NO-CO et NO-CO-H<sub>2</sub>. Ces différents catalyseurs ont été préparés avec une teneur identique en métal (0,5% en poids) le mélange NO-H<sub>2</sub> était composé de 0,5% de NO et 2% de réducteur dilués dans l'argon. Il ressort de leurs travaux que, dans la réaction de réduction de NO par H<sub>2</sub>, la température de demi-conversion (également appelée température d'allumage) croît dans l'ordre suivant :



Ces auteurs rapportent un ordre inverse pour la réaction NO + CO ainsi que pour la réaction CO + NO + H<sub>2</sub>. Ils expliquent cette inversion de tendance par un effet inhibiteur de CO sur la vitesse de transformation de NO désormais bien connu sur Pt et Pd.

De nombreux auteurs<sup>[4,1,24]</sup> ont comparé l'activité de catalyseurs monométalliques, monocristallins ou polycristallins, à base de platine et de rhodium. Ils ont observé une meilleure activité du platine dans la réaction NO-H<sub>2</sub>, conformément aux observations précédentes. En revanche des résultats plus inattendus sont obtenus lorsque les deux métaux sont alliés et l'interprétation est plus complexe dans la mesure où les deux métaux peuvent conserver leurs propriétés ou voir celles-ci profondément modifiées par des interactions entre les deux métaux.

Ainsi, Nieuwenhuys et coll<sup>[4]</sup> ont étudié le comportement de catalyseurs Pt-Rh/SiO<sub>2</sub> dans les réactions CO-NO et NO-H<sub>2</sub>. Ces catalyseurs ont été préparés par coimprégnation des précurseurs sur de la silice puis réduction à 400°C sous hydrogène. Ces auteurs ne mentionnent aucun effet de synergie. Les catalyseurs au rhodium ou les bimétaux riches en rhodium sont plus actifs dans la première réaction alors que le platine est plus actif dans la seconde. Tous les catalyseurs au rhodium ou contenant du rhodium sont moins actifs que les catalyseurs au platine.

Cette équipe a également montré que l'activité de ce type de catalyseurs est fortement dépendante des conditions réactionnelles.

Lakis et coll<sup>[24]</sup> ont trouvé dans la réaction NO-H<sub>2</sub> pour un Pt-Rh une activité supérieure et des énergies d'activation inférieures à celle des métaux seuls, témoignant d'un effet de synergie. Le composé utilisé pour cette étude a été préparé par imprégnations successives (Pt puis Rh) avec calcination intermédiaire à 500°C sous air, le catalyseur obtenu est ensuite réduit à 300°C pendant 12 heures. Les auteurs expliquent les résultats différents obtenus par d'autres équipes par la possible non conformité entre la composition de surface et la composition en masse de leurs catalyseurs, ou encore par une hétérogénéité des particules métalliques. La composition de leurs catalyseurs a été vérifiée par des mesures S.P.X. et A.E.M. montrant ainsi l'existence de particules bimétalliques homogènes riches en platine (95%). Ce catalyseur a dans la réaction NO-H<sub>2</sub> une activité supérieure à la somme des activités des deux métaux seuls mettant en évidence un effet de synergie. Lakis et coll<sup>[24]</sup> expliquent l'amélioration de l'activité des catalyseurs Pt-Rh par rapport aux catalyseurs monométalliques à base de platine ou rhodium par une répartition statistique de ces deux métaux en surface, et une coopération entre ces deux métaux. L'hydrogène s'adsorbe préférentiellement sur platine et le monoxyde d'azote sur rhodium.

#### I.1.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE ACTIVE SUR LA RÉPARTITION DES PRODUITS DE RÉACTION

Il est difficile d'isoler l'influence d'un paramètre agissant sur les performances d'un catalyseur pour une réaction donnée. Ainsi, les résultats obtenus par différents auteurs sont parfois contradictoires. Citons par exemple les travaux Bell et Hecker<sup>[3]</sup> sur la réduction de NO par H<sub>2</sub> sur Rh/SiO<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Ces auteurs observent la formation de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> à des taux de conversion de NO inférieurs à 50%. Heezen et coll<sup>[4]</sup> ont obtenu des résultats similaires sur Pt, Rh et Pt-Rh déposés sur alumine.

Par contre Kobylinski et Taylor<sup>[1]</sup> dans une étude menée également à pression atmosphérique sur Pt, Pd, Rh, et Ru déposés sur alumine ne rapportent pas la formation de N<sub>2</sub>O. Dans cette même étude, ils observent que sur Pt ou Pd déposés sur alumine la formation de NH<sub>3</sub> est bien plus importante que sur Rh ou Ru.

Hepburn et coll<sup>[5]</sup> n'ont pas observé la formation de NH<sub>3</sub> pour cette même réaction sur Rh déposé sur alumine.

Heezen et coll<sup>[4]</sup> ont montré que sur rhodium la réduction de NO par H<sub>2</sub> présente une sélectivité en N<sub>2</sub> importante alors que le platine produit plus de N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>. Un autre résultat intéressant issu de cette étude est que les bimétaux Pt-Rh semblent se comporter en terme de sélectivité plutôt comme le rhodium.

Ces observations sont confirmées par Lakis et coll<sup>[24]</sup>. Ces auteurs ont suivi l'évolution du rapport des concentrations N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O en fonction de la température pour différents Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les ont comparés à ceux d'un Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il ressort de cette étude que ce rapport augmente avec la température (150 à 300°C) quelque soit le catalyseur. Ce rapport est légèrement supérieur pour le Rh comparativement au Pt et fortement supérieur pour les bimétaux qui montrent donc également un effet de synergie en ce qui concerne la sélectivité de la réaction envers la formation de N<sub>2</sub>. Précisons que dans ce domaine de température la conversion de NO est complète.

Malgré des résultats quelquefois contradictoires, il semble que la formation de N<sub>2</sub>O et dans une moindre mesure de NH<sub>3</sub> soit plus importante sur platine que sur Rh. Les différences observées dans certains travaux sont vraisemblablement attribuables à l'influence de paramètres opératoires tels que le domaine de température, la conversion, le choix du support ou la dispersion du métal en surface. En effet, ces autres paramètres, comme nous allons le voir influent également sur la répartition des produits de réactions.

### I.1.3. SENSIBILITÉ À LA STRUCTURE DE LA RÉACTION NO-H<sub>2</sub>

Yao et coll<sup>[6]</sup> rapportent une influence de la dispersion du métal sur les performances de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, à très forte teneur en rhodium (formation de cristallites tridimensionnelles) l'activité intrinsèque pour la conversion de NO est plus faible qu'à des teneurs moins importantes (forte dispersion). Sur ces mêmes catalyseurs on observe également une modification de la sélectivité à 200°C en fonction de la teneur en métal (Tableau I-1).

Teneur en Rh (% en poids)	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
5,5	81%	10%	9%
12,4	41%	34%	25%

Tableau I-1 : Répartition des produits de réaction en fonction de la teneur en métal sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il s'agit donc de trouver un bon compromis entre l'activité et la sélectivité.

Une étude<sup>[11]</sup> menée sur Pt(100) dans des conditions oscillantes laisse apparaître une transition de phase (1x1)/(hex). Les oscillations observées en activité s'accompagnent d'oscillation des sélectivités. Il semble que la phase (1x1) produise plus de NH<sub>3</sub> et la phase hexagonale plus de N<sub>2</sub>. Cette forte sélectivité en azote est cependant vraisemblablement due à la présence de défauts à la surface du catalyseur. La présence de ces défauts est susceptible<sup>[7,8]</sup> de faciliter la dissociation de NO et donc la formation de N<sub>2</sub>. Une autre étude <sup>[9]</sup> effectuée sur Pt-Rh (111), (100) et (410) montre que la réaction de dissociation de NO est sensible à la structure du catalyseur. Nous verrons un peu plus loin dans ce chapitre que l'étape de dissociation de NO est déterminante. En fonction de la vitesse de cette étape, la composition surface du catalyseur en espèces NO et N adsorbées va varier, entraînant une modification de la sélectivité en N<sub>2</sub>O.

#### I.1.4. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉVOLUTION DES SÉLECTIVITÉS ET DE LA REACTIVITE

##### A) Effet de la température

La forte dépendance des sélectivités avec la température est mentionnée dans un grand nombre d'articles. Citons notamment les travaux de Kobylinski et Taylor<sup>[1]</sup> qui dans une étude sur Rh/SiO<sub>2</sub> ont mis en évidence qu'au début de la conversion totale (environ 200°C), la réduction de NO aboutit pour 60% à la formation de NH<sub>3</sub> alors qu'à plus haute température cette sélectivité en NH<sub>3</sub> est beaucoup plus faible (inférieure à 20% à 500°C).

Hecker et coll ont observé<sup>[3]</sup> à 190°C sur le même type de catalyseur un maximum de sélectivité en N<sub>2</sub>O auquel correspond un minimum de sélectivité en NH<sub>3</sub>. Au delà de cette température la production d'azote augmente plus rapidement.

### B) Effet de la composition gazeuse

Slinko et coll<sup>[11]</sup> ont montré par des travaux sur Pt(100) qu'à faible teneur en H<sub>2</sub>, l'augmentation du rapport P<sub>H2</sub>/P<sub>NO</sub> conduit à une forte augmentation de la production d'azote et à une faible augmentation de la production de NH<sub>3</sub> (la teneur en N<sub>2</sub>O inférieure à 10% a été négligée). En augmentant encore la teneur en H<sub>2</sub> la production d'azote passe par un maximum alors que celle de NH<sub>3</sub> continue d'augmenter. D'autres travaux<sup>[4,12,13]</sup> mentionnent des résultats comparables sur Pt(100), Pt-Rh(100) ou sur Pt, Rh et Pt-Rh polycristallins.

### C) Effet du prétraitement

Hecker et Bell<sup>[3]</sup> ont montré une influence du prétraitement sur l'activité et la sélectivité dans les réactions NO-CO et NO-H<sub>2</sub> sur Rh/SiO<sub>2</sub>. Ainsi, sur le catalyseur prétraité sous un mélange NO/He à 2% à 150°C pendant deux heures, le nombre de rotation pour la conversion NO est plus élevé de 30% que sur ce même catalyseur réduit sous H<sub>2</sub> à 250°C pendant 24 heures. La dispersion n'est pas modifiée par le prétraitement, ce qui laisse penser que l'effet bénéfique observé est bien inhérent à la préoxydation du catalyseur. L'influence de ce prétraitement est également visible sur la sélectivité en N<sub>2</sub> qui se trouve fortement augmentée. Cet effet est expliqué par la présence possible d'oxygène de "subsurface" qui modifierait les propriétés électroniques du rhodium et favoriserait la dissociation de NO. La formation d'azote en phase gaz par recombinaison des atomes d'azote adsorbés est ainsi favorisée.

Taylor et coll<sup>[10]</sup> ont trouvé qu'une préoxydation augmentait l'activité d'un Pt ou d'un Pd déposés sur alumine sans modifier la sélectivité. En revanche des tendances inverses sont observées sur Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après un prétraitement identique.

## I.1.5. MECANISME DE LA REDUCTION DE NO PAR H<sub>2</sub>

Les mécanismes proposés pour expliquer ces résultats sont très semblables et dans les dix dernières années le mécanisme suivant semble trouver un certain écho moyennant quelques modifications suivant les auteurs<sup>[11,12,13]</sup> :



NO	+	*	↔	NO <sub>ads</sub>	(1)
H <sub>2</sub>	+	2*	↔	2 H <sub>ads</sub>	(2)
NO <sub>ads</sub>	+	*	→	N <sub>ads</sub> + O <sub>ads</sub>	(3)
		2N <sub>ads</sub>	→	N <sub>2</sub> + 2 *	(4)
NO <sub>ads</sub>	+	N <sub>ads</sub>	→	N <sub>2</sub> + O <sub>ads</sub> + *	(5)
NO <sub>ads</sub>	+	N <sub>ads</sub>	→	N <sub>2</sub> O + 2 *	(6)
N <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	NH <sub>ads</sub> + *	(7)
NH <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	NH <sub>2ads</sub> + *	(8)
NH <sub>2ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	NH <sub>3</sub> + 2 *	(9)
H <sub>ads</sub>	+	O <sub>ads</sub>	→	OH <sub>ads</sub> + 3 *	(10)
OH <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	H <sub>2</sub> O + 2 *	(11)

Dans ce mécanisme, \* désigne un site d'adsorption et NO<sub>ads</sub> désigne la molécule NO adsorbée à la surface du catalyseur. La première étape de ce mécanisme (que l'on retrouve également dans les mécanismes de réduction de NO par CO<sup>[14]</sup> ou par NH<sub>3</sub><sup>[15]</sup>) est supposée rapide et à l'équilibre. Savatsky et Bell<sup>[16]</sup> ont vérifié ce premier point par spectroscopie infrarouge avec échange isotopique sur Rh/SiO<sub>2</sub>.

La deuxième étape est supposée rapide et à l'équilibre. Pour cette étape Bell et coll<sup>[3,17]</sup> se sont appuyés sur des travaux de la littérature qui proposent que l'adsorption de H<sub>2</sub> soit réversible et dissociative. Ils ont aussi montré que sur Rh les vitesses d'adsorption et de désorption de H<sub>2</sub> sont beaucoup plus rapides que la vitesse de consommation de H<sub>2</sub> par NO.

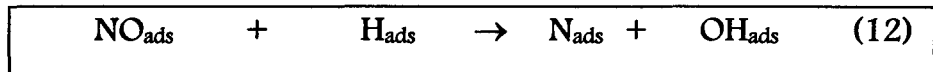
La troisième étape se base sur un certain nombre d'études<sup>[18,19,20,21]</sup> effectuées sur monocristaux de platine (100). Ces études ont montré que NO s'adsorbe moléculairement à 27°C, un chauffage au dessus de 100°C entraîne la dissociation de NO<sub>ads</sub> en N<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub>. La désorption de N<sub>2</sub> débute à 130°C, en revanche l'oxygène reste adsorbé à la surface<sup>[22]</sup>.

Des résultats similaires ont été obtenus sur Rh(331) dans le cadre d'une étude<sup>[23]</sup> de la réaction CO-NO. Les auteurs ont suivi l'adsorption de CO et NO à 27°C par HREELS, spectroscopie Auger et spectrométrie de masse. Ils ont ainsi caractérisé la formation d'espèces oxygène adsorbées et d'azote en phase gaz.

Lors d'une étude<sup>[11]</sup> de la réaction NO-H<sub>2</sub> sur monocristaux de platine (100) dans des conditions oscillantes il a été démontré que les oscillations étaient liées à

une transition de phase (1x1)/(hex). Ces réactions oscillantes sont également observées dans la réaction CO-NO sur Pt(100) ce qui laisse penser que l'étape limitante est la même pour les deux réactions. Or, le mécanisme de cette dernière réaction est aujourd'hui mieux connu et repose sur cette même étape lente : la dissociation de NO.

L'étape de dissociation de NO est cependant quelquefois modifiée. Pour rendre compte de l'ordre en H<sub>2</sub> positif sur Rh/SiO<sub>2</sub> Hecker et coll<sup>[3]</sup> ont proposé l'étape suivante:



Cette réaction est désormais souvent citée dans la littérature<sup>[24,25,5,3]</sup>.

La formation de N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> par réaction entre NO<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub> s'appuie sur des mesures<sup>[26,27,28]</sup> de désorption thermoprogrammée (T.P.D.) de NO. Une étude<sup>[13]</sup> menée sur Pt-Rh(100) par T.P.D., T.P.R.S, avec marquage isotopique permet de vérifier la formation de N<sub>2</sub> suivant les étapes (4) et (5). Il ressort de ces travaux que l'étape (4) ( recombinaison de deux N<sub>ads</sub> ) est possible dans un large domaine de températures (77 à 1027°C), l'étape (5) serait prédominante en dessous de 327°C.

Les étapes de formation de H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sont généralement décomposées en hydrogénations successives de O<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub>, ce qui est justifié par les travaux de Thiele<sup>[29]</sup> et Savatsky<sup>[16]</sup> et leurs collaborateurs. Une étude menée par EELS<sup>[30]</sup> a également montré que, sur une surface recouverte de N<sub>ads</sub>, il y avait formation à 127°C de NH<sub>ads</sub>, cette espèce pouvant être intermédiaire à la formation de NH<sub>3</sub>. Remarquons également que l'étape de dissociation de NO (12) produit intermédiairement des OH<sub>ads</sub> et aboutit à la formation d'eau.

Il reste à lever un certain nombre d'incertitudes en ce qui concerne l'existence ou non de réactions supplémentaires (concurrentes ou successives) comme la décomposition de N<sub>2</sub>O ou NH<sub>3</sub>, la réduction de NO par NH<sub>3</sub> ou encore celle de N<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>.

La faible proportion de NH<sub>3</sub> produite sur les catalyseurs au Rh ou au Ru pourrait s'expliquer par la réaction de décomposition de NH<sub>3</sub>. Kobylinski et Taylor<sup>[11]</sup> ont levé cette incertitude en montrant que dans le même domaine de température cette réaction n'avait lieu que dans une faible proportion. Une autre possibilité

cependant reste la réaction entre NO ou N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>. Notons que dans leur étude sur Rh/SiO<sub>2</sub>, Savatsky et Bell<sup>[16]</sup> n'ont pas observé de réactions successives à faible conversion de NO (160°C). Les réactions de réduction de N<sub>2</sub>O par H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> sont possibles, donc l'absence apparente de réactions successives dans la réduction de NO par H<sub>2</sub> s'expliquerait par l'adsorption forte de NO qui gênerait l'adsorption et donc la réduction de N<sub>2</sub>O. Ces auteurs ont conclu de leurs résultats que, bien que les réactions de décompositions de N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> prennent place sur ce catalyseur, celles-ci ne jouent pas un rôle significatif.

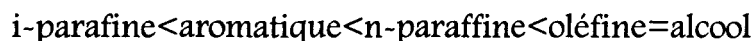
## I.2. RÉDUCTION DE NO PAR LES HYDROCARBURES

Une autre catégorie de composés gazeux potentiellement utilisables pour la réduction du monoxyde d'azote a été abondamment étudiée ces dix dernières années; il s'agit des hydrocarbures, présents en faible teneur dans les gaz d'échappement. Ces études portent le plus souvent sur la réduction de NO en milieu fortement oxydant<sup>[31],[32],[33],[34],[35]</sup>, et sont à ce titre plus particulièrement destinées au développement des pots catalytiques pour les véhicules "diesel".

Parmi les métaux nobles étudiés (Pt, Pd, Rh, Ru), le platine est le plus actif. La supériorité du platine sur les autres métaux du même groupe est indépendante de la nature de l'hydrocarbure considéré. Cependant, un problème majeur dans l'emploi du platine pour ce type de réaction est sa faible sélectivité en azote. En revanche, le rhodium moins actif que le platine s'avère beaucoup plus sélectif.

### I.2.1. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HYDROCARBURE SUR LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS

Les recherches menées sur ce sujet par Engler et coll<sup>[36]</sup> sur un catalyseur de type monolithe à base de platine permettent de penser que l'activité globale en réduction de NO dépend du nombre d'atomes de carbone, de l'hydrocarbure, et de sa structure. Ainsi, un gain en activité est obtenu lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Par ailleurs, pour un nombre n d'atomes de carbone identique, l'activité augmente suivant l'ordre:



Pour illustrer cette séquence, nous pouvons également citer les travaux de Burch et coll<sup>[37]</sup>. Ces auteurs rapportent que le propène est un bien meilleur réducteur de NO que le propane sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence d'un fort excès d'oxygène (45% de conversion à 270°C contre 25% à 430°C).

La sélectivité semble également fort dépendante de la nature de l'hydrocarbure et de la longueur de la chaîne carbonée. Ainsi, Bourges et coll<sup>[38]</sup> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont observé une diminution de la sélectivité en N<sub>2</sub>O pour une augmentation du nombre d'atomes de carbone d'un alcane linéaire. Pour un nombre identique d'atomes de carbone, la sélectivité en N<sub>2</sub>O de la réduction de NO par un alcane est par ailleurs supérieure à celle obtenue avec l'alcène correspondant.

### 1.2.2. EFFET DE LA DISPERSION DES MÉTAUX NOBLES ET EFFET DU SUPPORT

Dans la réduction de NO par le propane, Hamada<sup>[33]</sup> a observé une faible activité à haute température pour un catalyseur au platine déposé sur alumine alors que ce même métal déposé sur silice s'avère totalement inactif. Il semble donc qu'il y ait un effet de support, soit parce qu'il est impliqué directement dans le processus réactionnel, soit parce qu'il modifie les propriétés d'adsorption de la phase active.

Notons également qu'un mélange mécanique composé d'alumine et de Pt/SiO<sub>2</sub> est actif dans la réduction de NO par le propane<sup>[39]</sup>, alors que ces mêmes composés pris séparément sont totalement inactifs. Cette activité est d'autant plus grande que la taille des grains diminue. L'auteur en conclut que la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en présence d'un fort excès d'oxygène est décrite par un mécanisme bifonctionnel: des étapes réactionnelles ayant lieu sur alumine, d'autres sur platine. En revanche, cet effet de support n'est pas observé lorsque le propène est utilisé comme réducteur.

Pour des catalyseurs au rhodium, Bamwenda et coll<sup>[40]</sup> ont trouvé une activité supérieure dans la réduction de NO par le propène en utilisant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plutôt que TiO<sub>2</sub>, ZnO ou ZrO<sub>2</sub> comme support. Ces auteurs expliquent ce résultat par une meilleure capacité de l'alumine à oxyder partiellement le propène. La meilleure activité du Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait donc s'expliquer par la formation d'intermédiaires hydrocarbonés partiellement oxydés. Ces intermédiaires seraient plus actifs dans la réduction de NO que des espèces plus fortement oxydées susceptibles de se former sur les autres supports (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>).

La dissociation de NO est favorisée sur des particules métalliques de grande taille<sup>[41],[42],[43]</sup>, l'activité des catalyseurs supportés dans la réduction de NO va donc dépendre de la teneur en métal et des prétraitements d'activation. Ainsi, dans la réduction de NO par le propène<sup>[44]</sup>, si on augmente la teneur en métal, le gain en activité est supérieur à l'augmentation de surface métallique mettant en évidence un effet de taille de particules.

### I.2.3. RÔLE DE L'OXYGÈNE

De nombreux auteurs attestent de l'effet bénéfique de l'oxygène sur la réduction de NO par des hydrocarbures, mais plusieurs hypothèses sont avancées quant aux raisons de cet effet: Certains travaux<sup>[45,37]</sup> supposent la formation de NO<sub>2</sub> par oxydation de NO sur site métallique, sur l'alumine, ou en phase gaz. D'autres<sup>[34]</sup> supposent la formation d'espèces hydrocarbonées partiellement oxygénées (principalement sur les sites acides de l'alumine). Pour d'autres encore<sup>[44]</sup>, le rôle de l'oxygène se limite à maintenir la surface du catalyseur libérée de tous fragments hydrocarbonés (dépôt de coke) qui seraient responsable de l'inhibition de la réaction. Il est possible que l'ensemble de ces phénomènes dépende également des conditions opératoires (concentration en oxygène, débit total, choix de l'hydrocarbure) et de la nature même du support.

### I.2.4. MÉCANISMES DES RÉACTIONS

Plusieurs mécanismes sont proposés à ce jour pour expliquer les comportements catalytiques observés sur les catalyseurs à base de métaux nobles en présence d'un fort excès d'oxygène. Ils se différencient par les étapes suivantes<sup>[33],[46]</sup>:

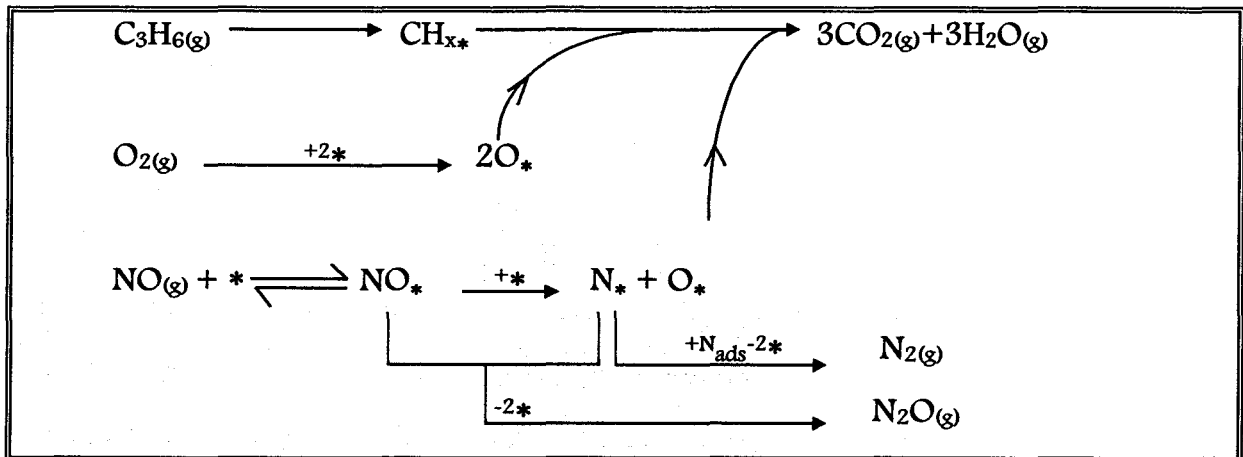
- La décomposition préliminaire de NO adsorbé produit de l'azote en phase gaz et de l'oxygène adsorbé, l'hydrocarbure réagit alors en phase gaz ou adsorbé à la surface du catalyseur avec cet oxygène.
- L'existence d'une réaction bimoléculaire à la surface du catalyseur entre NO ou NO<sub>2</sub> et une espèce hydrocarbonée partiellement oxydée ou non.

Ces différents types de mécanismes mettent en évidence le rôle de l'oxygène dans les réactions de transformation de NO. O<sub>2</sub> et NO s'adsorbent sur les mêmes sites

métalliques. Burch<sup>[44,47]</sup> montre que cette compétition est en faveur de NO à basse température et en faveur de O<sub>2</sub> à haute température. Un second point important évoqué dans ces différents types de mécanismes est la formation possible de NO<sub>2</sub> meilleur oxydant que NO.

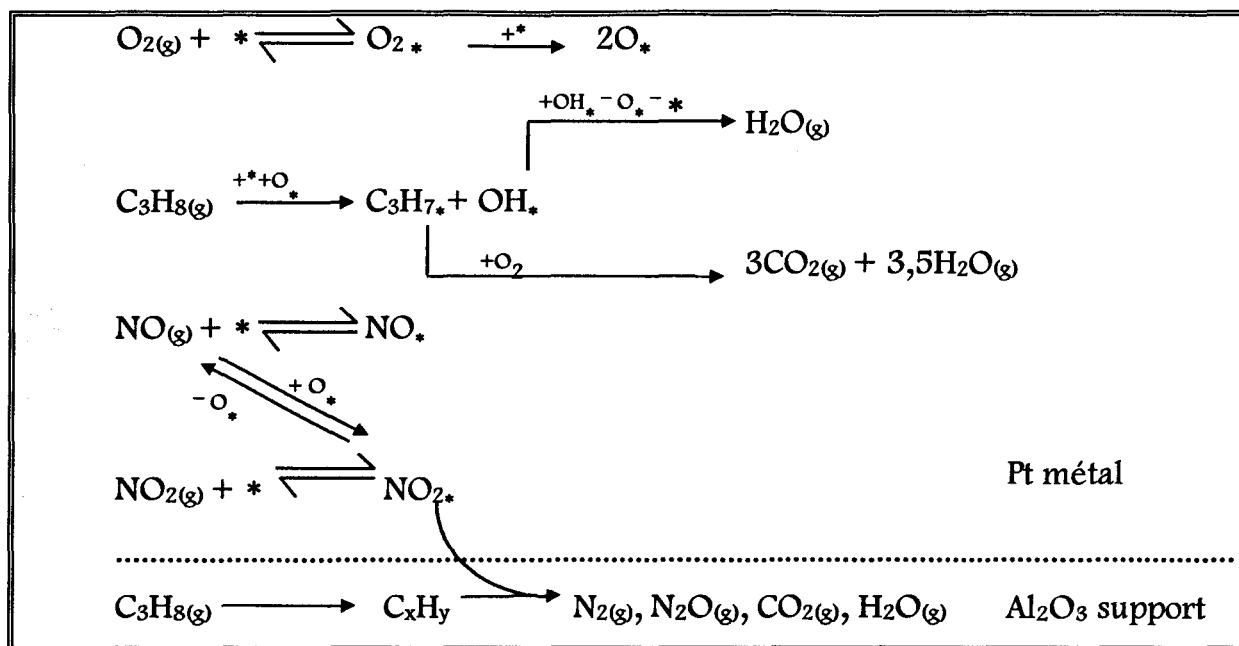
Récemment, Burch et coll<sup>[37]</sup> ont également démontré que la nature de l'hydrocarbure influe sur le comportement cinétique du catalyseur. Ils ont testé un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1% de platine dans un mélange NO(1000ppm)-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(1000ppm)-O<sub>2</sub>(5%) dilué dans l'hélium en faisant varier la température, le temps de contact et la concentration des réactifs. Pour interpréter les différences d'activité observées, ces auteurs ont proposé les mécanismes suivants.

Avec le propène :



Dans ce mécanisme, toutes les étapes ont lieu sur le platine.

Avec le propane:



Dans ce second mécanisme, des étapes sur le support ont été intégrées et l'étape limitante serait la migration de NO<sub>2</sub> du platine vers l'alumine. Notons que, le rôle de l'oxygène est d'oxyder NO en NO<sub>2</sub> mais également d'empêcher le cokage du catalyseur en oxydant les éventuels fragments de propane sur le platine.

Cependant, il reste à déterminer certains éléments importants, comme la nature exacte de l'espèce hydrocarbonée active. D'autant que la nature de cette espèce dépend vraisemblablement de l'hydrocarbure de départ, du métal et du support utilisés, ainsi que de la composition gazeuse.

De nombreuses propositions sont faites à ce sujet dans la littérature :

- ✱ espèce isocyanate<sup>[48]</sup>
- ✱ espèce propényl<sup>[49]</sup>
- ✱ espèce carbonyle<sup>[50]</sup>
- ✱ espèce radicalaire<sup>[31]</sup>

Il est cependant difficile parmi les espèces observées ou supposées de distinguer celles qui sont effectivement formées et impliquées dans le mécanisme, de celles qui ne sont que spectatrices.

Enfin, certaines étapes restent à décrire avec plus de précision. Ainsi dans la réduction par le propane, l'activation de l'hydrocarbure se fait sur le métal et sur le

support, alors que certains auteurs<sup>[39]</sup> suggèrent qu'elle ait lieu sur le platine à l'aide d'oxygène adsorbé et qu'il y ait ensuite transfert en phase gaz ou migration vers l'alumine.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - T. Kobylinski, B. Taylor, J. Catal. 33, 376 (1974)
- 2 - M. Shelef, H.S. Gandhi, Ind. Eng.Chem.Prod. Res. Dev. 11, 2(1972)
- 3 - W.C. Hecker, A.T. Bell, J. Catal. 92, 247-259(1985)
- 4 - L. Heezen, V.N. Kilian, R.F. van Slooten, R.M. Wolf and B.E. Nieuwenhuys, A. Crucq (Editor), Second International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Elsevier, Amsterdam, (1991)
- 5 - J.S. Hepburn, H.G. Stenger, Jr and C.E. Lyman, J. Catal. 128,48-72(1991)
- 6 - H.C. Yao, Y.Y. Yao, K. Otto, J. Catal. 56, 21 (1979)
- 7 - Th. Finck, J.P. Dath, M.R. Basset, R. Imbihl and G. Ertl, J. Chem. 93,191 (1989)
- 8 - J.L. Gland. Surf. Sci. 71, 327 (1978)
- 9 - J. Siera, B.E. Nieuwenhuys, H. Hirano, T. Yamada, K.I. Tanaka, Catal. Lett. 3,179 (1989)
- 10 - K.C. Taylor, R.M. Sinkevitch, R.L. Klimisch, J. Catal. 35, 34 (1974)
- 11 - M. Slinko, T. Fink, T. Löher, H.H. Madden, S.J. Lombardo, R. Imbihl and G. Ertl, Surf. Sci. 264, 157-170 (1992)
- 12 - J. Siera, P. Cobden, K. Tanaka and B.E. Nieuwenhuys, Catal. Letter 10, 335-342 (1991)
- 13 -H. Hirano, T. Yamada, K.I. Tanaka, J.Siera, P. Cobden and B.E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 262, 97-112 (1992)
- 14 - D. Lorimer, A.T. Bell, J. Catal. 115, 486 (1989)
- 15 - K. Otto, M. Shelef, J.T. Kummer, J. of Phys. Chem. 75 n°7, 875 (1970)
- 16 - B.J. Savatsky, A.T. Bell, ACS Symp. Ser. 178, 105 (1982)
- 17 - A.A. Chin, A.T. Bell, J. Phys. Chem. 87, 3700 (1983)
- 18 - Th. Finck, J.P. Dath, M.R. Basset, R. Imbihl and G. Ertl, Surf. Sci. 245, 96 (1991)
- 19 -H.P. Bonzel, G. Broden, G. Pirug, J.Catal. 53, 96 (1978)
- 20 - G. Pirug, H.P. Bonzel, H. Hopster, H. Ibach, J.Chem. Phys. 71, 593 (1979)
- 21 - R.J. Gorte, L.D. Schmidt, J.L. Gland, Surf. Sci.109, 367 (1981)
- 22 - K. Schwaha, E.Berthold, Surf. Sci.102, 99 (1981)
- 23 - L.H. Dubois, P.K. Hansma, G.A. Samorjai, J. Catal. 65, 318-327 (1980)
- 24 - R.E. Lakis, Y. Cai, H.G. Stenger, C.E. Lyman, J. Catal. 154, 276-287 (1995)

- 25 C.N. Satterfield, "heterogeneous Catalysis in industrial Practice", Mc Graw-Hill, New-York, 2nd ed, 127 (1991)
- 26 - C.T. Campbell, J.M. White, Appl. Surf. Sci. 1, 347 (1978)
- 27 - T.W. Root, L.D. Schmidt, G.B. Fisher, Surf. Sci. 134, 30 (1983)
- 28 - R. H. Baird, R.C. Ku, P. Wynblatt, Surf. Sci. 97, 346 (1980)
- 29 - P.A. Thiel, Jr. Yates, W.H. Weinberg, Surf. Sci. 90, 121 (1979)
- 30 - T. Yamada, K.I. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 113, 1173 (1991)
- 31 - A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Misuno, H. Ohuchi, Applied Catalysis B: Environmental 2, 71 (1993)
- 32 - G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, Applied catalysis. B: environmental, 1, L15 (1992)
- 33 - H. Hamada, Catal. Today, 22, 21 (1994)
- 34 - M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito, Catal. Letter, 15, 297 (1992)
- 35 - H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, Y. Ito, Appl. Catal. 75, L1 (1991)
- 36 - B.H. Engler, J. Leyrer, E.S. Lox, K. Ostgathe, in A. Frennet and J.M. Bastin (Editors), Third International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brussels, Preprints, Vol. 1, 253 (1994)
- 37 - R. Burch, T.C. Watling, Forth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brussels, Preprints, Vol. 1, 69 (1997)
- 38 - P. Bourges, S. J. Lunati, G. Mabilon, in N. Kruse, A. Frennet and J.M. Bastin (Editors), Fourth international Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, preprint, Vol 1, 81 (1997)
- 39 - M. Inaba, Y. Kintaichi, H. Hamada, Catal. lett. 36, 223 (1996)
- 40 - G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obchi, J. Oi, K. Mizuno, J. Skrzypek, Appl. Catal. B: Environmental 6, 311 (1995)
- 41 - K. Otto, H.C. Yao, J. Catal. 66, 229 (1980)
- 42 - J. Kaspar, C. de Leitenburg, P. Fornasiero, A. Trovarelli, M. Graziani, J. Catal. 146, 136 (1994)
- 43 - M.C. Demicheli, L.C. Hoang, J.C. Menezes, J. Barbier, M. Pinabeau-Carlier, Appl. Catal. A 97, 111 (1993)
- 44 - R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, Appl. Catal. B: Environmental 4, 65 (1994)

- 45 - M. Shelef, Chem. Rev., 209-225 (1995)  
46 - R. Burch, P.J. Millington, Catalysis today 26, 185 (1995)  
47 - G.P. Ansell, S.E. Golunski, J.W. Hayes, A.P. Walker, R. Burch, P.J. Millington, in A. Frennet and J.M. Bastin (Editors), Third International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brussels, Preprints, vol. 1, 255 (1994)  
48 - G.R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, K. Misuno, Chem. Lett. 2109 (1994)  
49 - R. Burch, F.J. Urbano, P.K. Loader, Appl. Catal. A:General, 123, 173 (1995)  
50 - T.Tanaka, T. Okuhara, M. Misono, Appl. Catal. B: Environmental 4, 11 (1994)

## CHAPITRE II



Comparaison des performances des  
catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC,  
Cu/Zéolithe(Y) et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les  
réactions de réduction de NO



<b>II. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LES RÉACTIONS DE RÉDUCTION DE NO .....</b>	<b>54</b>
II.1. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DANS LA RÉACTION NO-H <sub>2</sub> .....	55
II.1.1. <i>Activité du catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	55
II.1.2. <i>Activité du catalyseur carbure de tungstène</i> .....	57
II.1.3. <i>Activité du catalyseur Cu/zéolithe(y)</i> .....	58
II.1.4. <i>Activité du catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	58
II.1.5. <i>Discussion</i> .....	59
II.2. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DANS LA RÉACTION NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	60
II.3. DISCUSSION - CONCLUSION .....	60
II.3.1. <i>Catalyseurs actifs en réduction de NO par NH<sub>3</sub></i> .....	62
II.3.2. <i>Catalyseurs actifs en réduction de NO quel que soit le réducteur utilisé</i> .....	65
A) Réaction NO-CO .....	65
B) Réaction NO-NH <sub>3</sub> .....	66
C) Réaction NO-H <sub>2</sub> .....	67
D) Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	68
E) Influence de la nature du réducteur sur la sélectivité de formation de N <sub>2</sub> O.....	69

## II. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LES RÉACTIONS DE RÉDUCTION DE NO

---

Afin de mieux cerner la problématique liant N<sub>2</sub>O à NO, nous avons étudié la réduction de NO sur un certain nombre de couples catalyseur - réducteur. L'objectif était de définir les conditions qui autorisent une réduction de NO sélectivement en azote. A partir des résultats de cette étude, nous sélectionnerons un composé afin de l'étudier plus spécifiquement dans la décomposition et la réduction de N<sub>2</sub>O.

Les catalyseurs sélectionnés pour cette étude sont au nombre de quatre:

- Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: composé principal de la formulation des pots catalytique
- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: catalyseur utilisé dans l'industrie pour la réduction catalytique sélective (S.C.R.) de NO par NH<sub>3</sub>
- Cu/Zéolithe(y): catalyseur également utilisé dans la S.C.R. de NO par NH<sub>3</sub>
- WC: composé dont les propriétés électroniques possèdent des analogies avec celles des métaux du groupe VIII

Les réducteurs (H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) choisis pour cette étude ont été utilisés avec et sans oxygène. Les résultats seront comparés avec ceux obtenus précédemment au laboratoire<sup>[2,3,4]</sup> en utilisant NH<sub>3</sub> et CO comme réducteur dans des conditions identiques et sur ces mêmes catalyseurs.

On peut trouver dans la littérature des études portant sur des composés catalytiques semblables pour ces mêmes réactions, mais la disparité des conditions expérimentales propres à chaque étude rend toute comparaison et toute conclusion hypothétiques. C'est pourquoi nous avons effectué au laboratoire la totalité de ces tests catalytiques sur les mêmes catalyseurs et dans des conditions expérimentales identiques.

## II.1. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, CU/ZÉOLITHE(Y) ET V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LA RÉACTION NO-H<sub>2</sub>

L'étude de la réaction NO-H<sub>2</sub> a été réalisée sur 0,7g de catalyseur. Les pressions partielles de NO et H<sub>2</sub> dans le mélange réactionnel ont été ajustées à 5.10<sup>-3</sup> atm pour un débit total de 20 L.h<sup>-1</sup>. La réaction a été étudiée dans l'intervalle de température compris entre 25 et 500°C, avec une vitesse linéaire de montée en température de 1°C.min<sup>-1</sup>. L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé dans ces conditions opératoires. En revanche, plusieurs tests réalisés dans ces conditions standard ont été menées sur un même catalyseur ayant subi différents traitements d'activation. Pour une plus grande facilité de consultation et de comparaison, nous avons choisi de regrouper les graphes tirés des résultats expérimentaux dans un fascicule séparé, c'est pourquoi pour chaque courbe représentant l'évolution de l'activité en réduction de NO et des sélectivités en produits de réaction nous avons reporté également la composition du catalyseur, le type de prétraitement ainsi que la composition du mélange gazeux.

### II.1.1. ACTIVITÉ DU CATALYSEUR Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé est l'échantillon Pt-A synthétisé au laboratoire. Les courbes de conversion et de sélectivité en fonction de la température obtenues sur un échantillon de catalyseur après activation sous hélium à 500°C et après réduction sous hydrogène à 500°C sont reportées respectivement sur les figures 1 et 3.

La conversion de NO débute vers 40°C sur le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit, elle devient complète à partir de 100°C. La conversion de NO est totale sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> séché à une température légèrement supérieure (125°C), il est cependant difficile de conclure à une activité supérieure du catalyseur réduit.

N<sub>2</sub>O est le produit majoritaire de la réaction à faible température et faible conversion de NO. L'ammoniac et l'azote sont décelés et analysés à des températures supérieures à 90°C lorsque la conversion de NO est presque totale. Notons que la conversion de NO est incomplète entre 170 et 260°C. Cette diminution de conversion est corrélée à une formation importante d'ammoniac dans ce domaine de

température entraînant un défaut d'hydrogène nécessaire à la conversion complète de NO. Les évolutions des sélectivités en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> (respectivement Sel N<sub>2</sub>, Sel N<sub>2</sub>O, Sel NH<sub>3</sub>) des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> séchés et réduits dans le domaine de température de l'étude sont comparables. Leur examen (C.F. figure 3) permet de distinguer trois domaines différents:

➤ entre 25 et 120°C la sélectivité en N<sub>2</sub>O décroît au profit de celles de N<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

➤ entre 100 et 360°C les sélectivités évoluent de manière plus complexe, Sel N<sub>2</sub>O et Sel NH<sub>3</sub> passent par un maximum (40%) vers 180°C, celui-ci coïncide avec un minimum de sélectivité en azote. Au-delà de 180°C la diminution de Sel N<sub>2</sub>O et Sel NH<sub>3</sub> s'accompagne corrélativement d'une augmentation de Sel N<sub>2</sub>.

➤ au delà de 360°C NO est totalement converti en N<sub>2</sub>

Ces tendances mettent en relief l'existence probable d'une réaction successive N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub> produisant N<sub>2</sub>.

L'ensemble de ces observations ne montre pas un effet notable de la nature du prétraitement du catalyseur sur ses performances. Ce résultat peut apparaître surprenant, car on aurait pu s'attendre, après séchage sous hélium à 500°C, à stabiliser le platine essentiellement au degré d'oxydation +IV, et après réduction sous hydrogène à la même température, à le stabiliser au degré zéro. Une tentative d'explication peut être apportée à la lumière de la littérature, celle-ci soulignant<sup>[1]</sup> que les oxydes de platine se décomposent à partir de 560°C. Dans le cas d'une phase platine bien dispersée, la décomposition pourrait intervenir à plus basse température. Notons également que la réduction d'espèces Pt<sup>n+</sup> en surface peut intervenir au cours de la réaction de réduction de NO par H<sub>2</sub>. Ainsi, les performances comparables des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> séchés et réduits pourraient être justifiées par ces considérations.

L'influence de l'ajout d'oxygène a été étudiée sur un catalyseur platine sur alumine réduit (C.F. figure 4). L'introduction d'oxygène dans le mélange réactionnel (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.10<sup>-3</sup> atm) s'accompagne d'un déplacement de la température de demi - conversion vers des valeurs supérieures (100°C contre 75°C) soulignant une légère



diminution d'activité du catalyseur dans la réaction NO-H<sub>2</sub> en présence d'oxygène. La courbe de conversion de NO présente une allure plus complexe qu'en absence de O<sub>2</sub> due à la compétition entre NO et O<sub>2</sub> pour l'oxydation de l'hydrogène. On peut distinguer trois domaines de conversion:

- en dessous de 120°C la conversion du monoxyde d'azote augmente corrélativement à celle de l'hydrogène.
- entre 120 et 450°C, le taux de conversion de NO décroît et se stabilise autour de 7%. En revanche, l'hydrogène est totalement converti dans ce domaine de température. La compétition entre les processus réactionnels H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>+NO est en faveur de la première réaction.
- au delà de 450°C un gain d'activité du catalyseur dans la réaction NO+H<sub>2</sub> est discernable, il s'accompagne d'une brusque diminution de la sélectivité en N<sub>2</sub>O.

L'ammoniac n'est pas détecté dans le domaine de température de l'étude. Cependant, nous ne pouvons pas conclure sur l'absence de formation de NH<sub>3</sub> dans nos conditions opératoires. En effet, l'ammoniac peut se solubiliser dans l'eau formée au cours de la réaction. Afin de ne pas perturber la détection des autres composés, l'eau a été piégée avant introduction des effluents gazeux dans le spectromètre de masse et le chromatographe. Néanmoins, au regard des quantités produites en absence d'oxygène, la quantité d'ammoniac susceptible de se former au cours de la réaction NO+H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> est très faible.

## II.1.2. ACTIVITÉ DU CATALYSEUR CARBURE DE TUNGSTÈNE

La figure 5A représente les évolutions en fonction de la température des conversions de NO et H<sub>2</sub> ainsi que celles des sélectivités en produits formés au cours de la réaction NO+H<sub>2</sub> sur un carbure de tungstène massique (aire spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>/g). Le catalyseur a été réduit sous hydrogène à 700°C pendant dix heures préalablement au test catalytique.

La conversion de NO et H<sub>2</sub> débute vers 170°C. Le taux de conversion de NO atteint 43% à 500°C. A cette température, l'hydrogène est totalement converti pour former essentiellement NH<sub>3</sub> comme en témoigne la sélectivité en NH<sub>3</sub> voisine de

90%, ce qui limite la conversion de NO. Un défaut d'hydrogène pour réduire totalement NO a déjà été mentionné sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais à plus basse température (entre 170 et 260°C).

L'examen des courbes de sélectivité montre la formation initiale de N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>. Une augmentation de température favorise la formation de NH<sub>3</sub> au détriment de celles de N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>. Notons qu'à haute température la sélectivité en NH<sub>3</sub> diminue légèrement au profit de la sélectivité en N<sub>2</sub>.

En présence d'oxygène dans le mélange réactionnel (figure 5B) la réaction H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> intervient. Le taux de conversion de NO est très faible, alors que le taux de conversion de H<sub>2</sub> (60% à 400°C) est important. Ce résultat montre, comme dans le cas du platine, que la compétition entre NO et O<sub>2</sub> pour l'oxydation de H<sub>2</sub> est en faveur de O<sub>2</sub>.

### II.1.3. ACTIVITÉ DU CATALYSEUR CU/ZÉOLITHE(Y)

L'activité et la sélectivité de ce catalyseur dans la réaction NO-H<sub>2</sub> ont été étudiées après différents traitements d'activation consistant à calciner le catalyseur sous air à 450°C ou à le réduire sous hydrogène à 500°C. Nous n'avons pas observé un effet significatif dû à la nature de l'étape d'activation du catalyseur Cu/zéolithe(y). Nous présenterons donc les résultats obtenus sur le catalyseur réduit, (figure 6A). La conversion de NO débute vers 300°C et se stabilise autour de 7% entre 350 et 500°C. Dans le domaine de conversion de NO, N<sub>2</sub> constitue le composé majoritaire. La sélectivité en N<sub>2</sub>O de la réaction passe par un maximum situé vers 390°C. Remarquons également que l'ammoniac n'est pas détecté au cours de la réaction.

L'addition d'oxygène au mélange réactionnel (C.F. figure 6B) supprime l'activité du catalyseur dans la réduction de NO par H<sub>2</sub>. On distingue une très faible conversion de NO à peine discernable entre 250 et 350°C, en revanche la conversion de H<sub>2</sub> augmente par réaction avec l'oxygène.

### II.1.4. ACTIVITÉ DU CATALYSEUR V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Préalablement à la réaction, ce catalyseur a été calciné sous air à 500°C. Les courbes de réaction en programmation de température (figures 7A et 7B) obtenues avec et sans oxygène dans le mélange réactionnel révèlent une faible conversion de NO. Comme précédemment, l'introduction d'oxygène entraîne une diminution de la

teneur en hydrogène par suite de la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, celle-ci étant favorisée par rapport à la réaction NO+H<sub>2</sub>. Il faut cependant remarquer que ce catalyseur présente une faible activité dans la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> comparée à celle observée sur les catalyseurs précédents.

### II.1.5. DISCUSSION

Cette étude comparative sur la réaction NO+H<sub>2</sub> montre que les catalyseurs V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/zéolithe(y) sont peu actifs ou inactifs pour cette réaction dans les conditions expérimentales. Le seul point intéressant est l'absence de formation d'ammoniac.

En revanche, les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WC sont actifs en absence d'oxygène. La comparaison des courbes d'activité et de sélectivité dans le domaine de température de l'étude montre certaines analogies entre ces deux composés. Le catalyseur WC est nettement moins actif que le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce résultat est peu surprenant compte tenu de la faible dispersion du carbure de tungstène massique comparée à celle, voisine de 40%, du catalyseur au platine supporté sur alumine. A ce stade de l'étude, il n'est donc pas possible de discuter des activités présentées par ces deux matériaux dans la réaction NO-H<sub>2</sub>. Cependant, ces deux composés produisent une forte proportion d'ammoniac à basse température et/ ou à faible conversion. Cette production d'ammoniac est supprimée en présence d'oxygène, mais l'effet bénéfique de l'oxygène sur la sélectivité est contrebalancé par un effet fortement inhibiteur sur la réduction de NO. En effet, sur un large domaine de température la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> prédomine. La très faible activité du catalyseur WC en présence d'oxygène peut également s'expliquer par une oxydation probable de ce composé en WO<sub>3</sub> au cours de la réaction. Ce phénomène d'oxydation de WC a déjà été observé par Lamonier<sup>[2]</sup> dans la réaction NO-NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> sur ce même catalyseur. L'analyse par D.R.X avait alors montré la prédominance de la phase WO<sub>3</sub> après réaction.

## II.2. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, Cu/ZÉOLITHE(Y) ET V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LA RÉACTION NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

L'examen des courbes de réactions en programmation de température obtenues sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/zéolithe(y) (C.F. figures 8 à 11) montre clairement que seul Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une activité intéressante en réduction de NO par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Les figures 9A et 9B illustrent les performances du catalyseur WC pour la réaction considérée respectivement en absence et en présence d'oxygène. Elles ne révèlent aucune activité du catalyseur pour convertir NO. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/zéolithe(y) s'avèrent également peu actifs (C.F. figure 10 et 11), la conversion de NO débute à des températures élevées et n'excède pas 10% à 500°C. Le seul point intéressant semble relié à l'absence de formation de NH<sub>3</sub>. Remarquons également que dans tous les cas, N<sub>2</sub> est le produit majoritaire.

Le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une activité plus significative, en présence comme en absence d'oxygène. La figure 8A montre que la conversion de NO en absence d'oxygène débute vers 250°C, elle augmente lentement avec la température et atteint 85% à 500°C. Parallèlement, la sélectivité en N<sub>2</sub>O importante dans un premier temps diminue à mesure que la conversion de NO augmente. L'ammoniac n'est pas détecté au cours de cette réaction.

En présence d'oxygène (C.F. figure 8B), contrairement aux observations faites précédemment dans le cadre de l'étude de la réaction NO-H<sub>2</sub>, l'activité du catalyseur au platine augmente. Cette tendance est clairement mise en évidence par une diminution de la température de demi-conversion de 450 à 325°C. La conversion importante du propane montre également que ce dernier est oxydé simultanément par O<sub>2</sub> et NO. Par ailleurs, NO est totalement converti vers 400°C.

## II.3. DISCUSSION ~ CONCLUSION

L'objectif de cette étude préliminaire était d'une part de comparer les performances catalytiques de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, Cu/Zéolithe(y), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction de NO et d'autre part de classer différentes molécules réactives vis-à-vis de

NO suivant leur pouvoir réducteur. L'effet de l'ajout d'oxygène au mélange réactionnel a également été étudié.

Ces différents catalyseurs se distinguent par leur domaine d'application. Pour illustration, Cu/Zéolithe(y) et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont utilisés industriellement dans les procédés de Réduction Catalytique Sélective des NO<sub>x</sub> (S.C.R.). Par contre, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un catalyseur classique trois-voies bien adapté aux problèmes rencontrés en catalyse de post-combustion automobile. Il était intéressant de définir les potentialités du carbure de tungstène pour ce type de réactions sachant que des travaux antérieurs ont montrés certaines analogies entre les propriétés catalytiques du platine et celles du carbure de tungstène.

Avant de conclure sur la formule catalytique présentant un bon compromis entre son activité et sa sélectivité en réduction des NO<sub>x</sub>, il nous apparaît important de rappeler les principaux résultats obtenus dans notre laboratoire concernant les réaction CO-NO<sup>[3,4,5]</sup> et NO-NH<sub>3</sub><sup>[2,5]</sup>.

Les figures 12A, 12B, 13A et 13B permettent de comparer les performances du catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ces deux réactions<sup>[2,5]</sup>. Ce composé s'avère actif et sélectif dans la réaction NO-NH<sub>3</sub>, et l'introduction d'oxygène dans le mélange gazeux exalte notablement ses propriétés catalytiques (la conversion de NO débute à 150°C contre 400°C en absence d'oxygène). Les performances obtenues en terme d'activité dans les réactions CO-NO et NO-NH<sub>3</sub> en absence d'oxygène sont comparables, on ne remarque toutefois pas d'effet bénéfique notable de l'oxygène dans la réduction de NO par CO.

Le catalyseur Cu/zéolithe(y) préalablement calciné sous air à 450°C présente les mêmes tendances que celles observées précédemment sur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction NO-NH<sub>3</sub>, il est beaucoup moins actif en absence qu'en présence d'oxygène (C.F. figures 14B et 15B ). Un point important souligné par Lamonier<sup>[2]</sup> est l'existence en absence d'oxygène de deux domaines de conversion de NO de faible amplitude situés entre 100 et 160°C et aux températures supérieures à 400°C. La sélectivité de la réaction pour la formation de N<sub>2</sub> est remarquable dans le domaine à basse température (environ 98%). Lorsqu'on ajoute O<sub>2</sub>, le catalyseur se comporte sélectivement de la même manière que celle décrite à basse température en absence d'oxygène, avec en outre une nette amélioration de l'activité. L'étude de la réaction

CO-NO montre une meilleure activité de ce catalyseur après calcination sous air à 450°C, en revanche il s'avère moins actif après un traitement réducteur sous hydrogène à 500°C. La comparaison des figures 14A et 15A (catalyseur réduit) révèle ici un effet inhibiteur de l'oxygène sur l'activité et une augmentation de la sélectivité en N<sub>2</sub>O.

Nous avons regroupé dans les graphes 12 à 19 la totalité des tests catalytiques effectués sur chacun des catalyseurs dans cette étude ou lors d'études antérieures afin de pouvoir les comparer plus facilement. Notons que pour les tests NO-CO en présence et en absence d'oxygène le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> testé est le Pt-B qui présente des caractéristiques similaires à celles du Pt-A utilisé pour les autres tests. Notons également que pour ces mêmes réactions le catalyseur WC n'a pas été testé, nous présentons donc ici à titre de comparaison les résultats<sup>[6]</sup> obtenus en absence d'oxygène pour un catalyseur carbure de tungstène et de molybdène supporté sur alumine.

Après examen des résultats présentés sur les figures 12 à 19, il est clair que les quatre solides se classent en deux catégories:

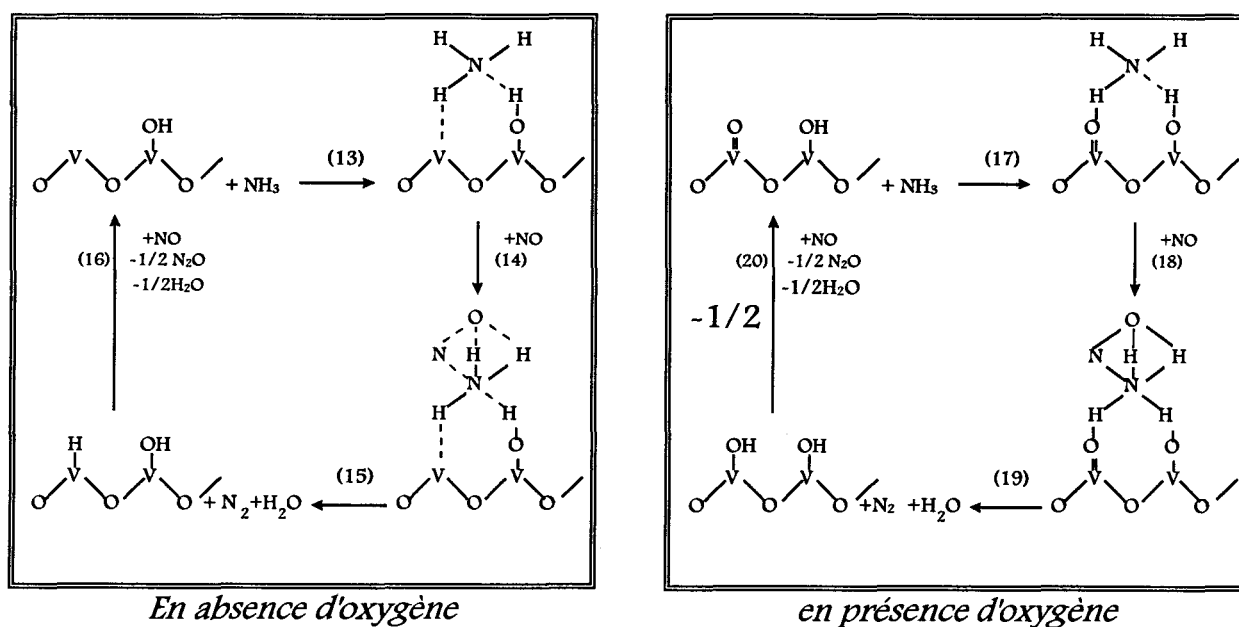
➤ La première catégorie regroupe les catalyseurs V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/zéolithe(y) qui ont une bonne activité uniquement en réduction de NO par NH<sub>3</sub> et spécialement en présence d'oxygène. Dans ces conditions leurs performances sont excellentes autant en ce qui concerne leur activité que leur sélectivité pour la formation de N<sub>2</sub>.

➤ La seconde catégorie concerne Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WC qui présentent une activité vis-à-vis de la réduction de NO par les quatre réducteurs utilisés (notons cependant une exception pour le WC qui semble inactif pour la réduction de NO par le propane).

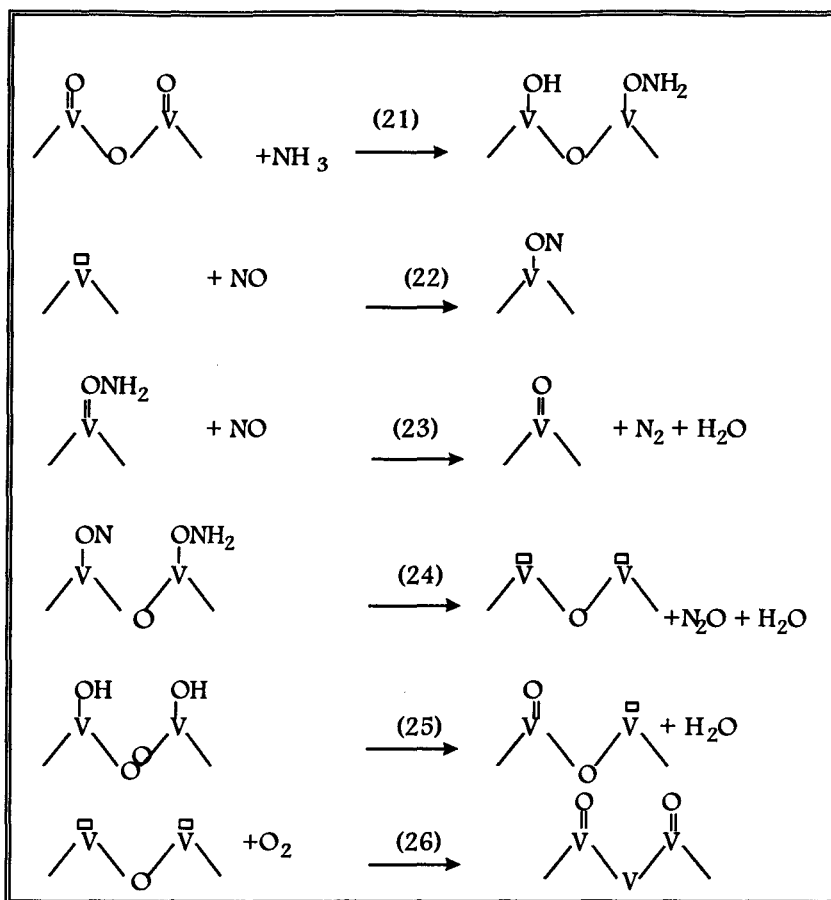
### II.3.1. CATALYSEURS ACTIFS EN RÉDUCTION DE NO PAR NH<sub>3</sub>

Les différences observées dans le comportement catalytique des catalyseurs peuvent apporter quelques éléments de discussion quant aux mécanismes de réaction. Considérons d'abord V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/Zéolithe(y), il est clair que pour ces solides spécifiques de la S.C.R., la réduction de NO par NH<sub>3</sub> représente un cas tout-à-

fait particulier. Il apparaît évident dans ces conditions, que les étapes cinétiquement limitantes sont différentes pour la réduction par NH<sub>3</sub> d'une part et pour la réduction par H<sub>2</sub>, CO ou C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> d'autre part. En particulier, la dissociation de NO en N et O adsorbés évoquée dans le chapitre bibliographique (pour les catalyseurs à base de métaux précieux) ne saurait être envisagée. C'est ce qui a conduit différents auteurs à proposer des mécanismes uniquement applicables à l'action de NH<sub>3</sub> pour ces catalyseurs. En ce qui concerne V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, son mode d'action est toujours sujet à controverse, néanmoins les mécanismes généralement proposés ont en commun de faire intervenir deux sites voisins contenant du vanadium. On peut citer les mécanismes proposés par Miyamoto et coll.<sup>[7]</sup>:

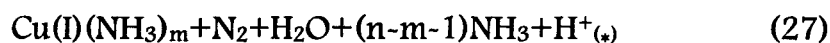


et par Jansen et coll.<sup>[8]</sup>:



Ces deux propositions rendent compte de l'effet bénéfique de la présence d'oxygène à la fois sur l'activité du catalyseur et sur la sélectivité de la réaction.

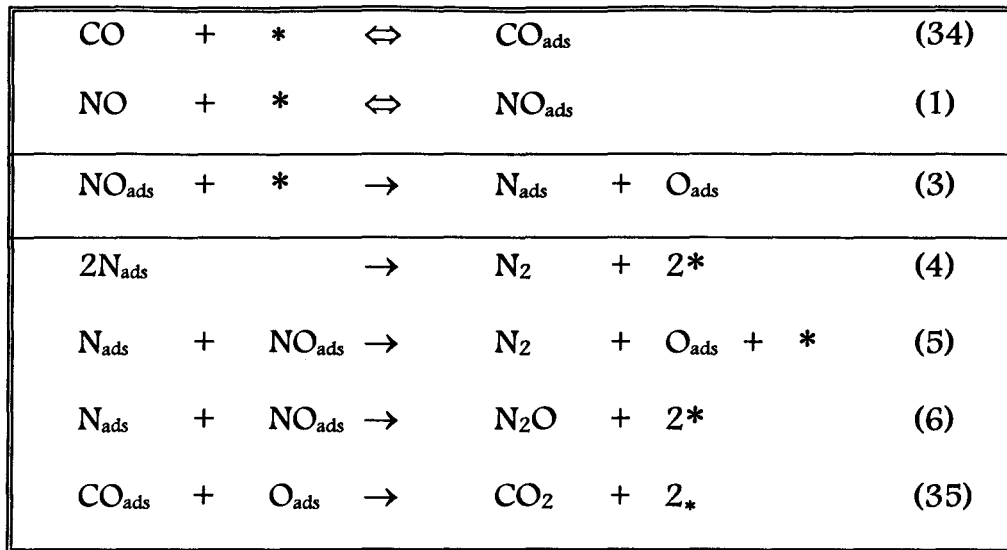
En ce qui concerne le catalyseur Cu/Zéolithe(y) les suites de réactions proposées par Seyama et coll.<sup>[9]</sup> font appel à des complexes du cuivre à l'état d'oxydation (I) ou (II):



*En absence d'oxygène*





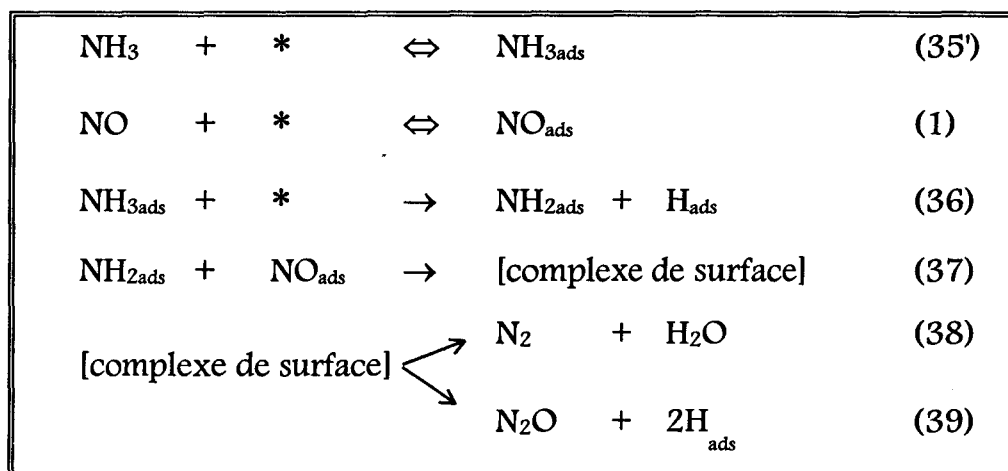


Il a été montré<sup>[4]</sup> que l'étape (3) est cinétiquement limitante et que la sélectivité en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O de la réduction de NO est gouvernée par les étapes (4 à 6). Sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'étape (5) est cependant quatre fois moins rapide que l'étape (6).

Les vitesses beaucoup plus élevées des réactions NO-NH<sub>3</sub> et NO-H<sub>2</sub> (en comparaison de celles mesurées pour la réaction CO-NO) suggèrent un changement de mécanisme réactionnel.

#### B) Réaction NO-NH<sub>3</sub>

Pour la réduction de NO par NH<sub>3</sub> il a été proposé<sup>[14,15]</sup> que la dissociation de NO ne soit plus nécessaire, et que la réaction ait lieu suivant les étapes suivantes:



*En absence d'oxygène*

L'augmentation d'activité en présence d'oxygène serait provoquée par la dissociation des espèces NH<sub>2ads</sub> (ou NH<sub>ads</sub>) pour former N<sub>ads</sub> selon une étape de type :



N<sub>ads</sub> pourrait ensuite réagir très rapidement selon les étapes (4 à 6).

### C) Réaction NO-H<sub>2</sub>

Pour expliquer l'augmentation considérable de l'activité du platine dans la réduction de NO par H<sub>2</sub> (comparativement à la réduction par CO), on invoque une aide à la dissociation de NO par H adsorbé. Rappelons à ce propos le mécanisme inspiré des travaux de Hecker et Bell (sur rhodium), mentionné dans les rappels bibliographiques du début de ce mémoire.

NO	+	*	⇌	NO <sub>ads</sub>	(1)
H <sub>2</sub>	+	2*	⇌	2 H <sub>ads</sub>	(2)
NO <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	N <sub>ads</sub> + OH <sub>ads</sub>	(12)
NO <sub>ads</sub>	+	*	→	N <sub>ads</sub> + O <sub>ads</sub>	(3)
		2N <sub>ads</sub>	→	N <sub>2</sub> + 2 *	(4)
NO <sub>ads</sub>	+	N <sub>ads</sub>	→	N <sub>2</sub> + O <sub>ads</sub> + *	(5)
NO <sub>ads</sub>	+	N <sub>ads</sub>	→	N <sub>2</sub> O + 2*	(6)
N <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	NH <sub>ads</sub> + *	(7)
NH <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	NH <sub>2ads</sub> + *	(8)
NH <sub>2ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	NH <sub>3</sub> + 2*	(9)
H <sub>ads</sub>	+	O <sub>ads</sub>	→	OH <sub>ads</sub> + *	(10)
OH <sub>ads</sub>	+	H <sub>ads</sub>	→	H <sub>2</sub> O + 2*	(11)

Ce mécanisme rend bien compte de la formation de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>, les trois produits de la réduction de NO. Il est remarquable que la présence de l'oxygène gazeux ait peu d'effet sur la vitesse de réduction de NO par H<sub>2</sub> à basse température. Le mécanisme proposé est de ce fait sans doute encore valable en présence d'oxygène. Il suffit alors d'ajouter l'étape compétitive d'adsorption de O<sub>2</sub>:



Ce qui entraînerait une augmentation de vitesse des étapes (10) et (11) pour la formation de H<sub>2</sub>O. A basse température, l'étape (12) est plus rapide que les étapes (10) et (11); Cependant, lorsque la température augmente, la compétition entre NO<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub> pour réagir avec H<sub>ads</sub> (étapes 10, 11 et 12) devient progressivement en faveur des étapes (10) et (11). Un aspect pratique intéressant est ici à relever: si la réduction de NO par H<sub>2</sub> sélectivement en azote ne peut être envisagée en présence

d'oxygène, au contraire en absence d'oxygène cette réaction a lieu sans formation de NH<sub>3</sub> et à température inférieure à 100°C. Bien évidemment, si la conversion de NO n'est pas totale, la sélectivité de la réaction est fortement en faveur de la formation de N<sub>2</sub>O, mais il est envisageable qu'en opérant à des Vitesses Volumiques Horaires (VVH) moins élevées (autorisant la conversion totale de NO), la réduction de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> se produise.

#### D) Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

En ce qui concerne la réduction de NO par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, il faut tout d'abord noter une vitesse de réaction plus faible que celle observée pour la réaction CO-NO pour laquelle l'étape limitante était la dissociation de NO<sub>ads</sub> sur un site libre voisin. Il est probable que cette étape intervienne également dans le mécanisme en produisant O<sub>ads</sub>. C'est probablement l'élimination de O<sub>ads</sub> qui est ici plus lente, ce qui peut être dû à la faible vitesse de l'adsorption dissociative du propane qui constituerait l'étape lente du mécanisme. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre consacré aux rappels bibliographiques le mode d'intervention du propane n'est pas simple, il est le sujet de nombreuses controverses, tant en ce qui concerne le type de site d'activation mis en jeu que le mode d'activation. On peut néanmoins imaginer une adsorption dissociative du propane par exemple selon la réaction:



H<sub>ads</sub> pourrait ensuite réagir avec O<sub>ads</sub> ou avec NO<sub>ads</sub> comme nous l'avons vu précédemment.

Par ailleurs la déshydrogénation oxydante du propane selon:



ne paraît pas invraisemblable aux températures où a lieu la réaction. Le propène est ensuite très réactif vis à vis de O<sub>ads</sub>.

La présence d'oxygène augmente considérablement la vitesse de réaction, non seulement du propane, mais également de NO, puisque comme on l'a mentionné précédemment, les réactions NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> semblent avoir lieu simultanément. Ce résultat est tout à fait remarquable et fort différent des observations faites pour la réaction CO-NO. En effet, si la vitesse de réaction CO-NO est effectivement augmentée en présence d'oxygène, CO réagit préférentiellement avec O<sub>2</sub> et ce n'est que lorsqu'une grande partie de l'oxygène a disparu que la

réduction de NO devient notable<sup>[3]</sup> (dans ce cas la compétition de réaction est très en faveur de CO+O<sub>2</sub> par rapport à CO+NO). En ce qui concerne le propane, on peut penser que la présence d'oxygène (qui s'adsorbe à la surface du platine) favorise soit l'adsorption dissociative du propane selon par exemple:



ou encore la formation d'intermédiaires partiellement oxydés du propane et de grande réactivité vis à vis soit de O<sub>ads</sub> soit plus vraisemblablement de NO<sub>ads</sub>. La simplicité des tests catalytiques effectués dans cette étude n'autorise cependant pas une discussion plus approfondie du phénomène.

#### E) Influence de la nature du réducteur sur la sélectivité de formation de N<sub>2</sub>O

En ce qui concerne la sélectivité de conversion de NO, il faut distinguer le cas de la réduction par NH<sub>3</sub>, puisque la sélectivité en N<sub>2</sub>O y est toujours voisine de 33% en absence d'oxygène. Le mécanisme proposé précédemment rend parfaitement compte de cette observation. Remarquons également qu'un mécanisme analogue à celui proposé sur Cu/Zéolithe(y) pourrait également être évoqué. La conversion de N<sub>2</sub>O n'intervient dans ce cas qu'à température plus élevée, lorsque NO est totalement converti.

Au contraire, pour les trois autres réducteurs (CO, H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) la sélectivité en N<sub>2</sub>O est élevée (proche de 100%) à faible température et faible conversion. On peut d'ailleurs remarquer que pour la réduction par CO et par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> l'évolution de Sel N<sub>2</sub>O est quasiment analogue, avec une décroissance lente à mesure que la température et la conversion augmentent. Ce résultat est en bon accord avec les propositions de mécanisme par dissociation de NO<sub>ads</sub> en N<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub>, puisque dans ce cas la sélectivité est gouvernée par les vitesses relatives des étapes (4,5 et 6). Remarquons également que Sel N<sub>2</sub>O décroît plus rapidement lorsqu'une grande proportion de NO a été convertie.

Le cas de la réduction par H<sub>2</sub> est plus complexe; étant donné la possibilité de formation de NH<sub>3</sub>, aux étapes (4 à 6) de formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O s'ajoutent les étapes (7 à 9) pour la formation de NH<sub>3</sub>. L'examen des courbes d'évolution des sélectivités montre qu'à basse température les étapes N<sub>ads</sub> + NO<sub>ads</sub> (5 et surtout 6) sont

favorisées, sans doute à cause de la faible dissociation de NO<sub>ads</sub> et du fort taux de recouvrement en NO. Lorsque la température augmente, les étapes d'hydrogénation successives de N<sub>ads</sub> (7, 8 et 9) voient leur vitesse augmenter, ce qui entraîne un appauvrissement de la surface en N<sub>ads</sub> et donc une diminution de Sel N<sub>2</sub> (par diminution de la probabilité de recombinaison de deux N<sub>ads</sub>). Notons également que pour des températures supérieures à 200°C la réduction de NO (ou N<sub>2</sub>O) par NH<sub>3</sub> (ou ses fragments adsorbés) peut également intervenir.

L'apparition de NH<sub>3</sub> n'intervient pas dans la réduction de NO par le propane, ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où l'activation du propane génère des atomes H<sub>ads</sub>. Ceci peut être lié au fait que l'activité du platine pour la réduction par le propane ne devient notable qu'à des températures élevées, ce qui entraîne un faible taux de recouvrement en H<sub>ads</sub> et une forte réactivité des fragments NH<sub>ads</sub>, NH<sub>2ads</sub> ou de NH<sub>3ads</sub>. Dans ces conditions, NH<sub>3</sub> n'est pas formé ou est rapidement converti. Curieusement, l'augmentation de la conversion de NO par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne s'accompagne pas d'une diminution de la sélectivité en N<sub>2</sub>O, alors qu'il a été démontré<sup>[4]</sup> sur ce même catalyseur que cette sélectivité est sensible aux variations de la pression partielle de NO dans le mélange réactionnel. Ceci pourrait être un argument démontrant que le mécanisme de transformation des NO<sub>x</sub> dépend des conditions expérimentales, notamment en présence d'oxygène où il apparaît dans la littérature que l'espèce oxydante pourrait être NO<sub>2ads</sub>. Une autre explication possible est liée à la présence d'espèces résultant de l'oxydation partielle de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ces espèces plus fortement adsorbées que N<sub>2</sub>O à la surface du catalyseur empêcheraient l'adsorption de ce dernier et entraîneraient une diminution de sa réduction. La formation de telles espèces partiellement oxydées a déjà été observée, comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique. Rappelons également que les réactions sont menées en milieu très légèrement réducteur, ce qui favorise la formation d'espèces résultant d'une oxydation incomplète du propane.

Enfin, nous terminerons cette discussion en évoquant les propriétés catalytiques du carbure de tungstène. Son comportement sélectif dans la réaction NO-H<sub>2</sub> est remarquable car présentant certaines similitudes avec celui du platine. Bien sûr, son activité globale (estimée à partir de la température d'allumage) est

nettement inférieure à celle du platine, cependant celle-ci est difficilement comparable avec celle du Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compte tenu qu'il n'est pas facile d'estimer un ordre de grandeur de l'activité intrinsèque de ces deux catalyseurs. Il faut noter la remarquable sélectivité en NH<sub>3</sub>, puisque si WC ne peut être envisagé comme catalyseur pour la réduction de NO en N<sub>2</sub>, il peut être un excellent catalyseur pour la synthèse de NH<sub>3</sub> à partir de NO. L'introduction d'oxygène entraîne une désactivation sévère du catalyseur, qui est vraisemblablement liée à une oxydation de WC en WO<sub>3</sub>. Par conséquent, l'emploi de ces catalyseurs en réduction des NO<sub>x</sub> est restreint au milieu réducteur, ce qui limite considérablement la perspective de développement pour ce type de matériau.

Ainsi, seul le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une bonne activité en réduction de NO quelque soit le réducteur employé (y compris en présence d'oxygène). Ce type de catalyseur a donc été choisi pour la suite de cette étude.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 
- <sup>1</sup> Nouveau traité de chimie minérale, P. Pascal tome XIX, Masson et cie Editeurs (1958)737
  - <sup>2</sup> -J.F. Lamonier, thèse Lille (1993)
  - <sup>3</sup> -C. Dathy, thèse Lille (1993)
  - <sup>4</sup> -J.J. Lecomte, thèse Lille (1996)
  - <sup>5</sup> -G.Leclercq, L.Leclercq, C. Dathy, J.F. Lamonier, P. Malfoy, M.Prigent, G.Mabilon, Proceedings of the 6<sup>th</sup> Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions in Turku (Finland) AAU CCRG Report 94-10, 437(1994)
  - <sup>6</sup> - G. Leclercq, C. Dathy, J.J. Lecomte, P. Granger, M. Mabilon, M. Prigent, L. Leclercq in "three-way automotive catalysis. fundamental approach to precious metal catalyst Preparation and aging. Reaction mechanisms, Kinetic and modeling", Editions Tecnip, chap 8, G. Mabilon and M. Prigent Eds
  - <sup>7</sup> -A. Miyamoto, K. Kobashi, M. Inomata, V. Murakami, J. Phys. Chem., 74, 2690 (1970)
  - <sup>8</sup> -F.J.J.G. Jansen, F.M.G. Van Den Kerkhof, H. Bosch, J.H.R. Ross, J. Phys. Chem., 91, 5921 (1987)
  - <sup>9</sup> -M. Mizumoto, N.Yamazoe, T.Seyama, J. Catal., 55 n°2, 319 (1978)
  - <sup>10</sup> -D'Arcy Lorimer and A.T. Bell, J.Catal., 59, 223(1979)
  - <sup>11</sup> - W. Aldoch and H.G. Linz, Surf. Sci., 78, 69 (1978)
  - <sup>12</sup> - K.Y.S. Ng, D.N. Belton, S.J. Schmieg and G.B. Fisher, J. Catal.,146, 394 (1994)
  - <sup>13</sup> -W.C. Hecker, A.T. Bell, J. Catal., 84, 200 (1983)
  - <sup>14</sup> -K. Otto, M. Shelef, T.J. Kummer, J. Phys. Chem., 74, 2690 (1970)
  - <sup>15</sup> -J.L. Gland, V.N. Korchak, J. Catal., 55, 324 (1978)



## CHAPITRE III



Réduction de NO par H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur des catalyseurs à base de métaux précieux



### III. RÉDUCTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'HYDROGÈNE ET PAR LE PROPANE SUR DES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX..... 73

III.1.	RÉACTION NO-H <sub>2</sub> .....	73
III.1.1.	<i>Comparaison de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs monométalliques, intérêt des catalyseurs bimétalliques</i> .....	73
A.	Réaction NO-H <sub>2</sub> sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
B.	Réaction NO-H <sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
III.1.2.	<i>Influence de l'addition d'oxygène</i> .....	76
A.	Réaction NO-H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
III.2.	RÉACTION NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	77
III.2.1.	<i>Comparaison de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs monométalliques, intérêt des catalyseurs bimétalliques</i> .....	77
A.	Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sur Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
B.	Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
C.	Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
III.2.2.	<i>Influence de l'ajout d'oxygène</i> .....	79
A.	Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> sur Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
B.	Réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -O <sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
III.3.	DISCUSSION - CONCLUSION.....	81
III.3.1.	<i>Réactions NO-CO et NO-H<sub>2</sub></i> .....	81
A.	Réaction NO-CO influence de la composition du catalyseur sur son activité en réduction de NO .....	81
B.	réaction NO-H <sub>2</sub> influence de la composition du catalyseur sur son activité en réduction de NO.....	82
C.	Influence de la nature de l'agent réducteur sur la sélectivité des catalyseurs .....	83
III.3.2.	<i>Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i> .....	86
A.	Influence de la nature du catalyseur sur son activité en réduction de NO .....	86
B.	Evolution des sélectivités en produit de réaction .....	87
C.	Effet de l'oxygène dans la réaction NO-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	87

---

## III. RÉDUCTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'HYDROGÈNE ET PAR LE PROPANE SUR DES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX

---

Le chapitre précédent portant sur l'étude de la réduction de NO par divers réducteurs sur plusieurs catalyseurs a montré que, sur les quatre catalyseurs choisis, seul le platine est susceptible d'être utilisé dans la réduction de NO quel que soit le réducteur utilisé. Nous avons poursuivi ce travail en étudiant l'influence de l'addition de rhodium au platine et en nous concentrant plus particulièrement sur la réduction par H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Nous comparerons nos résultats à ceux obtenus dans la réaction CO-NO qui a déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire<sup>[1,4]</sup>.

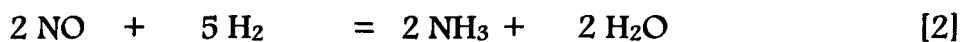
### III.1. RÉACTION NO-H<sub>2</sub>

#### III.1.1. COMPARAISON DE L'ACTIVITÉ ET DE LA SÉLECTIVITÉ DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES, INTÉRÊT DES CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES

Nous avons reporté dans cette partie les résultats concernant les tests catalytiques effectués en programmation de température dans la réaction NO-H<sub>2</sub>. Le mode opératoire utilisé lors de ces tests est conforme à la description faite dans la partie expérimentale.

Les résultats concernant le platine sur alumine ayant été rapportés et discutés dans le chapitre précédent, nous présenterons donc les résultats concernant le rhodium (Rh-A) et le platine-rhodium (Pt-Rh-B) supportés sur alumine. Les différentes courbes de conversion de NO et de sélectivité en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O en fonction de la température sont présentées dans le fascicule séparé.

Rappelons les réactions à considérer:



### A. Réaction NO-H<sub>2</sub> sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### a. Résultats

Sur la figure 20A sont représentées les courbes de conversion de NO et H<sub>2</sub> et les courbes de sélectivité en fonction de la température, obtenues pour le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On remarque que la conversion des réactifs initiaux débute à une température supérieure à celle observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (150°C contre 50°C). A 220°C les conversions de NO et H<sub>2</sub> sont totales. N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> sont des produits primaires de la réaction sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C.F. figure 20B). Malheureusement, ce catalyseur présente initialement un comportement peu sélectif vis à vis de la formation de N<sub>2</sub> tout comme Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, l'observation essentielle est l'absence de formation de NH<sub>3</sub> dans le domaine de température de l'étude. Parallèlement, la diminution de la conversion de NO à conversion totale de H<sub>2</sub> n'est plus observée. Au delà de 240°C, NO est totalement converti en N<sub>2</sub> (contre 360°C sur platine).

Pour tenter de mieux expliquer l'évolution des sélectivités, nous avons tracé les taux de conversion de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O en fonction du taux de conversion global de NO. On peut voir sur la figure 20B que ces taux de conversion augmentent conjointement pour TC NO < 70 %. Toutefois, la vitesse de formation de N<sub>2</sub>O est 5 fois plus rapide que celle de N<sub>2</sub>. Quand le taux de conversion global de NO atteint 70% le taux de conversion de NO en N<sub>2</sub>O diminue brusquement alors que le taux de conversion de NO en N<sub>2</sub> se met à augmenter.

#### b. discussion

La réduction de NO par H<sub>2</sub> sur ce catalyseur ne laisse apparaître que deux domaines d'activité:

- Un premier domaine où la conversion de NO incomplète se fait exclusivement en N<sub>2</sub>O.
- Un deuxième domaine dans lequel la formation d'azote est quasiment exclusive.

L'absence de formation de NH<sub>3</sub> sur ce catalyseur se traduit par la disparition du domaine de température observé sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans lequel les sélectivités suivaient une évolution complexe. Dans ce cas le taux de conversion de H<sub>2</sub> est en accord avec les stoechiométries des réactions [1] et [3].

## B. Réaction NO-H<sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### a. Résultats

La conversion de NO et H<sub>2</sub> sur ce catalyseur (C.F.figure21) débute à une température (70-80°C) intermédiaire à celles observées sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'allure des courbes de conversion est comparable à celle observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, on remarque une diminution de la conversion de NO, le minimum localisé vers 220°C coïncide à nouveau avec le maximum de production de NH<sub>3</sub>. Par ailleurs, la réduction totale de NO en N<sub>2</sub> s'effectue à une température supérieure à celle obtenue sur le catalyseur au rhodium, voisine de celle obtenue sur le catalyseur au platine. Nous avons pu dans ce cas suivre par chromatographie l'évolution de la concentration en hydrogène. On peut constater que la conversion en hydrogène est totale dès 160°C, alors que le taux de conversion "apparent" de H<sub>2</sub> (TC H<sub>2</sub>) n'est que de 81% à cette température. Ces deux taux de conversion ne seront égaux qu'après 280°C, température à laquelle la formation en ammoniac devient très faible. La production d'ammoniac est plus importante que sur platine seul, elle passe par un maximum de 53% autour de 230°C. La sélectivité en N<sub>2</sub>O est également plus élevée que sur platine sur alumine sur un large domaine à basse température, mais correspond en fait à une moins grande activité.

### b. Discussion

L'ajout de rhodium au catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se traduit par une diminution de la température d'allumage de 45 °C, et conséquemment par une sélectivité en N<sub>2</sub>O plus élevée à basse température. La plus forte production de NH<sub>3</sub> explique la baisse d'activité en réduction de NO plus importante que sur platine sur alumine (par épuisement de l'hydrogène). L'écart observé dans la valeur du taux de conversion de H<sub>2</sub> calculé selon les deux méthodes décrites dans la partie expérimentale met en évidence un défaut dans la détection des produits de réaction. Cet écart intervient uniquement lorsque NH<sub>3</sub> est produit, il s'agit donc vraisemblablement d'une surestimation de la concentration de NH<sub>3</sub>.

### III.1.2. INFLUENCE DE L'ADDITION D'OXYGÈNE

Nous avons dans le chapitre précédent observé l'influence de l'oxygène sur la réaction NO-H<sub>2</sub> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous allons étudier à présent l'influence de l'ajout de rhodium au catalyseur au platine dans ces mêmes conditions.

#### A. Réaction NO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Comme sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en présence d'oxygène, la réaction H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> entre en compétition avec NO- H<sub>2</sub> (C.F. figure 23). La compétition semble favorable à NO-H<sub>2</sub> à basse température, mais à partir de 130°C environ la situation s'inverse et H<sub>2</sub> est surtout consommé par l'oxygène, ce qui entraîne une décroissance de la conversion de NO. On peut remarquer que la conversion maximum de NO n'est ici que d'environ 30% alors qu'elle atteignait presque 55% sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les conditions de réactions employées dans cette étude. Cet effet est probablement dû à l'intervention du rhodium, plus actif<sup>[2]</sup> que le platine pour la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, ce qui entraîne un appauvrissement plus grand en hydrogène et une diminution de la vitesse de la réaction NO+H<sub>2</sub>.

A partir de 230°C la conversion de NO augmente à nouveau lentement en fonction de la température, on peut imaginer que cet accroissement de l'activité provient de l'action du rhodium qui deviendrait plus actif que le platine pour la réduction de NO à température élevée. De même la sélectivité est fortement modifiée par la présence d'oxygène, on n'observe plus la formation de NH<sub>3</sub>, probablement pour les mêmes raisons que celles proposées pour le platine. La sélectivité en N<sub>2</sub>O reste élevée jusque 400°C, ceci est sans doute à relier aux faibles conversions de NO mesurées. A partir de 400°C la conversion de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> se produit de façon notable. Il nous semble hasardeux de discuter davantage de l'évolution des sélectivités en fonction de la température puisque de nombreux facteurs interviennent: la conversion de NO et également les énergies d'activation des étapes de recombinaison de N et NO adsorbés (étapes 4, 5 et 6) ainsi que les énergies d'activation des étapes de dissociation de NO (étapes 3 et 12).

## III.2. RÉACTION NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

### III.2.1. COMPARAISON DE L'ACTIVITÉ ET DE LA SÉLECTIVITÉ DES CATALYSEURS MONOMÉTALLIQUES, INTÉRÊT DES CATALYSEURS BIMÉTALLIQUES

Nous avons reporté dans cette partie les résultats concernant les tests catalytiques effectués en programmation de température dans la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Le mode opératoire utilisé lors de ces tests est conforme à la description faite dans la partie expérimentale. Nous avons présenté dans le chapitre précédant les résultats concernant le platine, nous détaillerons cependant à nouveau ces résultats en nous focalisant plus particulièrement sur l'évolution des conversions de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O.

Les réactions à considérer sont les suivantes:

10	NO	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	=	5 N <sub>2</sub>	+	3 CO <sub>2</sub>	+	4 H <sub>2</sub> O	[6]
14	NO	+	2 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	=	7 N <sub>2</sub>	+	6 CO	+	8 H <sub>2</sub> O	[7]
20	NO	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	=	10 N <sub>2</sub> O	+	3 CO <sub>2</sub>	+	4 H <sub>2</sub> O	[8]
14	NO	+	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	=	7 N <sub>2</sub> O	+	3 CO	+	4 H <sub>2</sub> O	[9]

#### A. Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réduction catalytique du monoxyde d'azote par le propane sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 24), se caractérise comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent par une faible activité à partir de 250°C, cette activité augmente lentement avec la température pour atteindre 83% de conversion de NO à 493°C. On observe la formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O (figure 24B) conjointement sur la totalité du domaine de réduction de NO. N<sub>2</sub>O est formé en majorité par rapport à N<sub>2</sub> à faible conversion (TC NO inférieur à 35%) mais très vite la production de N<sub>2</sub> augmente et au-dessus de 50% de conversion de NO la production d'azote continue d'augmenter alors que celle de N<sub>2</sub>O se stabilise puis diminue. Cela se traduit par une diminution de la sélectivité en N<sub>2</sub>O. La sélectivité en N<sub>2</sub>O est de ce fait influencée par la conversion de NO et par la température de réaction.

Dans le même temps, on observe une faible conversion de propane (figure 24A) exclusivement en CO<sub>2</sub> conformément aux réactions [6] et [8]. Dans ces

conditions, la conversion de propane ne dépasse pas 8% à 500°C en bon accord avec les stoechiométries des réactions considérées. Notons, qu'à haute température, nous avons détecté par chromatographie un pic de faible surface qui pourrait être attribué à du méthane (quelques ppm tout au plus), mais ce composé n'a pu être identifié avec certitude. Cette conversion de propane en méthane n'a pas été prise en compte dans le calcul du taux de conversion.

#### B. Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réduction de NO (C.F. figure 25) débute dans ce cas à 270°C, elle augmente d'abord lentement (11% à 345°C) puis beaucoup plus rapidement pour être totale dès 390°C et ce jusque 500°C, la température d'allumage est de 380°C.

En dessous de 40% de conversion de NO, la sélectivité en N<sub>2</sub>O est stable autour de 45%. Pour des conversions de NO supérieures à 50% la production de N<sub>2</sub>O se stabilise puis diminue alors que la production de N<sub>2</sub> continue d'augmenter. La baisse de sélectivité en N<sub>2</sub>O ne devient cependant importante qu'autour de 400°C, température à laquelle la conversion de NO est totale. Notons également que nous avons observé la formation de NH<sub>3</sub> pour des températures supérieures à 430°C, en petite quantité d'abord puis de l'ordre de 15% de la conversion de NO à 500°C.

La conversion de propane se fait exclusivement en CO<sub>2</sub> à basse température conformément à la stoechiométrie des réactions [6] et [8]. A partir de 400°C on observe la formation en quantité non négligeable du composé déjà évoqué pour la réaction sur platine et qui pourrait être du méthane. Le taux de conversion de propane représenté sur la figure 25A est calculé pour la seule formation de CO<sub>2</sub>, en réalité à 500°C 10% de propane supplémentaire sont convertis.

#### C. Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On observe dans ce cas (C.F. figure 26) un comportement très proche de celui de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une activité qui débute vers 250°C, une température d'allumage de 370°C et une température de conversion totale de 384°C. Pour une conversion de NO inférieure à 40% il y a formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O, toutefois dans ce cas la production de N<sub>2</sub>O est 3 fois supérieure à celle de N<sub>2</sub>. Au-dessus de 40% de conversion de NO la production de N<sub>2</sub>O chute alors que celle de N<sub>2</sub> augmente. La

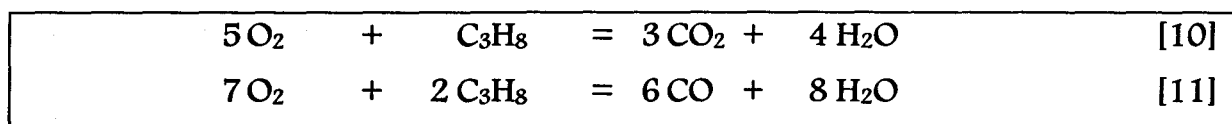


réduction de NO est sélective en azote à partir de 420°C. Par ailleurs, nous n'avons pas observé la formation d'ammoniac dans ce cas.

La conversion du propane se fait également sur ce catalyseur suivant les réactions [6] et [8]. On remarque également une faible production de "méthane"(non reportée sur les graphes). La conversion du propane en ce composé reste cependant inférieure à 4% en fin de test.

### III.2.2. INFLUENCE DE L'AJOUT D'OXYGÈNE

Pour cette étude, nous avons ajouté de l'oxygène au milieu en restant proche de la stoechiométrie, conformément aux réactions [10] et/ou [11].



#### A. Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### a. Résultats

Pour ce catalyseur, l'apport d'oxygène se traduit (C.F. figure 27A) par une diminution de l'activité en réduction de NO. Celle ci ne débute qu'après 280°C, mais surtout, elle augmente beaucoup plus lentement qu'en absence d'oxygène (température d'allumage de 470°C contre 380°C).

La conversion de NO à basse température (inférieure à 400°C) se fait dans ce cas avec une bonne sélectivité (Sel N<sub>2</sub>O < 20%). Dans un premier temps, l'augmentation d'activité se fait essentiellement par la formation de N<sub>2</sub> (C.F. figure 27Bis). Pour des conversions de NO supérieures à 60% par contre, la formation d'azote augmente alors que celle de N<sub>2</sub>O chute et à 500°C la réaction est totale et sélective. On ne détecte par ailleurs aucune trace de NH<sub>3</sub> sur la totalité du domaine de température de cette étude.

La conversion d'oxygène (C.F. figure 27) débute simultanément à la conversion de NO, indiquant ainsi que le propane est oxydé aussi facilement par ces deux composés. L'oxydation du propane se fait exclusivement en CO<sub>2</sub>, hormis à 500°C où on observe la formation de CO (pour 4% du propane). Notons également qu'au-dessus de 400°C on a observé la formation en faible quantité de "CH<sub>4</sub>", ce composé a totalement disparu à 500°C au profit de CO.

### *b. Discussion*

Comme on vient de le voir, à 500°C la conversion du propane est totale, or si l'on tient compte de la teneur en oxygène du mélange, cette conversion conformément aux réactions [6] et [10] ne devrait pas dépasser 90%. Il est donc probable que la conversion supplémentaire de propane provienne de la réaction entre C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et H<sub>2</sub>O, réaction favorisée sur rhodium qui peut produire CH<sub>4</sub> ou CO suivant les conditions opératoires<sup>[3]</sup>.

## B. Réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### *a. Résultats*

L'activité de ce catalyseur pour cette réaction débute à 250°C (C.F. figure 28) elle augmente plus rapidement qu'en absence d'oxygène et la température d'allumage est dans ce cas de 330°C contre 370°C en absence d'oxygène. De même, la conversion de NO est totale à 345°C contre 384°C. La sélectivité en N<sub>2</sub>O de la réaction est, à basse conversion de NO, du même ordre de grandeur (60-70%) qu'en absence d'oxygène et la réaction est sélective en azote dès 385°C. Ajoutons également que nous n'avons pas observé la formation d'ammoniac.

L'oxydation du propane se fait conjointement par O<sub>2</sub> et NO comme en témoigne la forte conversion du propane. Pour des températures supérieures à 350°C, on observe la formation du composé supposé être CH<sub>4</sub> et de CO (figure 29B), la concentration en CH<sub>4</sub> reste stable et très faible lorsque la température augmente, alors que la formation de CO augmente. Dans le même temps, la formation de CO<sub>2</sub> reste stable de même que la consommation d'oxygène qui est totale depuis 345°C.

### *b. Discussion*

L'apport d'oxygène a un effet bénéfique sur l'activité comme sur la sélectivité et permet d'abaisser d'environ 40°C les températures caractéristiques (allumage, conversion sélective). En ce qui concerne le propane, la conversion à haute température augmente avec formation de CH<sub>4</sub> et de CO, sans qu'il y ait diminution du CO<sub>2</sub> formé. De plus la conversion du propane devient quasiment totale à 500°C alors que la concentration en oxygène ne le permet théoriquement pas.

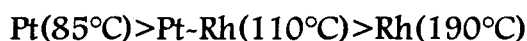
L'augmentation de la conversion du propane est concomitante à la formation de CH<sub>4</sub> et de CO, elle peut donc avoir deux origines: d'une part le réformage à l'eau du propane, d'autre part l'oxydation incomplète de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> par O<sub>2</sub> (réaction 11).

Par ailleurs, si on compare l'activité de ce catalyseur avec celles des catalyseurs monométalliques dans les mêmes conditions, on constate que l'activité est identique à celle du platine et supérieure à celle du rhodium, mais la sélectivité en N<sub>2</sub>O est bien meilleure sur ce bi-métal que sur chacun des monométaux.

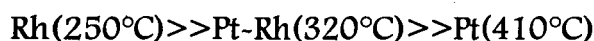
### III.3.DISCUSSION - CONCLUSION

#### III.3.1.RÉACTIONS NO-CO ET NO-H<sub>2</sub>

Nous débuterons cette discussion par le système Pt-Rh. La comparaison des activités en réduction de NO par H<sub>2</sub> permet d'établir la séquence suivante par ordre de réactivité croissante (estimée à partir des températures d'allumage):



Cette séquence est tout à fait l'inverse de celle obtenue précédemment au laboratoire<sup>[4]</sup> pour la réaction CO-NO



#### A. Réaction NO-CO influence de la composition du catalyseur sur son activité en réduction de NO

L'étude cinétique<sup>[1]</sup> de la réaction CO+NO avait permis de comprendre les raisons de l'ordre d'activité observé en fonction du catalyseur:

- sur platine l'adsorption de CO est beaucoup plus forte que celle de NO ( $\lambda_{\text{CO}} = 120 \text{ atm}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{NO}} = 15 \text{ atm}^{-1}$  à 300°C).
- la situation est complètement inverse sur rhodium ( $\lambda_{\text{NO}} = 470 \text{ atm}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{CO}} = 70 \text{ atm}^{-1}$ ).

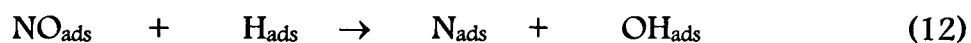
Par conséquent, la constante d'équilibre d'adsorption de CO est du même ordre de grandeur sur les deux métaux bien que légèrement inférieure sur rhodium. Au contraire, l'adsorption de NO est sensiblement plus forte sur rhodium que sur platine. Par ailleurs, la constante de vitesse de l'étape (3) cinétiquement limitante (la

dissociation de NO adsorbé) est environ 20 à 30 fois plus grande sur rhodium que sur platine (225.10<sup>-3</sup> contre 11.10<sup>-3</sup> mol/h.g de catalyseur ou 12300 contre 400 mol/h.atome de métal en surface). Donc, la bien meilleure activité du rhodium dans la réaction CO-NO est due à la fois à la force d'adsorption de NO (reliée au taux de recouvrement de la surface en NO) et à la bonne réactivité de NO adsorbé. Néanmoins, les forts taux de recouvrement du rhodium par CO et NO adsorbés sont susceptibles de réduire la probabilité de trouver un site libre pour la dissociation de NO adsorbé.

Sur le catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il semblerait qu'il y ait adsorption non compétitive de NO et CO, puisque NO s'adsorberait préférentiellement sur rhodium et CO sur platine. Cela paraît parfaitement normal étant donné les grandes différences entre  $\lambda_{NO}$  et  $\lambda_{CO}$  sur les deux métaux. Un autre résultat intéressant issu de l'étude cinétique menée sur Pt-Rh est que, dans les conditions de réaction, NO adsorbé sur rhodium se dissocierait de préférence sur un site libre de platine (sur lequel se fixerait l'atome d'oxygène). Ce résultat surprenant à priori, peut néanmoins se comprendre si l'on considère que  $\lambda_{NO}$  sur rhodium est nettement plus élevé que  $\lambda_{CO}$  sur platine. Par conséquent, le nombre de sites de platine libres à proximité de NO adsorbé est probablement nettement plus élevé que le nombre de sites de rhodium libres. Remarquons que, pour rendre compte de la grande différence de réactivité entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ces deux catalyseurs ayant la même teneur en rhodium), il faudrait admettre que les sites nécessaires pour dissocier NO<sub>ads</sub> sont composés de plusieurs atomes métalliques voisins. Ceci est corroboré par les études de surface sur monocristaux qui montrent que les sites d'adsorption sont généralement composés de 3 ou 4 atomes voisins.

#### B. réaction NO-H<sub>2</sub> influence de la composition du catalyseur sur son activité en réduction de NO

L'ordre inverse observé en ce qui concerne l'activité dans la réaction NO-H<sub>2</sub> en fonction du catalyseur montre que pour cette réaction l'étape limitante n'est plus la même que pour CO-NO, ce qui est en bon accord avec les suggestions faites dans la littérature qui proposent l'intervention de l'étape (12):



On comprend bien dans ces conditions que l'adsorption extrêmement forte de NO sur rhodium ( $\lambda_{\text{NO}}=470 \text{ atm}^{-1}$ ) va empêcher l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub> qui nécessite la présence de deux sites voisins. Ainsi, la probabilité d'intervention de l'étape (12) par rapport à l'étape (3) est réduite. On peut remarquer d'ailleurs que pour Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la courbe de variation du taux de conversion de NO avec la température est assez semblable pour les réductions de NO par CO et par H<sub>2</sub> (C.F. figures 20 et 20 bis).

L'adsorption beaucoup plus faible de NO sur platine ( $\lambda_{\text{NO}}=10-15 \text{ atm}^{-1}$ ) n'empêche pas l'adsorption de H<sub>2</sub> et permet à l'étape (12) beaucoup plus rapide que l'étape (3) de se produire. C'est sans doute ce qui explique l'augmentation considérable d'activité observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction NO-H<sub>2</sub> par rapport à la réaction NO-CO. (température d'allumages respectives de 85 et 410°C).

Sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une situation analogue à celle observée pour la réaction CO-NO se produit probablement également pour la réaction NO-H<sub>2</sub>: NO s'adsorbe sans doute préférentiellement sur rhodium, tandis que H<sub>2</sub> s'adsorbe sur platine. Néanmoins, on peut là aussi s'étonner que Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui contient autant de platine que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% en poids) soit moins actif que ce dernier. Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer cette observation:

- Il est possible que la très forte adsorption de NO sur rhodium entraîne un enrichissement superficiel en rhodium et donc une diminution du nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés à la surface.
- Il est également possible que l'adsorption d'hydrogène se fasse sur un site multiple et la dilution du platine par le rhodium entraîne la diminution de la probabilité de trouver plusieurs atomes de platine voisins et donc la diminution de la vitesse de l'étape (36) de dissociation de NO<sub>ads</sub> sur H<sub>ads</sub>.

### C. Influence de la nature de l'agent réducteur sur la sélectivité des catalyseurs

La comparaison des sélectivités pour les trois catalyseurs et les deux réducteurs différents est difficile puisque les températures auxquelles ont lieu ces réactions sont différentes. On peut néanmoins faire un certain nombre de remarques.

### a. sélectivité en NH<sub>3</sub>

Pour la réaction NO-H<sub>2</sub> Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se distingue par une forte sélectivité pour la formation de NH<sub>3</sub>. Ceci est en bon accord avec un fort taux de recouvrement par l'hydrogène, ce qui va favoriser les étapes (7, 8, 9) de formation de NH<sub>3</sub> par rapport aux étapes (4, 5, 6) de formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O. Comme on l'a déjà signalé au chapitre précédent, la diminution de la sélectivité en NH<sub>3</sub> à haute température est sans doute liée aux réactions NO+NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>, mais également à une diminution de la formation initiale de NH<sub>3</sub> par suite de la diminution du taux de recouvrement en N et H adsorbés inhérente à l'augmentation de température.

Au contraire sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, par suite de l'inhibition par NO, l'hydrogène est très peu adsorbé, de fait la formation de NH<sub>3</sub> n'est pratiquement pas observée.

### b. Sélectivités en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O

Pour mieux comparer la sélectivité de conversion de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O nous avons rassemblé les courbes de variation de la conversion de NO en N<sub>2</sub>O d'une part et en N<sub>2</sub> d'autre part en fonction de la conversion de NO (figure 30 à 33).

### ☞ Réaction NO-CO

On considère d'abord la réduction de NO par CO sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C.F. figure 30A ) la sélectivité initiale en azote (à faible conversion de NO) est pratiquement nulle (pente à l'origine de la courbe TC N<sub>2</sub>= f(TC NO) très faible).

Sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le rapport initial de ces vitesses de formation (v<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/v<sub>N<sub>2</sub></sub>) est voisin de 1,7 (figure 31A), une valeur très proche (1,8) est obtenue sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 32A). Cette sélectivité N<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O est gouvernée par les étapes (4, 5 et 6). On voit donc que sur platine à faible conversion de NO et basse température la recombinaison de deux atomes d'azote adsorbés n'a lieu que de façon négligeable. Ceci probablement à cause de la faible dissociation de NO. De même, la réaction entre NO<sub>ads</sub> et N<sub>ads</sub> conduit essentiellement à la formation de N<sub>2</sub>O. Au contraire, sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> se forme initialement à faible conversion et jusqu'à des conversions de NO voisines de 80% le rapport (v<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/v<sub>N<sub>2</sub></sub>) est sensiblement constant. Par ailleurs, une étude préalable a montré que sur Rh et Pt-Rh, la sélectivité en N<sub>2</sub>O est insensible aux variations de P<sub>NO</sub>, P<sub>CO</sub> et également aux variations de température, ce qui tend à prouver que N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O se forment à partir d'une étape commune: la réaction entre N<sub>ads</sub> et NO<sub>ads</sub>. Ainsi, sur rhodium la réaction N<sub>ads</sub> + NO<sub>ads</sub>

ne conduit pas à la formation majoritaire de N<sub>2</sub>O, contrairement à ce qu'on observe sur platine. L'évolution de ( $V_{N_2O}/V_{N_2}$ ) avec la conversion de NO est semblable sur rhodium et sur platine-rhodium, ceci n'a rien de surprenant puisque l'étude cinétique dont on a résumé plus haut les résultats a montré que NO s'adsorbe sur rhodium pour le catalyseur bimétallique. Après dissociation de NO<sub>ads</sub>, l'atome d'azote reste adsorbé sur rhodium et par conséquent, les étapes qui gouvernent la sélectivité concernent uniquement des espèces N et NO adsorbées sur rhodium. Sur rhodium, la conversion de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> (décelée par la chute de TC N<sub>2</sub>O) ne débute que lorsqu'une forte proportion de NO a été converti. Cela pourrait suggérer que la présence de NO inhibe la réduction de N<sub>2</sub>O. Au contraire, sur platine TC N<sub>2</sub> augmente plus rapidement que TC N<sub>2</sub>O en fonction de TC NO (pratiquement pour une conversion globale de NO supérieure à 10%). Par conséquent, il semblerait que NO soit moins inhibiteur pour la réduction de N<sub>2</sub>O sur platine. Nous reviendrons plus tard sur cette dernière observation qui nous a incité à entreprendre l'étude cinétique de la réduction de N<sub>2</sub>O par CO décrite dans un des prochains chapitres.

Rappelons néanmoins que dans ces expériences en programmation de température, la variation de conversion est liée à une variation de température. Les observations qui viennent d'être faites, en particulier sur les comportements différents de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une part et de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'autre part, sont peut être dues en partie aux températures différentes.

### Réaction NO-H<sub>2</sub>

En ce qui concerne la sélectivité ( $V_{N_2O}/V_{N_2}$ ) dans la réduction de NO par H<sub>2</sub>, les figures (30C et 31C) montrent que qualitativement les variations de TC N<sub>2</sub>O et TC N<sub>2</sub> en fonction de TC NO sont analogues à celle observées pour la réaction CO-NO: sélectivité initiale en N<sub>2</sub> nulle sur platine et augmentant pour de faibles taux de conversion de NO. Au contraire, sur rhodium la sélectivité initiale en N<sub>2</sub> n'est pas nulle ( $V_{N_2O}/V_{N_2} \approx 7$ ) et reste sensiblement constante jusqu'à une conversion de NO de l'ordre de 70-80%.

Ces analogies entre les deux réactions de réduction de NO (par CO ou par H<sub>2</sub>) sont d'ordre purement qualitatif, car pour un métal donné et une conversion de NO donnée, les sélectivités sont différentes (la sélectivité en N<sub>2</sub> est plus faible dans la

réduction par H<sub>2</sub>). Par exemple, sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour une conversion globale de NO de 40%, le taux de conversion en azote est de 1% environ avec H<sub>2</sub> contre 20% avec CO. Il faut sans doute y voir l'influence de la température (environ 90°C avec H<sub>2</sub> et 350°C avec CO), mais aussi de la présence de H<sub>ads</sub> qui entraîne une diminution du taux de recouvrement en N<sub>ads</sub> et par conséquent défavorise l'étape (4). Sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le rapport (v<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/v<sub>N<sub>2</sub></sub>) initial est voisin de 1,7 avec CO mais de 7 avec H<sub>2</sub>, bien que dans ce cas il n'y ait pratiquement pas de formation de NH<sub>3</sub>. La différence de température est vraisemblablement la cause de cette différence de sélectivité. Signalons cependant que dans les deux cas, malgré cette différence de température, on observe le phénomène d'inhibition de la conversion de N<sub>2</sub>O par NO.

Dans la réaction NO-H<sub>2</sub> sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'allure des courbes de variation de TC N<sub>2</sub>O et TC N<sub>2</sub> est assez semblable à celle des courbes obtenues sur platine, ce qui semble logique puisque le platine est beaucoup plus actif que le rhodium pour cette réaction. Néanmoins, pour une conversion donnée de NO, TC N<sub>2</sub> est plus élevé sur platine - rhodium que sur platine, on peut y voir l'effet de la température, mais les causes de cette différence sont peut-être plus complexes: puisque nous avons fait observer précédemment que NO s'adsorbe préférentiellement sur rhodium, il est possible qu'il réagisse rapidement avec un atome d'hydrogène adsorbé sur un site de platine voisin. Cela va conduire à la formation d'un atome d'azote adsorbé sur rhodium, la concentration en atome d'azote adsorbé va augmenter et par conséquent la sélectivité (v<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/v<sub>N<sub>2</sub></sub>) de la conversion de NO sera intermédiaire entre celles du platine et du rhodium.

### III.3.2. RÉACTION NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

#### A. Influence de la nature du catalyseur sur son activité en réduction de NO

Si on compare maintenant l'activité des trois catalyseurs (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans la réduction de NO par le propane en absence d'oxygène, on constate que l'ordre des activités est contraire à celui de la réaction NO-H<sub>2</sub> (identique à celui de la réaction NO-CO):

$$\text{Rh}(380^\circ\text{C}) \approx \text{Pt-Rh}(370^\circ\text{C}) > \text{Pt}(450^\circ\text{C})$$



Les températures d'allumage sont également nettement supérieures à celles observées pour la réaction CO-NO pour lesquelles il est bien établi que l'étape cinétiquement limitante est la dissociation de NO adsorbé. Par conséquent, il faut admettre que pour la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> l'étape limitante est différente. Il est logique de penser que cette étape est l'adsorption dissociative du propane comme nous l'avons proposé dans la discussion du chapitre précédant où nous avons également commenté les variations de sélectivité sur platine pour les différents réducteurs utilisés.

#### B. Evolution des sélectivités en produit de réaction

Comme on peut le voir sur la figure (30B) dans la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur platine, la courbe TC N<sub>2</sub> part tangentiellement à l'axe des abscisses pour une faible conversion de NO (comme pour les réactions CO-NO et NO-H<sub>2</sub>). Cependant, TC N<sub>2</sub> augmente plus rapidement et à plus faible conversion de NO que pour la réduction par H<sub>2</sub> ou CO. Ceci montre bien que sur platine, dans chacun des cas, NO est initialement converti pratiquement sélectivement en N<sub>2</sub>O, mais qu'ensuite N<sub>2</sub>O subit à son tour une réduction. Cette réduction de N<sub>2</sub>O est plus ou moins inhibée par la présence de NO: plus la température ou la conversion de NO augmentent, moins l'effet inhibiteur de NO est important. Ce résultat est complètement logique compte tenu de la thermodynamique d'adsorption.

Sur rhodium, la sélectivité en N<sub>2</sub>O de la réaction est bien meilleure que sur platine et on retrouve dans l'évolution de TC N<sub>2</sub> en fonction de TC NO le comportement caractéristique du rhodium observé pour les réactions CO-NO et NO-H<sub>2</sub>. Le rapport initial (v<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/v<sub>N<sub>2</sub></sub>) est de l'ordre de 1, il est inférieur aux valeurs trouvées pour la réduction de NO par CO ou H<sub>2</sub> à plus basse température.

Sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'évolution des courbes TC N<sub>2</sub> et TC N<sub>2</sub>O est intermédiaire à ce qui a été observé sur platine et sur rhodium. Cela peut se comprendre qualitativement dans la mesure où dans la zone de température concernée (300-370°C), l'activité du platine n'est pas négligeable comparée à celle du rhodium.

#### C. Effet de l'oxygène dans la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

L'effet de la présence d'oxygène sur la réduction de NO par le propane sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a déjà été discuté dans le chapitre précédent; rappelons la remarquable

simultanéité de la conversion de NO et de O<sub>2</sub> et la forte augmentation dans l'activité de la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Cette augmentation a été expliquée par une aide de l'oxygène à la dissociation du propane ou par la formation d'espèces intermédiaires partiellement oxydées et très réactives vis à vis de NO.

L'oxydation directe du propane par l'oxygène en absence de NO a été entreprise. La courbe d'évolution de la conversion du propane en fonction de la température (C.F. figure 34) est pratiquement superposable à celle obtenue dans la réaction en présence de NO. Il est probable que l'oxydation simultanée du propane par NO et par O<sub>2</sub> a lieu à partir d'un intermédiaire partiellement oxydé du propane. L'étape de formation de cet intermédiaire constituerait l'étape cinétiquement limitante de la réaction en présence d'oxygène.

Curieusement, la présence d'oxygène diminue fortement l'activité de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Il est difficile de connaître avec précision les raisons de cet effet inversé par rapport à ce qui a été observé sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On peut proposer plusieurs interprétations:

- l'oxygène entraîne une oxydation des atomes de rhodium ce qui pourrait entraîner la baisse d'activité observée.
- l'oxygène est trop fortement adsorbé et joue un rôle inhibiteur à la fois pour l'adsorption de NO et du propane et pour leurs transformations ultérieures.
- les espèces propane partiellement oxydées sont fortement adsorbées sur rhodium et sont peu réactives.

La seconde interprétation nous semble plus probable, sans pour autant que nous puissions invoquer des arguments irréfutables en sa faveur.

L'évolution des conversions de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O (TC N<sub>2</sub> et TC N<sub>2</sub>O) en fonction de la conversion de NO (TC NO) est représentée sur la figure 33B. Cette évolution nous paraît peu vraisemblable puisque TC N<sub>2</sub>O démarre avec une pente à l'origine faible et que celle-ci croît avec la conversion de NO. Il est difficile d'admettre que N<sub>2</sub>O puisse se former dans une réaction secondaire, nous pensons qu'un artefact (en l'occurrence une légère entrée d'air occasionnée par une fuite) est à l'origine de cette observation. Cette entrée d'air pourrait également être à l'origine

du fait qu'à basse température, et à faible conversion de NO, la conversion de NO soit supérieure à celle de O<sub>2</sub> (C.F. figure 27).

Le catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une réactivité proche de celle de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de synergie entre les deux métaux pour cette réaction. Néanmoins, la conversion d'oxygène est dans ce cas légèrement supérieure à celle de NO, il faut sans doute voir dans cette meilleure réactivité de O<sub>2</sub> l'intervention du rhodium. Celle-ci se manifeste également par l'évolution fort différente de la sélectivité de la réaction pour la formation de N<sub>2</sub>O par rapport à celle observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, ici la sélectivité de la réaction pour la formation de N<sub>2</sub>O est légèrement plus faible à basse température que sur platine, mais surtout elle décroît rapidement lorsque les conversions de O<sub>2</sub> et NO sont élevées. La comparaison des performances des deux catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à penser que la conversion de N<sub>2</sub>O a lieu essentiellement sur Rh en présence de propane et d'espèces intermédiaires de l'oxydation de ce dernier.

Les courbes d'évolution des taux de conversion de NO en N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> en fonction du taux de conversion de NO pour les trois catalyseurs (C.F. figure 33) sont difficilement exploitables. En effet, pour les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'augmentation de conversion de NO est si rapide que l'on ne dispose que de quelques valeurs de conversion en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O à très faible conversion de NO (inférieur à 10%) et quelques valeurs à forte conversion de NO (supérieure à 85%). Dans ces conditions il est difficile de dire si à faible conversion de NO la production de N<sub>2</sub> est nulle pour ces catalyseurs. On peut cependant remarquer que pour le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la formation initiale d'azote est supérieure à celle de N<sub>2</sub>O alors que le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente un comportement inverse. Sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la formation initiale d'azote est inférieure à celle de N<sub>2</sub>O (comme sur platine), mais très vite cette tendance s'inverse. Il faut certainement y voir l'effet bénéfique du rhodium.

L'effet de l'oxygène sur la réduction de NO par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> apparaît fortement différent sur les deux métaux, sur platine l'ajout d'oxygène permet d'augmenter fortement l'activité du catalyseur au détriment de la sélectivité en azote. L'effet inverse est observé sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'intérêt d'allier ces deux métaux apparaît ici clairement puisque en présence d'oxygène l'activité en réduction de NO de Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est similaire à celle de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que la sélectivité en N<sub>2</sub>O est bien plus faible.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- <sup>1</sup> -J.J. Lecomte, Thèse Lille (1996)
- <sup>2</sup> -BE. Nieuwenhuys, Surf. Sci., 126 (1983) 307-336
- <sup>3</sup> - D.L. Trimm Catal. Today 37, 233 (1997)
- <sup>4</sup> -C. Dathy, Thèse Lille (1993)

---

## CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

---

La première partie de ce travail a été consacrée à la comparaison de l'activité de différents types de catalyseurs dans la réduction de NO par les différents réducteurs H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et NH<sub>3</sub> en se focalisant principalement sur la sélectivité de ces réactions en produits de réaction (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>). Nous espérons ainsi pouvoir déterminer avec plus de précisions les conditions qui autorisent la réduction de NO en N<sub>2</sub>.

Il apparaît que les quatre catalyseurs sélectionnés (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Zéolithe(y), WC et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont actifs dans la réduction de NO par NH<sub>3</sub>, spécifiquement en présence d'oxygène. L'activité de ces quatre composés dans cette réaction s'explique (d'après la littérature) par des mécanismes impliquant systématiquement le couplage entre un atome d'azote provenant du réducteur et un atome d'azote provenant de NO.

Par contre, lorsque le réducteur utilisé ne contient pas d'atome d'azote, seuls les catalyseurs capables d'adsorber NO et de le dissocier sont actifs. En l'occurrence, nous avons obtenu des activités importantes en réduction de NO uniquement sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WC (excepté avec C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pour WC). Malheureusement, WC présente une oxydabilité trop importante pour en faire un composé de choix pour la réduction de NO en présence d'oxygène. En absence d'oxygène par contre la réduction de NO par H<sub>2</sub> conduit en majorité à la production d'ammoniac, ce qui fait que ce composé pourrait être utilisé pour la synthèse de NH<sub>3</sub> à partir de NO.

Notre attention s'est donc portée sur des catalyseurs à base de métaux précieux (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) afin de comparer leur activité dans la réduction de NO par H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et CO.

Cette étude a montré des similitudes importantes dans les différents mécanismes de réaction:

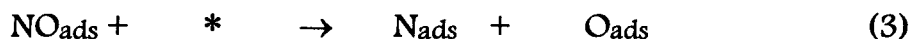
- Tous ces mécanismes impliquent l'adsorption puis la dissociation de NO
- Dans tous les cas, la formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O provient des étapes suivantes:



L'évolution de la vitesse de ces étapes avec la température et surtout avec la conversion de NO va générer des modifications importantes en terme de sélectivité de la réaction.

Les résultats obtenus dans la réduction de NO par H<sub>2</sub> sont rendus plus complexes par suite de la formation de NH<sub>3</sub> par hydrogénations successives de N<sub>ads</sub> et également par la compétition entre NO et O<sub>2</sub> pour l'oxydation de H<sub>2</sub>.

Nous avons montré que l'ordre d'activité de ces catalyseurs en fonction du réducteur s'explique par la modification de l'étape limitante suivant le réducteur et par les forces d'adsorption des différents réactifs suivant le catalyseur utilisé. Ainsi, CO s'adsorbe plus fortement que NO sur platine, alors que NO s'adsorbe plus fortement que CO sur rhodium. Par ailleurs, l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub> est possible sur platine, mais elle est fortement limitée sur rhodium par suite de la très forte adsorption de NO. L'étape lente pour la réduction de NO par CO est la dissociation de NO sur un site libre voisin:



Avec H<sub>2</sub> la dissociation de NO est assistée par un atome d'hydrogène adsorbé suivant:



L'ensemble de ces considérations rend bien compte de l'ordre de réactivité observé sur les catalyseurs étudiés (en termes de température d'allumage):

avec CO:      Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(250°C) > Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(320°C) > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(410)

avec H<sub>2</sub>:      Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(85°C) > Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110°C) > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(190°C)

Avec le propane, l'ordre d'activité est identique à celui obtenu avec CO mais pour des températures plus élevées. Il est supposé que la dissociation de NO a lieu sur un site libre voisin (comme pour CO) mais que l'élimination de l'atome d'oxygène adsorbé est plus lente. Dans ces conditions, les étape lentes de la réaction seraient

l'adsorption dissociative de l'hydrocarbure qui conduit à l'élimination des atomes d'oxygène adsorbés et la dissociation de NO adsorbé.

L'étude plus précise de l'évolution des sélectivités a montré que la formation de NH<sub>3</sub> a lieu essentiellement sur platine et s'explique par la forte teneur en hydrogène à la surface du catalyseur (à basse température).

Sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quel que soit le réducteur, on observe la formation initiale de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O (dans des proportions différentes suivant le réducteur et donc la température de réaction). Il est également montré que, sur ce catalyseur, la formation initiale de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O provient essentiellement des étapes (5) et (6). Le rapport des vitesses de formation des produits de réaction ( $v_{N_2O}/v_{N_2}$ ) reste constant tant que la conversion de NO ne devient pas élevée. Ce résultat est expliqué par la forte adsorption de NO qui inhibe la réduction du N<sub>2</sub>O formé.

Sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la vitesse de formation initiale de N<sub>2</sub> est nulle quel que soit le réducteur, mais celle-ci augmente pour des taux de conversion de NO bien plus faibles que sur rhodium. La conversion de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> est dans ce cas moins sujette à l'inhibition due à NO. C'est pour tenter d'expliquer ces différences dans l'évolution de la sélectivité de conversion de NO (Sel N<sub>2</sub>O) sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que nous avons entrepris, d'une part l'étude du comportement de ces deux métaux pour les réactions de transformation de NO (décomposition et réduction par CO) et d'autre part l'étude cinétique de la réduction de N<sub>2</sub>O par CO.

## SECONDE PARTIE



ETUDE DES RÉACTIONS DE  
DÉCOMPOSITION ET DE  
RÉDUCTION DE  $N_2O$  SUR DES  
CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX  
PRÉCIEUX





---

## INTRODUCTION DE LA SECONDE PARTIE

---

Nous avons vu que d'une manière générale, la sélectivité de la réduction de NO par les différents réducteurs CO, H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> évolue différemment sur platine et sur rhodium en fonction de la température (figure 12A, 12C, 12D, 20A, 20bis et 25A) et de la conversion de NO (figures 30 et 31). Sur platine, avec des variantes minimales suivant le réducteur employé, la pente à l'origine de la courbe  $TC\ N_2O = f(TC\ NO)$  est pratiquement nulle (figure 30) mais la conversion de NO en N<sub>2</sub> augmente rapidement à partir d'une conversion globale de NO assez faible (vers 10%). Au contraire, sur rhodium, le rapport initial  $TC\ N_2O / TC\ N_2$  reste constant et non infini dans une large gamme de conversion de NO (figure 31). Ce rapport passe par un maximum pour une conversion de NO de 70 à 90% suivant le réducteur employé et la gamme de température. En résumé, si l'on considère la sélectivité initiale en N<sub>2</sub> (Sel N<sub>2</sub>) de la conversion de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O (réaction compétitives), celle-ci est pratiquement nulle sur platine et très différente de zéro sur rhodium. La valeur de Sel N<sub>2</sub> initiale obtenue sur rhodium est variable suivant le réducteur employé, mais cette variation est en relation avec les gammes de températures différentes suivant le réducteur. La conversion de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> a lieu pour une conversion de NO beaucoup plus faible sur rhodium que sur platine. Ce résultat peut s'expliquer par une réactivité de N<sub>2</sub>O plus faible sur platine que sur rhodium ou par une inhibition de l'adsorption de N<sub>2</sub>O par la présence de NO. Cette inhibition par NO plus importante sur rhodium que sur platine est en liaison avec des forces donc des constantes d'équilibre d'adsorption de NO et N<sub>2</sub>O différentes. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail nous avons entrepris une étude de la décomposition de N<sub>2</sub>O ainsi qu'une étude de la réduction de N<sub>2</sub>O par CO sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette étude fait l'objet du chapitre IV. Nous avons ensuite effectué une étude cinétique de la réduction de N<sub>2</sub>O par CO afin de tenter de déterminer les constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O sur platine et sur rhodium. Ce travail fera l'objet du chapitre V, dans lequel nous comparerons également les valeurs de ces constantes avec celles obtenues pour NO sur les deux mêmes métaux dans un étude antérieure.

## CHAPITRE IV



Etude de la décomposition de  $N_2O$  sur  
des catalyseurs à base de métaux  
précieux



#### IV. ETUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE N<sub>2</sub>O SUR DES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX

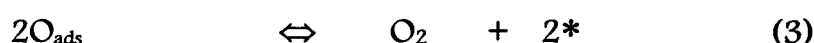
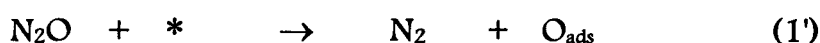
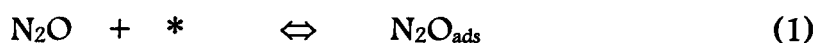
<b>PRÉCIEUX .....</b>	<b>94</b>
IV.1. RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE N <sub>2</sub> O.....	95
IV.2. RÉDUCTION CATALYTIQUE DE N <sub>2</sub> O PAR CO .....	96
IV.3. DISCUSSION .....	97

---

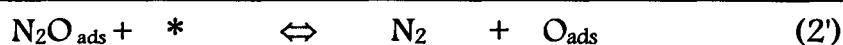
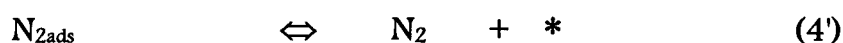
## IV. ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE N<sub>2</sub>O SUR DES CATALYSEURS À BASE DE MÉTAUX PRÉCIEUX

---

Dans ce chapitre, nous développerons les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la décomposition de N<sub>2</sub>O sur des catalyseurs à base de platine et de rhodium supportés sur alumine. Plusieurs mécanismes sont actuellement proposés dans la littérature pour décrire cette réaction. Ceux-ci font intervenir une étape d'adsorption de N<sub>2</sub>O (étape 1), suivie d'une dissociation formant N<sub>2</sub> en phase gaz et un atome d'oxygène adsorbé en surface (étape 2). Cet oxygène peut ensuite se désorber en se recombinant avec un atome d'oxygène voisin (étape 3)<sup>[1]</sup>.



Les vitesses relatives des étapes (1),(2) et/ou (1') varient suivant la composition de surface du catalyseur et la nature de la phase active. Pour illustration, nous pouvons citer les travaux de Kim et coll<sup>[2]</sup> sur l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur Ru(001) à (-173°C), à faible taux de recouvrement, la transformation de N<sub>2</sub>O procède via une étape d'adsorption dissociative, en revanche, l'adsorption moléculaire prédomine à des taux de recouvrements élevés. En outre, la configuration géométrique de la molécule N<sub>2</sub>O adsorbée peut également être sensible au taux de recouvrement<sup>[3]</sup>. Ainsi, Umbach et coll<sup>[3]</sup> proposent une configuration inclinée de la molécules N<sub>2</sub>O adsorbée pour des taux de recouvrement élevés. Ce résultat suggère que l'adsorption et la dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O nécessite un ensemble de sites. Par conséquent, la dissociation de N<sub>2</sub>O pourrait faire intervenir le cycle catalytique suivant:



#### IV.1. RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE N<sub>2</sub>O

Dans cette partie nous avons utilisé les catalyseurs Pt-B, Rh-B, Pt-Rh-B et Pt-Rh-Ce-B (sauf pour la décomposition de N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiée avec le catalyseur Pt-A). Les études de décomposition de N<sub>2</sub>O en présence et en absence d'oxygène ont été réalisées avec une charge de 0,7g de catalyseur. La pression partielle de N<sub>2</sub>O dans le mélange a été ajustée à 5.10<sup>-3</sup> atm pour un débit total de 20 L.h<sup>-1</sup>. La pression partielle d'oxygène était comprise entre 0 et 4.10<sup>-2</sup> atm. Les tests en présence de CO ont été réalisés avec une charge de 0,2 g de catalyseur dilués dans 0,8 g d'alumine-α avec des pressions partielles de CO et N<sub>2</sub>O égales à 5.10<sup>-3</sup> atm pour un débit total de 10 L.h<sup>-1</sup>. Dans tous les cas, la réaction a été étudiée entre 25 et 500°C, avec une vitesse linéaire de montée en température de 1°C/min.

Les courbes de conversion de N<sub>2</sub>O en fonction de la température obtenues sur les différents catalyseurs sont représentées sur la figure 35. La conversion de N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très faible dans le domaine de température de l'étude (environ 6% vers 500°C). En revanche, le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est beaucoup plus actif, la température de demi-conversion est voisine de 305°C. Les courbes de conversion obtenues sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont situées dans un domaine de température intermédiaire défini par les courbes de conversion de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les températures de demi-conversion obtenues sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement égales à 400 et 340°C montrent clairement un effet bénéfique de la cérine. Le support CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seul a également été testé dans cette réaction, la faible conversion de N<sub>2</sub>O observée montre que le gain d'activité observé sur Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> résulte d'une association entre le support et les métaux.

La figure 36 illustre l'influence de la pression partielle d'oxygène dans le mélange réactionnel sur l'activité du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en conversion de N<sub>2</sub>O. Deux tests catalytiques ont été réalisés avec des pressions partielles d'oxygène égales à 1.10<sup>-2</sup> et 4.10<sup>-2</sup> atm. L'observation des courbes de conversion en fonction de la température montre un déplacement de la température d'allumage vers les températures plus élevées lorsque P<sub>O<sub>2</sub></sub> augmente. Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C.F. figure 38) se comporte de façon semblable, cependant la différence d'activité avec ou sans oxygène (P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0 ou 1.10<sup>-3</sup>) semble moins marquée que dans le cas du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'ensemble de ces résultats souligne un effet inhibiteur de l'oxygène sur la

réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O. Cette étude a également été réalisée sur Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C.F. figure 37). L'effet de l'oxygène est ici plus difficile à interpréter, néanmoins un examen plus attentif tendrait à montrer un effet moins marqué de la pression d'oxygène à basse température et à faible conversion. En effet, pour un taux de conversion inférieur à 50% les courbes de conversion à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.10<sup>-3</sup> et 2.10<sup>-3</sup> atm se superposent. L'écart de température entre ces deux courbes et celle obtenue en absence d'oxygène est moins important que dans le cas du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A température plus élevée (fortes conversions) les mesures d'activité peuvent être perturbées par des phénomènes de diffusion, néanmoins notons un déplacement vers les hautes températures de la courbe de conversion à P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.10<sup>-3</sup> atm. Ce déplacement est perceptible vers 370°C (TC<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=65%) et s'accroît lorsque la température augmente.

#### IV.2. RÉDUCTION CATALYTIQUE DE N<sub>2</sub>O PAR CO

Cette étude a été réalisée sur une masse de catalyseur de 0,2g avec un débit total de 10L.h<sup>-1</sup>. Les pressions partielles de N<sub>2</sub>O et CO étaient égales à 5.10<sup>-3</sup> atm. La réaction a été étudiée en programmation de température dans les mêmes conditions que précédemment.

Les courbes de conversion de N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont reportées sur la figure 39 ainsi que sur les figures 40 à 43. Ces courbes montrent que l'introduction de CO dans le mélange réactionnel s'accompagne d'une augmentation de la conversion de N<sub>2</sub>O. Le gain en activité peut être estimé par l'écart observé entre les températures de demi-conversion en présence et en absence de CO. Cet écart varie fortement en fonction de la composition du catalyseur (C.F Tableau IV-1).

Catalyseur	Température de demi conversion (°C)		ΔT (°C)
	avec CO	sans CO	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325	6% à 500°C	>175
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	295	310	15
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	315	395	80
Pt-Rh/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	335	85

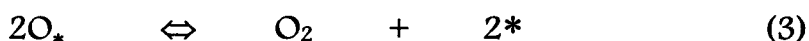
Tableau IV-1: Comparaison des températures d'allumage pour la décomposition de N<sub>2</sub>O et la réduction de N<sub>2</sub>O par CO

Il ressort de ces comparaisons que les gains d'activité les plus spectaculaires sont observés pour les catalyseurs contenant du platine, le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est pour sa part peu influencé par la présence de CO. On peut également observer qu'en présence de CO les activités des catalyseurs sans cérium sont très proches (températures d'allumages comprises entre 295 et 325°C), le Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> développe quand à lui une activité bien supérieure.

### IV.3. DISCUSSION

L'étude de la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O sur les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis de montrer la meilleure activité du catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les conditions expérimentales utilisées (P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 5.10<sup>-3</sup>). L'activité de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reste très faible dans l'ensemble du domaine de température de l'étude, la conversion atteignant 5% à 500°C.

Les mécanismes généralement proposés pour décrire la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O mettent en jeu une étape de dissociation de N<sub>2</sub>O produisant en surface des atomes d'oxygène chimisorbés. La désorption de ces atomes d'oxygène suivant l'étape (3) permet de libérer des sites libres pour adsorber et dissocier N<sub>2</sub>O.



La réaction (3) peut être considérée sur métaux nobles comme étant quasi irréversible à basse température. L'étape lente de la réaction à basse température est donc vraisemblablement la désorption d'oxygène. Lorsque la température augmente, deux processus peuvent intervenir:

- la désorption de l'oxygène adsorbé
- la migration de l'oxygène dans le métal produisant des espèces oxygène moins réactives que celles chimisorbées à la surface. Rotermund et coll<sup>[4]</sup> ont montré que sur Pt(100) ces espèces oxygénées localisées au voisinage des atomes de platine de surface désorbent à plus haute température que les atomes d'oxygène chimisorbés. Finalement, une oxydation des métaux peut intervenir.

Une étude de l'adsorption d'oxygène sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suivie par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X n'a pas permis de montrer que la désorption d'oxygène résulte de la décomposition d'un oxyde de platine<sup>[5]</sup>. A la lumière de nos résultats il faut admettre que la vitesse de désorption d'oxygène est plus rapide sur rhodium que sur platine.

L'activité du catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est intermédiaire entre celle de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette observation ne témoigne pas d'un effet de synergie du rhodium sur l'activité du platine. Il semblerait que platine et rhodium préservent leurs propriétés catalytiques au sein du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, il apparaît surprenant que ce catalyseur ne recouvre pas l'activité du Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compte tenu du fait qu'il contient la même quantité de rhodium (0,2% en masse). La comparaison de la valeur des rapports des activités de ces deux catalyseurs à une température donnée avec celle issue du rapport des dispersions ( $D_{Pt-Rh}/D_{Rh} = 0,7$ ) ne permet pas d'attribuer cette différence d'activité au seul effet de la dispersion des métaux à la surface de l'alumine. En revanche, un enrichissement de surface en platine conjointement à une diminution de la dispersion permettrait d'expliquer la perte d'activité du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparée à celle du catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette dernière suggestion reste très hypothétique compte tenu des faibles teneurs en métaux nobles de nos catalyseurs.

La répartition et la localisation des atomes de rhodium dans des sites préférentiels situés sur les arêtes, les coins ou les faces de la particule bimétallique Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semblent autant de points intéressants pour interpréter nos observations. Si on prend en compte l'encombrement de la molécule N<sub>2</sub>O adsorbée, on peut considérer que sa dissociation va nécessiter un ensemble de sites métalliques vacants. La vitesse relative de cette étape de dissociation devrait donc dépendre de la nature des sites avoisinant la molécule N<sub>2</sub>O adsorbée. Celle-ci devant être plus élevée dans le cas où ils sont constitués d'atomes de rhodium. La distribution des atomes de rhodium en surface apparaît comme un facteur déterminant. La vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> devrait être plus grande dans le cas de la formation d'îlots de rhodium plutôt que dans celui d'une distribution statistique des atomes de rhodium.

Enfin, signalons les travaux de Bowker et coll<sup>[6]</sup> concernant une étude comparative des propriétés des monocristaux Rh(111) et Rh(110) dans l'adsorption



et la décomposition de N<sub>2</sub>O. Ces auteurs mettent clairement en évidence un effet de structure sur ces réactions. Sur une face (111) de rhodium, l'adsorption et la dissociation de N<sub>2</sub>O n'ont lieu que sur des défauts de structure et à des températures supérieures à -113°C. En revanche, l'adsorption dissociative de N<sub>2</sub>O sur Rh(110) est promue dans un large domaine de température. Dans le cas de catalyseurs polycristallins les atomes de faible indice de coordination situés sur les arêtes et les coins de la particule devraient donc être plus actifs que ceux situés sur les plans. Ceux-ci devraient se retrouver en plus grand nombre dans Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que dans Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'ensemble de ces considérations bien que très spéculatif permettrait de justifier une activité du catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supérieure à celle de Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

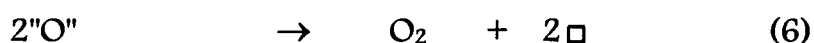
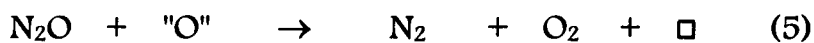


L'ajout d'oxygène au mélange réactionnel entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en décomposition de N<sub>2</sub>O. Cette tendance s'accroît lorsque la pression d'oxygène augmente. Cet effet inhibiteur de l'oxygène a déjà été souligné dans la littérature<sup>[7]</sup>, il a été attribué à la présence d'espèces oxygène fortement adsorbées à la surface des métaux nobles. Ces espèces ont été caractérisées sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par thermodésorption en programmation de température<sup>[8]</sup>. L'oxygène désorbe sur ce catalyseur à une température supérieure à 250°C avec une énergie d'activation de désorption supérieure à 51 kcal.mol<sup>-1</sup>. Cette décroissance d'activité pourrait également coïncider avec une oxydation du rhodium en Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, des espèces Rh<sup>3+</sup> sont détectées après traitement du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous oxygène (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.10<sup>-2</sup> atm) à des températures supérieures à 300°C.

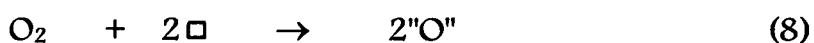
L'ajout de cérine au catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifie fortement l'activité de ce dernier ainsi que l'effet de l'oxygène sur la vitesse de décomposition de N<sub>2</sub>O. L'effet de l'oxygène semble en effet plus complexe que pour le catalyseur sans cérine. D'un point de vue expérimental, le domaine de pression partielle d'oxygène étudié n'est vraisemblablement pas suffisamment important pour tirer des tendances claires. Cependant, aux faibles températures et conversions, la pression d'oxygène ne semble pas avoir un effet notable sur l'activité du catalyseur, et l'effet inhibiteur de l'oxygène semble faible. En revanche, à haute température on retrouve un comportement assez semblable à celui évoqué précédemment sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; l'activité diminue lorsque la pression d'oxygène augmente. Une première tentative d'explication peut être

proposée sur la base des travaux de Fu et Coll<sup>[9]</sup>. Ces auteurs ont étudié la décomposition de N<sub>2</sub>O sur un catalyseur Fe<sup>III</sup>Y entre 350 et 650°C. Ils interprètent leurs résultats à partir d'un mécanisme redox où intervient la formation intermédiaire de lacunes anioniques sur le catalyseur. Ces auteurs ont donc proposé un cycle redox mettant en jeu les étapes élémentaires suivantes:

➤ réduction du catalyseur:



➤ oxydation du catalyseur:

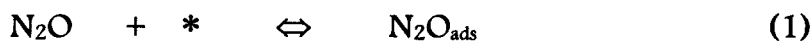


Dans ce mécanisme, "O" représente un atome d'oxygène du réseau et  $\square$  une lacune anionique. Ce mécanisme pourrait s'appliquer au cas du catalyseur Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où à basse température, le couple redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> interviendrait. Cependant, cette explication ne semble pas valable à elle seule, puisque nous avons montré (C.F. figure 35) que le support seul (CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) n'a qu'une très faible activité pour la décomposition de N<sub>2</sub>O. Il est donc évident que les sites métalliques interviennent conjointement à ceux de la cérine pour donner lieu à un effet de synergie. Une telle interprétation a déjà été proposée par Harrison et coll<sup>[10]</sup> pour expliquer l'effet promoteur de la cérine dans les réactions des pots catalytiques. D'autres travaux de notre laboratoire<sup>[11]</sup> se sont basés sur les hypothèses de Harrison et coll légèrement modifiées pour proposer le mécanisme suivant pour la réaction CO+NO sur Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Ces hypothèses ont également été évoquées par Herman et coll<sup>[12]</sup> ainsi que par Serre et Coll<sup>[13]</sup>. Ce mécanisme peut être étendu à la décomposition de N<sub>2</sub>O sur Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'étape d'adsorption de N<sub>2</sub>O serait activée sur les métaux, sa dissociation ferait intervenir une lacune anionique.

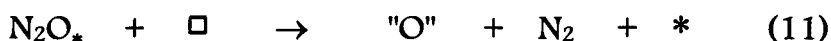
➤ sur le métal:



ou



➤ en interaction avec le métal:



Le léger effet inhibiteur de l'oxygène peut s'expliquer, à la fois par la compétition avec N<sub>2</sub>O pour son adsorption sur les sites métalliques et par sa réaction pour recharger les lacunes en oxygène de la cérine.



L'effet variable de l'oxygène aux différentes températures pourrait s'expliquer par les compétitions entre les réactions (2, 4, 5 et 11) variables selon la température. A température élevée, la réaction (2 ou 4) sur métaux peut être plus rapide que les étapes (5) et (11) faisant intervenir la cérine. On retrouverait dans ces conditions l'activité des métaux nobles.

L'activité de l'ensemble des catalyseurs étudiés est améliorée quand CO est introduit dans le mélange réactionnel. Cet effet promoteur est dû à une réaction rapide entre les atomes d'oxygène et CO adsorbés en accord avec la réaction (13) qui restitue des sites libres nécessaires pour adsorber et dissocier N<sub>2</sub>O.



L'ordre des activités défini précédemment pour la décomposition de N<sub>2</sub>O sur les catalyseurs supportés sur alumine n'est pas modifié, on retrouve la séquence suivante:



mais les différences d'activité entre ces catalyseurs sont nettement moins marquées, ce qui indique vraisemblablement un changement de l'étape limitante. Dans la décomposition de N<sub>2</sub>O celle-ci avait été supposée être la désorption de l'oxygène adsorbé, ici il s'agit probablement de l'étape de dissociation de N<sub>2</sub>O adsorbé. L'ordre de réactivité des catalyseurs pour la réaction N<sub>2</sub>O-CO reflète donc probablement les différences d'activité pour la dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O adsorbée.

Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constitue le catalyseur le plus actif dans la réaction CO+N<sub>2</sub>O, alors qu'il était moins actif que Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O. Ces variations d'activité peuvent également être interprétées par un mécanisme faisant intervenir la cérine pour ce catalyseur. Ce mécanisme a été évoqué précédemment<sup>[5,11]</sup> lors de l'étude cinétique de la réaction CO+NO. La molécule CO adsorbée réagirait rapidement avec les espèces oxygène de la cérine selon l'étape (6):



Leur régénération pourrait être expliquée par les étapes (11) et (12)



Par ailleurs, il nous apparaît important de signaler une différence significative au niveau du comportement catalytique de Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les réactions CO-NO et CO-N<sub>2</sub>O. Cette différence est reliée à l'apparition d'un maximum de conversion à basse température (entre 200 et 280°C) dans la réaction CO-NO qui n'apparaît pas dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O. Ce maximum n'est pas à l'heure actuelle clairement expliqué. Dans une première interprétation, nous l'avons attribué au fait que la vitesse de réduction de la cérine (étape 6) est plus rapide que celles des étapes (11) et (12). Ainsi, lorsque tous les oxygènes sont consommés, l'action de la cérine sur l'activité globale du catalyseur cesserait. L'absence de cette décroissance d'activité pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O dans le domaine de température 200-300°C signifierait que N<sub>2</sub>O est plus réactif que NO. Au même titre que la remarque précédente, cette proposition doit être relativisée. En effet, au dessous de 250°C Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif dans la réduction de NO par CO que dans la réduction de N<sub>2</sub>O par CO.

Enfin, pour en revenir à l'origine de cette étude: comprendre l'évolution de la sélectivité en N<sub>2</sub>O (Sel N<sub>2</sub>O) au cours des expériences de réduction de NO en programmation de température, nous allons comparer les activités des différents catalyseurs pour les réactions CO-NO et CO-N<sub>2</sub>O. Il est clair que N<sub>2</sub>O est beaucoup plus réactif que NO sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 44) avec des températures d'allumage respectives de 315 et 410°C. Ce qui explique qualitativement assez bien l'évolution de la courbe Sel N<sub>2</sub>O à faible conversion de NO.

Au contraire, on peut constater sur la figure (45) que la situation est totalement inversée pour Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puisque dans ce cas, NO est plus réactif que N<sub>2</sub>O (températures d'allumage de 250 et 295°C). Là encore, on comprend bien que puisque N<sub>2</sub>O est moins réactif que NO, la sélectivité en N<sub>2</sub>O de la réduction de N<sub>2</sub>O reste pratiquement constante à basse température (jusque 250°C). Néanmoins, la chute brutale de Sel N<sub>2</sub>O qui correspond à une forte conversion de NO ne peut s'expliquer par la simple différence de réactivité entre NO et N<sub>2</sub>O. Un autre phénomène vient probablement s'ajouter, la compétition d'adsorption entre NO et N<sub>2</sub>O. En effet, la vitesse de dissociation de NO ou N<sub>2</sub>O dépend de deux facteurs:

- la réactivité intrinsèque des espèces adsorbées (reflétée par la constante de vitesse  $k$  de l'étape de dissociation)
- le taux de recouvrement en espèces adsorbées (reflété par  $\lambda$  la constante d'équilibre d'adsorption)

Pour mieux rendre compte des sélectivités Sel N<sub>2</sub>O observées sur les différents catalyseurs au cours de la réduction de NO et de leur évolution en fonction de la température et de la conversion de NO, nous avons entrepris dans le chapitre suivant l'étude cinétique de la réduction de N<sub>2</sub>O par NO, sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une part et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'autre part afin de déterminer les valeurs des paramètres  $k$  et  $\lambda$  pour N<sub>2</sub>O et de les comparer aux valeurs déjà obtenues pour NO dans un travail antérieur de notre laboratoire.

### *Références Bibliographiques*

- 
- <sup>1</sup> -F. Kapteijn, J.R. Mirasol, J.A. Moulijn, *Applied Cat. B: Environmental* 9, 25-64 (1996)
  - <sup>2</sup> -Y. Kim, J.A. Schreffets, J.M. White, *Surf. Sci.*, 114, 349 (1982)
  - <sup>3</sup> - Umbach, Menzel, *Chem. Phys. Letter*, 84, 491 (1981)
  - <sup>4</sup> - H.H. Rotermund, J. Lauterbach, G. Haas, *Appl. Phys.*, A57, 507-511 (1993)
  - <sup>5</sup> - Thèse J.J. Lecomte, Lille (1996)
  - <sup>6</sup> - Y. Li, M. Bowker, *Surf. Sci.* 348, 67-76 (1996)
  - <sup>7</sup> - A. Amirnazni, J.E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.*, 30, 55 (1973)
  - <sup>8</sup> - P. Granger, J.J. Lecomte, L. Leclercq, L. Gengembre, J.P. Poly, G. Leclercq, en cours de préparation
  - <sup>9</sup> - C.M. Fu, V.N. Korchak, and W.K. Hall, *J. Catal.*, 68, 166-171 (1981)
  - <sup>10</sup> -B. Harrison, A.F. Diwell, C. Hallett, *Platinum Metal Review*, 33, 73 (1988)
  - <sup>11</sup> -G. Leclercq, C. Dathy, G. Mabilon, L. Leclercq, in A. Crucq (Editor), *Second International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control*, Elsevier, Amsterdam, 181 (1991)
  - <sup>12</sup> - J.M. Herrman, E. Ramarason, J.F. Tempere, M.F. Guilleux, *Appl. Catal.*, 53, 117 (1989)
  - <sup>13</sup> - C. Serre, F. Garcin, G. Belot and G. Maire, *J. Catal* 141, 1 (1993)

## CHAPITRE V



Etude cinétique de la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$   
par CO sur des catalyseurs à base de  
métaux précieux



<b>V. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DE N<sub>2</sub>O PAR CO SUR Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>105</b>
V.1. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA REACTION CO-N <sub>2</sub> O.....	107
V.1.1. <i>Effet de la température</i> .....	107
V.1.2. <i>Influence de la pression partielle des réactifs sur la vitesse de la réaction CO-N<sub>2</sub>O</i> .....	109
V.1.3. <i>Exploitation - discussion</i> .....	114



---

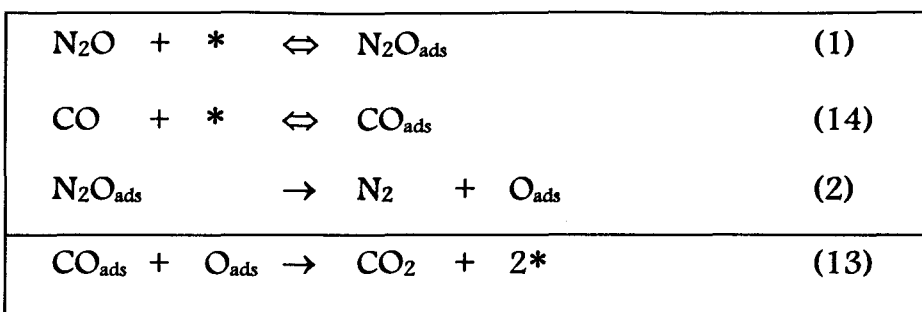
## V.ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DE N<sub>2</sub>O PAR CO SUR Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

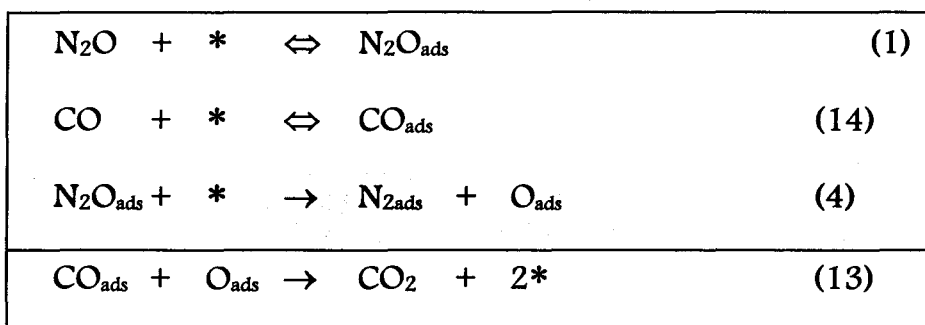
Nous aborderons dans ce dernier chapitre la cinétique de la réaction CO-N<sub>2</sub>O. Cette réaction a été étudiée à 300°C sur trois catalyseurs (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'étude de cette réaction présente un intérêt d'un point de vue fondamental, dans la mesure où les mécanismes de transformation de N<sub>2</sub>O ne sont pas clairement expliqués notamment à haute température. Elle présente également un intérêt d'un point de vue appliqué car la production de N<sub>2</sub>O au cours de la réaction NO-CO doit être minimisée, à basse conversion et basse température, sur les catalyseurs conventionnels utilisés en post-combustion automobile.

Bien que de nombreuses études soient publiées sur ce sujet<sup>[1-6]</sup>, il existe encore à l'heure actuelle des controverses sur l'importance de cette réaction dans la réduction de NO par CO sur rhodium<sup>[1,2]</sup> plus particulièrement à pression modérée et faible température (à des températures légèrement supérieures à la température de demi-conversion). Pour illustration, citons les travaux de Hecker et Bell<sup>[3]</sup> (sur Rh/SiO<sub>2</sub>), qui suggèrent qu'une fois formé N<sub>2</sub>O n'est pas réduit par CO dans l'intervalle de températures compris entre 192 et 252°C. Par ailleurs, la faible activité de ce catalyseur dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O semble en bon accord avec le fait que N<sub>2</sub>O ne se transforme pas au cours de la réaction CO-NO. Mac Cabe et Wong<sup>[4]</sup> suggèrent au contraire que la vitesse de formation de N<sub>2</sub> dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O est négligeable, comparée à la vitesse de cette même réaction incluse dans la réaction globale CO-NO. Par la suite, Cho<sup>[5,6]</sup> apporte une interprétation théorique en faveur des hypothèses proposées par Mac Cabe et Wong.

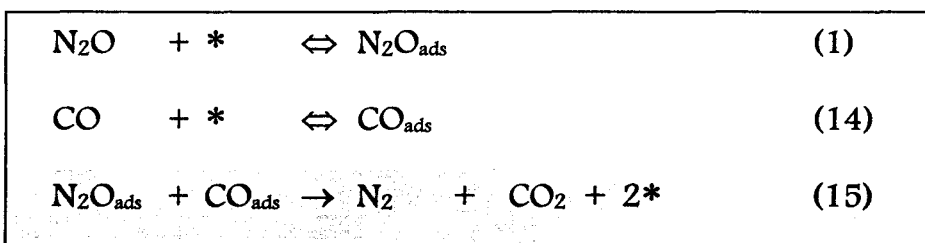
Notre contribution consiste à examiner pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O différents mécanismes issus de la littérature, ou que nous avons envisagés sans faire référence à celle-ci. Nous avons sélectionné cinq mécanismes pour lesquels nous avons considéré une adsorption non dissociative de N<sub>2</sub>O et CO:



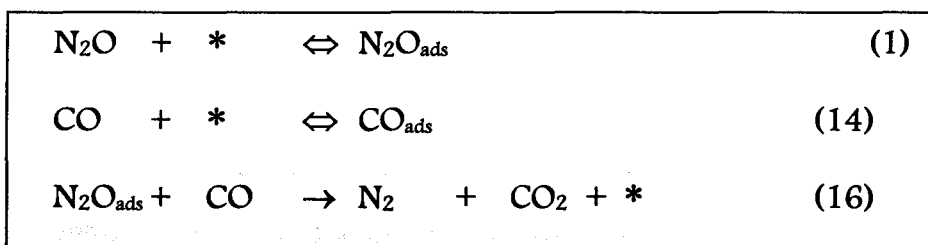
*Mécanisme 1*



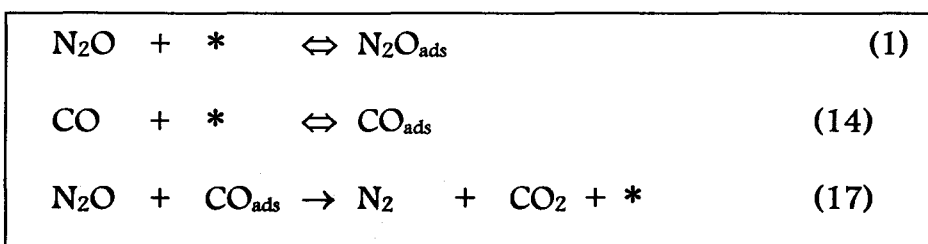
*Mécanisme 2*



*Mécanisme 3*



*Mécanisme 4*



*Mécanisme 5*

Ces mécanismes se différencient principalement par l'étape de transformation de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>. Les deux premiers mécanismes proposent une dissociation de la molécule adsorbée. Cette réaction nécessite, dans le mécanisme 2, un site vacant supplémentaire au voisinage de la molécule N<sub>2</sub>O adsorbée. Les trois autres mécanismes considèrent une réaction bimoléculaire entre N<sub>2</sub>O et CO. Cette réaction peut se produire suivant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (mécanisme 3), ou de type Eley-Rideal (mécanismes 4 et 5). Dans ces deux derniers mécanismes, un des réactifs est en phase gazeuse, l'autre en phase adsorbée à la surface du catalyseur.

Enfin, le deuxième objectif de cette étude est d'expliquer, à partir de l'estimation des constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O et CO et de la constante de vitesse associée à l'étape limitante, les différences observées dans la réaction CO-NO sur les trois catalyseurs concernés (au niveau de l'allure des courbes d'activité et surtout de sélectivité pour la formation de N<sub>2</sub>O en fonction de la température). Bien entendu, la comparaison des constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O avec les constantes d'équilibre de NO, déterminées sur ces trois catalyseurs dans une étude antérieure<sup>[7,8]</sup> sur la réaction CO-NO, devrait nous permettre de conclure sur l'importance de la réaction CO-N<sub>2</sub>O dans la réaction globale CO-NO (sur nos catalyseurs).

## V.1. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA REACTION CO- N<sub>2</sub>O

Il s'agit de déterminer l'effet de la variation d'un paramètre opératoire (pressions partielles de N<sub>2</sub>O et CO, température) sur les vitesses de réaction CO+N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette étude aboutit à la détermination des ordres partiels apparents en réactifs et à celle de l'énergie d'activation en accord avec la loi de vitesse suivante.

$$V_{CO} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot P_{CO}^n \cdot P_{N_2O}^m$$

### V.1.1. EFFET DE LA TEMPÉRATURE

Cette étude a été menée sur les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à pression atmosphérique, dans un réacteur travaillant en régime différentiel. Le mélange

réactionnel contient 0,6% de N<sub>2</sub>O et 0,6% de CO dilués dans l'hélium. La masse de catalyseur est de 70 mg. Le débit total est maintenu constant à 10 L.h<sup>-1</sup>. Nous avons fait varier la température de réaction entre 295 et 320°C.

Les variations des taux de conversion de CO en fonction de la température sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont reportées sur la figure 46.. Les discontinuités observées dans les taux de conversions de CO sont reliées à une modification de la température. A la fin de cette expérience, le catalyseur travaille dans les mêmes conditions expérimentales que celles observées initialement (composition du mélange gazeux et température). La comparaison des courbes de conversion montre une diminution du taux de conversion de CO d'environ 1% sur une durée d'expérience de 7 jours signifiant une désactivation partielle du catalyseur (perte d'activité de 20%).

Les taux de conversion à différentes températures ont été estimés pour un même état de désactivation du catalyseur après extrapolation des courbes de conversion à t=0 (C.F. partie expérimentale). Les vitesses d'oxydation de CO par N<sub>2</sub>O calculées à partir des taux de conversion extrapolés à temps nul sont reportées dans les tableaux VI-1 et VI-2 pour les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement.

<i>Température</i> (°C)	<i>Taux de conversion</i> de CO (%)	<i>V<sub>CO</sub></i> (10 <sup>3</sup> mol <sub>CO</sub> /h.g de cata)
299	3,10	1,09
295	2,50	0,88
310	5,53	1,94
306	4,53	1,59
314	7,14	2,51
322	8,82	3,10
299	3,36	1,18

Tableau V-1: Effet de la température sur la vitesse de transformation de CO sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Température (°C)	TC CO (%)	V <sub>CO</sub> (10 <sup>3</sup> mol <sub>CO</sub> /h.g de cata)
300	7,19	2,10
285	3,19	0,93
315	1,17	3,43
295	5,23	1,53
306	8,34	2,44
281	2,36	6,91
310	1,02	2,99

Tableau V-2 : Effet de la température sur la vitesse de transformation de CO sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les vitesses expérimentales obtenues varient en fonction de la température suivant la loi d'Arrhénius. Les énergies d'activation calculées à partir des coefficients directeurs des droites d'Arrhénius sont reportées sur les figures 47 et 48. Les valeurs obtenues sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont comparables et sont respectivement égales à 32 et 31 k.cal.mol<sup>-1</sup>.

### V.1.2. INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DES RÉACTIFS SUR LA VITESSE DE LA RÉACTION CO-N<sub>2</sub>O

La cinétique de la réaction N<sub>2</sub>O-CO a été étudiée en milieu réducteur (P<sub>CO</sub>>P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>) ou proche des conditions stoechiométriques. Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène (3 L/h) à 500°C pendant 5 h. Après refroidissement à température ambiante sous hydrogène, le réacteur est purgé sous hélium. Enfin on augmente la température de réaction sous flux d'hélium avant introduction du mélange réactionnel.

Les conditions expérimentales sont:

- Température : 300°C
- Masse de catalyseur : 70mg dilués dans 280mg d'alumine inerte  $\alpha$
- Débit total des gaz : 10 L/h
- Effet de la pression de CO: Pression de CO variable (de 6.10<sup>-3</sup> à 14.10<sup>-3</sup> atm) à pression de N<sub>2</sub>O constante (6.10<sup>-3</sup> atm)
- Effet de la pression de N<sub>2</sub>O : Pression de N<sub>2</sub>O variable (de 1.10<sup>-3</sup> à 6.10<sup>-3</sup> atm) à pression de CO constante (6.10<sup>-3</sup> atm)

Les courbes de conversion de CO obtenues dans ces conditions expérimentales pour le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à P<sub>CO</sub> variable) sont reportées sur la figure 49. Ces courbes montrent une désactivation initiale du catalyseur. Comme pour l'étude à température variable, nous avons donc dans ce cas également utilisé les conversions extrapolées à temps t=0 afin de comparer des conversions mesurées pour un même état de désactivation. Les vitesses de réaction à 300°C, à pressions variables de CO et N<sub>2</sub>O mesurées sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont reportées dans les tableaux V-3 à V-5.

Une analyse plus approfondie des valeurs des vitesses de réaction permet les commentaires suivants:

La modification de la pression partielle de N<sub>2</sub>O dans le mélange réactionnel initial, P<sub>CO</sub> étant maintenu constant, entraîne conjointement des variations sur les conversions de N<sub>2</sub>O et CO. Par conséquent, la pression de CO dans le réacteur va varier. Ces variations sont faibles dans le cas des catalyseurs Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (une augmentation de P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> de 1,9.10<sup>-3</sup> à 5,8.10<sup>-3</sup> atm occasionnant une faible diminution de P<sub>CO</sub> de 5,9.10<sup>-3</sup> à 5,6.10<sup>-3</sup> atm). Nous pouvons donc considérer dans ces conditions que la pression partielle de CO est quasi-constante lorsque P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> varie sur ces deux catalyseurs. Des observations semblables sont également faites lorsque P<sub>CO</sub> varie, la pression résiduelle de N<sub>2</sub>O, après conversion de N<sub>2</sub>O par réaction avec CO varie faiblement. En revanche, ces tendances ne sont plus tout à fait respectées sur le catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, une modification de P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> entraîne des variations significatives à la fois sur P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> et P<sub>CO</sub>.

A partir des vitesses expérimentales mesurées à P<sub>CO</sub> ou P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> variables respectivement à P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> ou P<sub>CO</sub> constants, nous pouvons déterminer par régression linéaire les ordres apparents en NO et CO. Les droites correspondantes sont reportées sur les figures 50 à 55 et montre un alignement satisfaisant des points expérimentaux. Les valeurs obtenues pour les ordres apparents sont indiquées dans le tableau V-6. Nous avons également regroupé dans ce tableau quelques valeurs issues de la littérature.

$P_{N_2O}$ ( $10^3$ atm)	$P_{CO}$ ( $10^3$ atm)	$TC_{CO}$ (%)	$V_{CO} \times 10^3$ (mol. $CO/h.g$ de cata)
5,75	5,77	5,87	2,07
2,9	5,89	3,56	1,25
4,8	5,80	5,33	1,87
1,89	5,90	2,53	0,89
3,81	5,83	4,37	1,54
5,81	5,83	6,33	2,23
5,64	5,64	5,87	2,06
5,69	9,70	2,65	1,55
5,67	6,69	4,73	1,94
5,76	11,8	1,95	1,37
5,79	7,74	3,91	1,83
5,65	5,65	6,55	2,30
5,77	13,70	1,36	1,11

Tableau V-3: Effet de la variation des pressions partielles en  $N_2O$  et  $CO$  sur la vitesse d'oxydation de  $CO$  par  $N_2O$  ( $V_{CO}$ ) sur  $Pt/Al_2O_3$  à  $300^\circ C$

$P_{N_2O}$ ( $10^3$ atm)	$P_{CO}$ ( $10^3$ atm)	$TC_{CO}$ (%)	$V_{CO} \times 10^3$ (mol. $CO/h.g$ de cata)
1,94	5,93	2,31	0,78
2,90	5,90	3,19	1,12
3,89	5,89	3,53	1,24
4,86	5,86	4,44	1,56
5,84	5,84	5,19	1,82
5,71	5,72	5,14	1,80
5,83	9,79	2,33	1,36
5,80	6,80	4,41	1,80
5,87	11,90	1,86	1,31
5,85	7,84	3,54	1,66
5,90	13,9	1,40	1,15
5,84	5,84	5,36	1,88

Tableau V-4: Effet de la variation des pressions partielles en  $N_2O$  et  $CO$  sur la vitesse d'oxydation de  $CO$  par  $N_2O$  ( $V_{CO}$ ) sur  $Rh/Al_2O_3$  à  $300^\circ C$

$P_{N_2O}$ (10 <sup>3</sup> atm)	$P_{CO}$ (10 <sup>3</sup> atm)	TC CO (%)	$V_{CO} \times 10^3$ (mol. CO/h.g de cata)
4,66	3,84	7,29	1,81
1,47	4,07	3,47	0,86
3,72	3,92	6,19	1,54
1,83	4,06	3,73	0,92
2,78	4,02	4,87	1,21
5,59	4,59	7,48	2,18
4,71	4,67	6,52	1,90
4,64	4,64	6,52	1,90
4,76	8,34	2,66	1,34
4,74	6,29	4,15	1,59
4,82	9,46	2,25	1,27
4,80	7,43	3,08	1,38
4,85	10,40	1,84	1,14
4,74	4,74	6,31	1,84
4,68	3,34	10,7	2,28
4,74	4,35	7,03	1,89
4,83	5,48	5,06	1,69

Tableau V-5: Effet de la variation des pressions partielles en N<sub>2</sub>O et CO sur la vitesse d'oxydation de CO par N<sub>2</sub>O ( $V_{CO}$ ) sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 300°C



Catalyseur	Ordre en CO	Ordre en N <sub>2</sub> O	P <sub>N<sub>2</sub>O</sub> (atm)	P <sub>CO</sub> (atm)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,70	+0,80	1,9-5,8.10 <sup>-3</sup>	5,6-13,7.10 <sup>-3</sup>
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,55	+0,74	2-5,9.10 <sup>-3</sup>	5,7-13,9.10 <sup>-3</sup>
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,58	+0,71	1,5-5,6.10 <sup>-3</sup>	3,4-10,4.10 <sup>-3</sup>
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	-0,86 <sup>(a)</sup>	+0,68 <sup>(a)</sup>	6.10 <sup>-4</sup> -8.10 <sup>-3</sup>	6.10 <sup>-4</sup> -5.10 <sup>-3</sup>
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	-1 <sup>(b)</sup>	+0,63 <sup>(b)</sup>	6.10 <sup>-4</sup> -8.10 <sup>-3</sup>	6.10 <sup>-4</sup> -5.10 <sup>-3</sup>
Rh(111) <sup>[10]</sup>	-1,18 <sup>(c)</sup>	+1,14 <sup>(c)</sup>	1.10 <sup>-3</sup> -4.10 <sup>-2</sup>	1,3.10 <sup>-3</sup> -1,3.10 <sup>-2</sup>

Tableau V-6 : ordres apparents en CO et N<sub>2</sub>O pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O  
 à 300°C sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparaison avec des valeurs de la littérature

(a): valeurs obtenues à 310°C

(b): Valeurs obtenues à 291°C

(c): Valeurs obtenues à 350°C

Les ordres mesurés sont compris entre -0,55 et -0,7 pour CO et entre +0,71 et +0,80 pour N<sub>2</sub>O suivant les catalyseurs. Les ordres partiels en CO et N<sub>2</sub>O déterminés dans cette étude sont difficilement comparables à ceux mentionnés dans la littérature. Les différences observées peuvent être en partie dues aux conditions expérimentales différentes de celles suivies au cours de notre étude. Néanmoins, en accord avec les travaux de Mac Cabe et Wong<sup>[10]</sup> et Belton et Schmiegl<sup>[9]</sup>, nous observons un ordre positif pour N<sub>2</sub>O et négatif pour CO. L'ordre négatif en CO témoigne d'un effet inhibiteur de ce réactif sur la vitesse de réaction CO-N<sub>2</sub>O. On peut noter que pour nos travaux, cet effet inhibiteur est moins prononcé sur les catalyseurs contenant du rhodium (-0,55 et -0,58) que pour le platine seul (-0,7). Par contre, la dépendance de la vitesse de réaction par rapport à la pression de N<sub>2</sub>O est similaire quel que soit le catalyseur.

La comparaison des performances des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus aisée à partir des mesures des vitesses de rotation. Celles-ci sont reportées dans le Tableau V-7 et comparées aux valeurs obtenues précédemment sur ces mêmes catalyseurs dans la réaction CO-NO dans des conditions de températures identiques<sup>[11]</sup>. Les activités intrinsèques de ces catalyseurs dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O exprimés en nombre de molécules de CO converties par heure et par atome de métal accessible sont comparables. Un point intéressant se dégage de la comparaison des performances de ces catalyseurs dans les réactions CO-N<sub>2</sub>O et CO-NO. L'activité

intrinsèque de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction CO-NO est quinze fois supérieures à celle mesurée dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O. En revanche, la tendance inverse est observée dans le cas de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas du catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on retrouve des activités du même ordre de grandeur pour les deux réactions.

Catalyseur	dispersion (%)	Activités spécifiques (molécule CO/h.g)	
		N <sub>2</sub> O-CO	CO-N <sub>2</sub> O <sup>(a)</sup> / CO-NO <sup>(b)</sup>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54	2,07	74 / 8
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	1,82	96 / 1423
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64	1,90	42 / 46

Tableau V-7 : Vitesse de rotation de CO sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les réactions NO-CO et N<sub>2</sub>O-CO

(a) : Vitesse de rotation mesurée à T=300°C; P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = P<sub>CO</sub> = 6.10<sup>-3</sup> atm

(b) : Vitesse de rotation mesurée à T=300°C; P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = P<sub>CO</sub> = 5.10<sup>-3</sup> atm

### V.1.3.EXPLOITATION ~ DISCUSSION

L'étude cinétique de la réaction CO-N<sub>2</sub>O a été menée à 300°C sur trois catalyseurs: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La discussion de nos résultats s'articulera autour de deux grandes parties:

➤ Dans un premier temps, nous sélectionnerons un mécanisme pour la réaction CO-NO. Nous déduirons à partir de ce mécanisme une loi de vitesse applicable dans le domaine de pression et de température dans lequel nous avons travaillé.

➤ Dans un second temps, la résolution graphique et statistique de l'équation de vitesse à partir des mesures expérimentales permettra de calculer les constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O et CO ainsi que la constante de vitesse associée à l'étape limitante de la réaction. Les comparaisons de ces différents paramètres sur les trois catalyseurs étudiés permettront de définir le rôle du rhodium sur les performances catalytiques du Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas de ce dernier catalyseur, deux modèles cinétiques, l'un faisant intervenir des adsorptions compétitives sur un seul type de site, l'autre admettant une adsorption sélective de N<sub>2</sub>O sur rhodium et

CO sur platine peuvent être envisagés. Ils seront examinés dans le cadre de cette seconde partie.

A. Sélection d'un mécanisme pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O

Pour chacun des mécanismes suggérés en introduction de ce chapitre, nous pouvons définir une expression de vitesse basée sur les hypothèses suivantes:

➤ Les processus élémentaires (2), (4), (15), (16) et (17) constituent les étapes cinétiquement limitantes respectivement pour les mécanismes 1, 2, 3, 4 et 5

$$\text{mécanisme 1 : } v = k_2 \theta_{N_2O} \quad (18)$$

$$\text{mécanisme 2 : } v = k_4 \theta_{N_2O} \theta_v \quad (19)$$

$$\text{mécanisme 3 : } v = k_{15} \theta_{N_2O} \theta_{CO} \quad (20)$$

$$\text{mécanisme 4 : } v = k_{16} P_{N_2O} \theta_{CO} \quad (21)$$

$$\text{mécanisme 5 : } v = k_{17} \theta_{N_2O} P_{CO} \quad (22)$$

$\theta_i$  représente le taux de recouvrement de l'espèce  $i$  ( $i = CO, N_2O$ ) à la surface du catalyseur,  $\theta_v$  correspond à la fraction de sites libres.

➤ Les étapes d'adsorption des réactifs sont supposées rapides et à l'équilibre.

En outre, les atomes O adsorbés sont considérés très réactifs. Nous pouvons considérer les équations suivantes:

$$\theta_{N_2O} + \theta_{CO} + \theta_v = 1 \quad (23)$$

$$\text{avec: } \theta_{N_2O} = \lambda_{N_2O} P_{N_2O} \theta_v \quad (24)$$

$$\theta_{CO} = \lambda_{CO} P_{CO} \theta_v \quad (25)$$

$\lambda_{CO}$  et  $\lambda_{N_2O}$  représentent les constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O et CO.

$$\text{d'où: } \theta_v = \frac{1}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{N_2O} P_{N_2O}} \quad (26)$$

$$\theta_{N_2O} = \frac{\lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{N_2O} P_{N_2O}} \quad (27)$$

$$\theta_{CO} = \frac{\lambda_{CO} P_{CO}}{1 + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{N_2O} P_{N_2O}} \quad (28)$$

La combinaison des équations (26) à (28) avec les équations (18) à (23) aboutit aux cinq expressions de vitesse reportées dans le Tableau V-8.

Mécanisme	Equation de vitesse	Expression linéarisée
1 N <sub>2</sub> O* →	$v = \frac{k_2 \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})} \quad (29)$	$\frac{P_{N_2O}}{v} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO}}{k_2 \lambda_{N_2O}}$
2 N <sub>2</sub> O* + * →	$v = \frac{k_4 \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})^2} \quad (30)$	$\sqrt{\frac{P_{N_2O}}{v}} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO}}{\sqrt{k_4 \lambda_{N_2O}}}$
3 CO* + N <sub>2</sub> O* →	$v = \frac{k_{15} \lambda_{N_2O} P_{N_2O} \lambda_{CO} P_{CO}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})^2} \quad (31)$	$\sqrt{\frac{P_{N_2O} P_{CO}}{v}} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO}}{\sqrt{k_{15} \lambda_{N_2O} \lambda_{CO}}}$
4 CO* + N <sub>2</sub> O →	$v = \frac{k_{16} \lambda_{CO} P_{CO} P_{N_2O}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})} \quad (32)$	$\frac{P_{N_2O} P_{CO}}{v} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO}}{k_{16} \lambda_{CO}}$
5 CO + N <sub>2</sub> O* →	$v = \frac{k_{17} \lambda_{N_2O} P_{N_2O} P_{CO}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})} \quad (33)$	$\frac{P_{N_2O} P_{CO}}{v} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO}}{k_{17} \lambda_{N_2O}}$

Tableau V-8 : Equations de vitesse d'oxydation de CO par N<sub>2</sub>O des mécanismes 1 à 5

Un point important qui se dégage est que les valeurs négatives des ordres en CO sont incompatibles avec les valeurs théoriques comprises entre 0 et 1 si on considère les équations (32) et (33). Les mécanismes 4 et 5 sont donc peu vraisemblables pour décrire la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur nos catalyseurs.

Afin de sélectionner un mécanisme parmi les trois restants, nous avons

construit les graphes  $\frac{P_{N_2O}}{v}$ ,  $\sqrt{\frac{P_{N_2O}}{v}}$ ,  $\sqrt{\frac{P_{N_2O} P_{CO}}{v}}$ , en fonction de P<sub>CO</sub> et P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>

respectivement à pressions de N<sub>2</sub>O et CO constantes. On doit vérifier une variation linéaire pour valider un mécanisme supposé. Les variations de ces rapports en fonction des pressions partielles des réactifs initiaux sont tracées sur les figures 56 à 64 pour les trois catalyseurs. On constate sur ces figures que les trois mécanismes

conduisent à l'obtention de droites. Il est donc nécessaire de poursuivre la détermination des constantes d'adsorption afin de pouvoir trancher sur la validité de l'un des trois mécanismes.

Les pentes et ordonnées à l'origine des droites dérivées des équations (29), (30) et (31) sont respectivement:

$$\text{Équation (29):} \quad \alpha_{CO} = \frac{\lambda_{CO}}{k_2 \lambda_{N_2O}} \quad \alpha_{N_2O} = \frac{1}{k_2}$$

$$\beta_{CO} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{k_2 \lambda_{N_2O}} \quad \beta_{N_2O} = \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO}}{k_2 \lambda_{N_2O}}$$

$$\text{Équation (30)} \quad \alpha_{CO} = \frac{\lambda_{CO}}{\sqrt{k_4 \lambda_{N_2O}}} \quad \alpha_{N_2O} = \frac{\lambda_{N_2O}}{\sqrt{k_4 \lambda_{N_2O}}}$$

$$\beta_{CO} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{\sqrt{k_4 \lambda_{N_2O}}} \quad \beta_{N_2O} = \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO}}{\sqrt{k_4 \lambda_{N_2O}}}$$

$$\text{Equation (31)} \quad \alpha_{CO} = \frac{\lambda_{CO}}{\sqrt{k_{15} \lambda_{N_2O} \lambda_{CO}}} \quad \alpha_{N_2O} = \frac{\lambda_{N_2O}}{\sqrt{k_{15} \lambda_{N_2O} \lambda_{CO}}}$$

$$\beta_{CO} = \frac{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{\sqrt{k_{15} \lambda_{N_2O} \lambda_{CO}}} \quad \beta_{N_2O} = \frac{1 + \lambda_{CO} P_{CO}}{\sqrt{k_{15} \lambda_{N_2O} \lambda_{CO}}}$$

$\alpha_{CO}$  et  $\beta_{CO}$  d'une part sont les pentes et ordonnées à l'origine des droites obtenues à  $P_{CO}$  variable,  $\alpha_{N_2O}$  et  $\beta_{N_2O}$  d'autre part sont les pentes et ordonnées à l'origine des droites obtenues à  $P_{N_2O}$  variable.

Ces différentes valeurs permettent le calcul des constantes  $\lambda_{CO}$ ,  $\lambda_{N_2O}$  et  $k_n$ . Les valeurs obtenues pour ces constantes sont reportées dans le Tableau V-9

Catalyseur	Mécanisme	$\lambda_{CO}(atm^{-1})$	$\lambda_{N_2O}(atm^{-1})$	$k_n(10^3 mol CO/h.g)$
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	4123-2021	1949-955	7
	2	85-84	49-49	24
	3	4841-3620	879-656	18
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	406-323	330-263	5
	2	55-53	53-51	15
	3	872-778	218-244	13
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	402-345	131-113	10
	2	78-75	35	31
	3	3604-2068	139	12

Tableau V-9 : Constantes cinétiques de la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

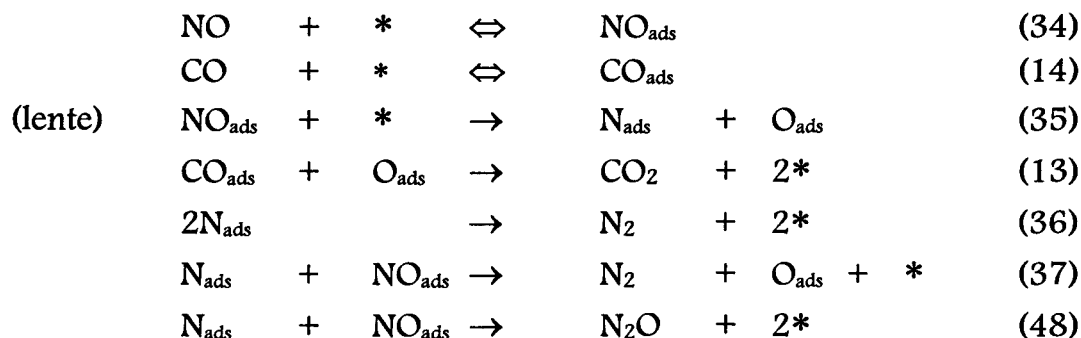
Pour comparaison, nous rappelons dans le Tableau V-10 les valeurs des constantes  $\lambda_{CO}$ ,  $\lambda_{NO}$  et  $k$  obtenues pour la réaction CO-NO.

Catalyseur	$\lambda_{CO}(atm^{-1})$	$\lambda_{NO}(atm^{-1})$	$k(mol CO/g.h)$
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121-127	11-15	$9.10^{-3}$ - $11.10^{-3}$
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71-115	470-480	$225.10^{-3}$ - $245.10^{-3}$
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	92	192-195	$12,5.10^{-3}$ - $12,9.10^{-3}$
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	122-129	449-505	$4,7.10^{-3}$ - $8,5.10^{-3}$

Tableau V-10 : Constantes d'adsorption de CO et NO et constantes de vitesse pour la réaction CO-NO

Il est ici nécessaire de rappeler un peu plus en détail les résultats de l'étude cinétique de la réaction CO-NO sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le mécanisme suivant avait été sélectionné, sur la base d'arguments développés dans la littérature<sup>[12,13]</sup>.



L'étape lente de ce mécanisme est l'étape (35). Sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux hypothèses différentes avaient été examinées successivement:

- CO et NO s'adsorbent compétitivement sur les mêmes sites et nous ne distinguons pas les atomes de platine et de rhodium. Avec cette hypothèse, les valeurs de la série (1) du Tableau V-10 avaient été obtenues.
- En se basant sur une publication de Niewenhuys et coll<sup>[14]</sup> nous avons ensuite admis que CO s'adsorbe préférentiellement sur des sites de platine et NO sur des sites de rhodium. On obtient dans ce cas les valeurs de la série (2) du Tableau V-10.

L'analogie des valeurs de  $\lambda_{CO}$  sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'une part et de celles de  $\lambda_{NO}$  sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues à partir de la deuxième hypothèse (adsorptions non compétitives) nous ont semblé un fort argument en faveur de cette hypothèse.

La comparaison des valeurs de  $\lambda_{CO}$  et  $\lambda_{NO}$  sur platine explique bien pourquoi la surface de platine est essentiellement occupée par CO. Alors que les valeurs de ces mêmes constantes sur rhodium expliquent bien pourquoi la surface de rhodium est essentiellement occupée par NO.

Pour le catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les valeurs de  $\lambda_{CO}$  et  $\lambda_{NO}$  issues de la première hypothèse peuvent être considérées comme des valeurs moyennes.

Pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les valeurs du Tableau V-9 ont été obtenues en supposant que les adsorptions de N<sub>2</sub>O et CO sont compétitives et sans discerner les sites de rhodium et de platine, ce sont donc là aussi des valeurs moyennes. Les valeurs positives obtenues pour les constantes  $\lambda_{CO}$ ,  $\lambda_{NO}$  et  $k_1$  sur les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne permettent pas de distinguer, là encore, un mécanisme. Par contre, en se basant sur le fait que, quel que soit l'oxydant qu'on lui oppose (N<sub>2</sub>O ou NO), la constante d'équilibre d'adsorption de CO doit être la même, on devrait trouver pour  $\lambda_{CO}$  une valeur proche de 120 atm<sup>-1</sup> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 70 atm<sup>-1</sup> sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aucune des valeurs trouvées dans les trois mécanismes n'est exactement égale à celles ci dessus. Néanmoins, si on tient compte de l'incertitude sur les mesures de vitesse et de pression, on peut considérer que les valeurs de  $\lambda_{CO}$  dérivées du mécanisme 2 sont assez proches de celles calculées à partir de l'étude

cinétique de la réaction CO-NO. En conclusion, à la lumière de nos résultats, le mécanisme 2 semble le plus probable. Il inclut une étape élémentaire où intervient une molécule N<sub>2</sub>O adsorbée et un site libre adjacent. Par ailleurs, cette réaction constituerait l'étape limitante.

Une méthode statistique a été mise en œuvre pour estimer les constantes de vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O ainsi que les constantes d'équilibres d'adsorption de CO et N<sub>2</sub>O. Le principe de calcul est basé sur la méthode des moindres carrés. Les constantes  $\lambda_{CO}$ ,  $\lambda_{N_2O}$  et  $k_n$  déterminées par cette méthode sont optimisées lorsque la somme des carrés des différences entre les vitesses expérimentales et calculées tend vers zéro. Ce problème d'optimisation a été résolu à l'aide du logiciel *Microsoft Excel*. La construction du graphe représentant l'évolution des valeurs des vitesses calculées en fonction des valeurs des vitesses expérimentales est une droite (C.F. figure 65) caractérisée par un coefficient directeur proche de 1 et une ordonnée à l'origine nulle. Ce résultat montre une bonne corrélation entre les vitesses issues du modèle cinétique et de l'expérience. Par ailleurs, les valeurs des constantes  $\lambda_{CO}$ ,  $\lambda_{N_2O}$  et  $k_n$  calculées à partir de la méthode graphique et statistique sont en bon accord (C.F. Tableau V-11). Leur comparaison ne met pas en évidence de variation significatives qui pourraient suggérer des différences importantes dans les propriétés d'adsorption des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En outre, les constantes de vitesse intrinsèques sont également du même ordre de grandeur.

<i>Catalyseur</i>		$\lambda_{CO} (atm^{-1})$	$\lambda_{N_2O} (atm^{-1})$	$k_n (mol CO/g.h)$
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[a]	85	49	2,4.10 <sup>-2</sup>
	[b]	78	43	2,5.10 <sup>-2</sup>
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[a]	53	53	1,9.10 <sup>-2</sup> -1,5.10 <sup>-2</sup>
	[b]	50	35	2,0.10 <sup>-2</sup>
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[a]	78	29	3,05.10 <sup>-2</sup>
	[b]	78	35	3,1.10 <sup>-2</sup>

Tableau V-11 : Constantes d'adsorption de CO et N<sub>2</sub>O et constantes de vitesse pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O

[a] : résolution graphique

[b] : résolution statistique



Ainsi, l'ensemble des observations faites lors de l'étude de la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre des propriétés catalytiques semblables. Par ailleurs, il est intéressant de comparer les vitesses intrinsèques mesurées sur ces deux catalyseurs lors de l'étude des réactions CO-NO et CO-N<sub>2</sub>O. Rappelons que Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'avère beaucoup moins actif dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O que dans la réaction CO-NO, alors que la tendance inverse est observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette différence d'activité peut trouver une interprétation sur la base de la comparaison des constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O et NO ainsi que des constantes de vitesse associées à l'étape limitante dans la réaction CO-N<sub>2</sub>O. La meilleure activité de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réduction de N<sub>2</sub>O par CO par rapport à celle de NO, est due à la fois à la plus forte adsorption de N<sub>2</sub>O, (donc un taux de recouvrement en N<sub>2</sub>O plus élevé à la surface du catalyseur) et à la meilleure réactivité de N<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> (constante de vitesse de dissociation de 2,5.10<sup>-2</sup> pour N<sub>2</sub>O et environ 10<sup>-2</sup> pour NO). Au contraire, sur rhodium, N<sub>2</sub>O est à la fois moins fortement adsorbé que NO et N<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> est beaucoup moins réactif que NO<sub>ads</sub> (constante de vitesse de dissociation environ 10 fois plus faible).

Les variations des constantes  $\lambda_{NO}$  et  $k$  relative à l'adsorption et à la dissociation de NO ont été discutées précédemment<sup>[8]</sup>. En résumé, la liaison entre NO et le métal est décrite par un transfert d'électrons de l'orbitale moléculaire  $\sigma$  de NO vers les orbitales  $d$  du métal, et par une rétrodonation des électrons des orbitales  $d$  du métal vers les orbitales moléculaires antiliantes  $\pi^*$  de NO. Ce second processus renforcerait la force de liaison d'adsorption entre N et le métal et affaiblirait la liaison N-O facilitant ainsi sa dissociation. Ainsi, une augmentation de  $\lambda_{NO}$  s'accompagnerait corrélativement d'une augmentation de la constante de vitesse de dissociation de NO. Pour illustration, une diminution de  $\lambda_{NO}$  (480 atm<sup>-1</sup> sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 15 atm<sup>-1</sup> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) s'accompagne d'une diminution de  $k$  d'un facteur 20.

Un raisonnement semblable pourrait être valable dans le cas de la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\lambda_{NO}$  sur ce catalyseur est très supérieur à  $\lambda_{N_2O}$  par conséquent on retrouve une constante de vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O très inférieure à celle trouvée pour la dissociation de NO. L'ensemble de ces considérations permet d'expliquer aisément pourquoi Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins actif dans

la réaction CO-N<sub>2</sub>O que dans la réaction CO-NO, alors que la situation inverse se produit dans le cas du catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption de NO et N<sub>2</sub>O rendent également bien compte de l'évolution de Sel N<sub>2</sub>O dans la réaction CO-NO dont nous avons rapporté les résultats précédemment (figures 45). En effet, sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la constante d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O est très inférieure à celle de NO, par conséquent l'adsorption de N<sub>2</sub>O est empêchée par la présence de NO. N<sub>2</sub>O ne peut se transformer tant que NO sera présent en quantité non négligeable. On comprend ainsi, pourquoi Sel N<sub>2</sub>O reste sensiblement constant jusqu'à des conversions élevées de NO (de l'ordre de 80%). La différence dans les constantes de vitesse de dissociation accentue encore cette tendance. Lorsque peu de NO reste présent dans le mélange réactionnel, N<sub>2</sub>O peut s'adsorber et réagir immédiatement: on explique ainsi la chute brutale de sel N<sub>2</sub>O à forte conversion de NO.

Au contraire, sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\lambda_{N_2O}$  est supérieur à  $\lambda_{NO}$ , aussitôt formé N<sub>2</sub>O peut

s'adsorber ( $\theta_{N_2O} = \frac{\lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_{CO} P_{CO}}$  non négligeable par rapport à  $\theta_{NO}$ )

et réagir d'autant mieux que  $k_{N_2O}$  semble légèrement supérieur à  $k_{NO}$ . On rend ainsi compte de la diminution constante de Sel N<sub>2</sub>O (à faible conversion de NO) lorsque la conversion de NO augmente. A la température d'allumage, la conversion de NO augmente rapidement (C.F. figure 44), la disparition de NO laisse une surface plus grande pour l'adsorption et la conversion de N<sub>2</sub>O, donc Sel N<sub>2</sub>O décroît plus rapidement. Rappelons que nous avons signalé que la diminution rapide de Sel N<sub>2</sub>O se produit pour une conversion de NO plus grande sur rhodium que sur platine, ceci est dû aux différences dans les constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O et NO (effet inhibiteur de NO sur l'adsorption de N<sub>2</sub>O beaucoup plus grand sur rhodium que sur platine).

Examinons à présent le cas du catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les constantes d'équilibre d'adsorption de CO et N<sub>2</sub>O sont du même ordre de grandeur que sur platine et rhodium. Dans ces conditions, rien n'autorise à supposer des adsorptions préférentielles, comme dans le cas de la réaction CO-NO. Ici, CO et N<sub>2</sub>O vont s'adsorber compétitivement et sensiblement de façon identique sur des sites de platine ou de rhodium. L'équation de vitesse (30) employée pour le catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble donc parfaitement valable. Le modèle d'adsorptions compétitives

envisagé pour l'établissement de cette équation semble donc satisfaisant. Les différences de  $\lambda_{NO}$  et  $\lambda_{N_2O}$  sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expliquent pourquoi l'évolution de Sel N<sub>2</sub>O dans la réaction CO-NO est semblable sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C.F. Figure 45 et 45bis).

### *Références bibliographiques*

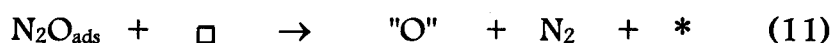
- 
- <sup>1</sup> - B. K. Cho, J. Catal., 162, 149-150 (1996)
  - <sup>2</sup> - V. P. Zhdanov, J. Catal., 162, 147-148 (1996)
  - <sup>3</sup> - W.C. Hecker, A.T. Bell, J. Catal., 84, 200 (1983)
  - <sup>4</sup> - R.W. Mac Cabe, C.J. Wong, J. Catal., 115, 4586 (1989)
  - <sup>5</sup> - B.K. Cho, J. Catal., 138, 255 (1992)
  - <sup>6</sup> - B.K. Cho., J. Catal., 148, 697 (1994)
  - <sup>7</sup> - P. Granger, C. Dathy, J.J. Lecomte, L. Leclercq, G. Mabilon, M. Prigent, G. Leclerc, accepté à J. Catal
  - <sup>8</sup> - P. Granger, J. Lecomte, L. leclercq, G. Leclercq, accepté à J. Catal
  - <sup>9</sup> -D.N. Belton, S.J. Schmieg, J. Catal.,138,(1992) 70
  - <sup>10</sup> -R.W. Mac Cabe, C. Wong, J. Catal., 121,(1990) 422
  - <sup>11</sup> - J.J. Lecomte, Thèse Lille (1996)
  - <sup>12</sup> - D'Arcy Lorimer, A.T. Bell, J. Catal. 59, 223 (1979)
  - <sup>13</sup> - W.C. Hecker, A.T. Bell, J. Catal., 85, 389 (1984)
  - <sup>14</sup> - R.F. Van Slooten, B.E. Niewenhuys, J. Catal., 122, 429 (1990)

## CONCLUSION DE LA SECONDE PARTIE

Dans cette seconde partie, notre attention s'est focalisée sur les réactions de transformation de N<sub>2</sub>O en présence d'oxygène et/ou de CO sur des catalyseurs à base de métaux précieux.

Une étude comparative des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre la supériorité du rhodium dans la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O. La faible activité du catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble liée à un effet inhibiteur de l'oxygène fortement adsorbé en surface. L'activité des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh est intermédiaire à celle des catalyseurs monométalliques.

Nous remarquons un effet bénéfique de la cérine sur les performances du Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Platine et rhodium semblent conserver leurs propriétés d'adsorption au sein des catalyseurs bimétalliques. La contribution de la cérine sur l'activité du catalyseur a été interprétée par la création de nouveaux sites catalytiques associant le métal et une lacune anionique plutôt que par une modification des propriétés électroniques des métaux en interaction avec la cérine. Cependant, nous ne pouvons pas exclure cette dernière hypothèse. Ainsi, dans le cas du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> l'étape suivante peut être envisagée:



où N<sub>2</sub>O s'adsorbe sur les métaux et réagit avec une lacune anionique. A haute température et à conversion élevée, l'effet bénéfique de la cérine est supprimé.

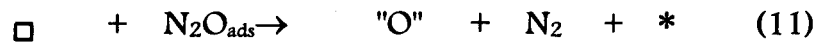
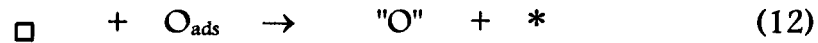
L'addition de CO améliore sensiblement l'activité de l'ensemble des catalyseurs étudiés, plus particulièrement celle des catalyseurs contenant du platine. L'ordre d'activité défini précédemment en décomposition de N<sub>2</sub>O est modifié, on observe la séquence suivante:



Cette amélioration d'activité est attribuée à l'élimination des O<sub>ads</sub> par réaction avec CO<sub>ads</sub>. Dans le cas des catalyseurs Pt-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons proposé l'intervention d'une réaction entre CO<sub>ads</sub> et une espèce oxygène venant de la cérine.

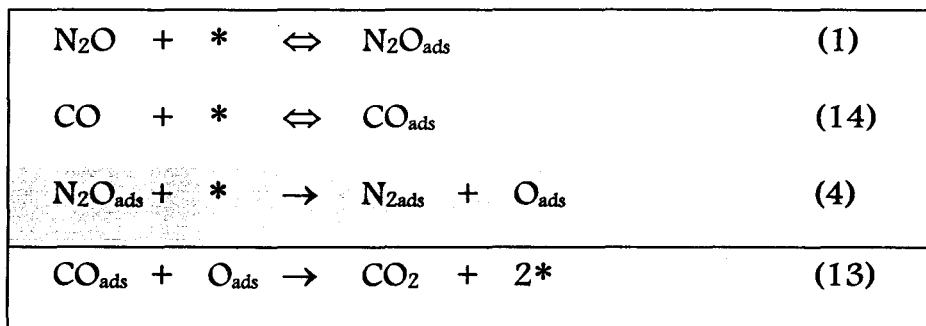


Cette étape permet de régénérer les lacunes anioniques nécessaires à la dissociation de N<sub>2</sub>O en accord avec les étapes suivantes:



L'étude cinétique de la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été étudiée à 300°C dans le but de sélectionner un mécanisme et d'interpréter les différences d'activité et de sélectivité de formation de N<sub>2</sub>O observées dans la réaction CO-NO.

Le mécanisme suivant semble le plus probable pour décrire la réaction CO-N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 300°C.



Nous avons considéré l'étape (4) cinétiquement limitante et des adsorptions de N<sub>2</sub>O et CO compétitives sur les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette séquence d'hypothèses permet d'établir l'équation de vitesse suivante:

$$v = \frac{k_4 \lambda_{\text{N}_2\text{O}} P_{\text{N}_2\text{O}}}{(1 + \lambda_{\text{N}_2\text{O}} P_{\text{N}_2\text{O}} + \lambda_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^2}$$

Les constantes  $\lambda_{\text{CO}}$ ,  $\lambda_{\text{N}_2\text{O}}$  et  $k_4$  ont été calculées à partir de méthodes graphique et statistique. La comparaison des valeurs obtenues avec celles de  $\lambda_{\text{CO}}$ ,  $\lambda_{\text{NO}}$  et  $k$  (constante de dissociation de NO) calculées précédemment dans l'étude cinétique de la réaction CO-NO sur ces mêmes catalyseurs permet d'expliquer les variations de

sélectivité de formation de N<sub>2</sub>O sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température et de la conversion de NO.

Sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sel N<sub>2</sub>O est indépendante des conditions expérimentales dans un large domaine de température et de conversion de NO (Sel N<sub>2</sub>O ≈ 80%). La valeur de λ<sub>NO</sub> très supérieure à celle de λ<sub>N<sub>2</sub>O</sub> montre que NO s'adsorbe préférentiellement. En présence de NO, N<sub>2</sub>O ne peut donc s'adsorber et se dissocier sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, la forte variation sur les constantes de vitesse de dissociation accentue cette tendance et permet notamment d'expliquer la chute brutale de Sel N<sub>2</sub>O à forte conversion de NO.

Par contre, Sel N<sub>2</sub>O diminue de façon constante sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dès les faibles conversions de NO). Cette évolution trouve également une explication dans la comparaison des constantes d'équilibre d'adsorption (λ<sub>N<sub>2</sub>O</sub> étant supérieur à λ<sub>NO</sub>) et de vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O (vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O légèrement supérieure à celle de NO).

L'examen des valeurs λ<sub>N<sub>2</sub>O</sub> et λ<sub>CO</sub> issues de l'étude cinétique de la réaction CO-N<sub>2</sub>O à 300°C sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont voisines si on considère la précision accordée sur ces valeurs. Il semble donc difficile dans le cas du catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de déceler une quelconque préférence d'adsorption de N<sub>2</sub>O et CO sur platine ou rhodium. Dans ce cas, le modèle cinétique sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supposant des adsorptions compétitives de N<sub>2</sub>O et CO semble devoir s'appliquer.

L'équation 
$$v = \frac{k_4 \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})^2}$$
 est encore valable pour décrire les variations

de vitesse de réaction en fonction des pressions partielles de réactif à 300°C. La comparaison des constantes d'équilibre λ<sub>NO</sub> et λ<sub>N<sub>2</sub>O</sub> souligne la même tendance que celle observée sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et permet donc d'expliquer pourquoi l'évolution de Sel N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est assez semblable à celle observée sur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Enfin, le mécanisme proposé pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O peut expliquer qualitativement l'effet de l'addition d'oxygène sur la vitesse de conversion de N<sub>2</sub>O. En absence de CO les atomes d'oxygène fortement adsorbés se désorbent lentement sur les métaux nobles. A l'état stationnaire les métaux seraient donc recouverts par O<sub>ads</sub> bloquant les sites nécessaires pour l'adsorption de N<sub>2</sub>O. Par ailleurs, en raison de la

faible probabilité de trouver un site vacant adjacent à la molécule N<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>, la vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O serait très faible. En présence de CO, la réaction CO<sub>ads</sub> + O<sub>ads</sub> est rapide et permet donc de libérer les sites nécessaires à l'adsorption et la dissociation de N<sub>2</sub>O.

Ainsi, en présence de O<sub>2</sub>, l'équation de vitesse devrait être modifiée :

$$v = \frac{k_4 \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO} + \lambda_{O_2} P_{O_2})^2}$$

mettant ainsi en évidence l'effet inhibiteur de O<sub>2</sub> sur la vitesse de réaction.



---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Ce travail a porté dans sa première partie sur l'étude de la réduction de NO par H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, les résultats obtenus pour ces réactions ont été comparés avec ceux obtenus précédemment au laboratoire pour les réaction CO-NO et NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié les réactions de décomposition de N<sub>2</sub>O et de réduction de N<sub>2</sub>O par CO ainsi que la cinétique de cette dernière réaction. L'objectif commun de toutes ces études était de mieux comprendre les mécanismes de réduction de NO sur différents types de catalyseurs. Ceci, afin de sélectionner les catalyseurs et les conditions opératoires permettant de réduire NO sélectivement en N<sub>2</sub> et donc qui minimisent la formation de N<sub>2</sub>O ou permettent sa réduction simultanément à celle de NO.

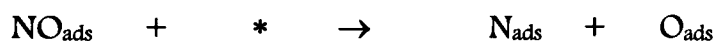
Nous avons ainsi montré que les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Zéolithe(y), et WC se divisent en deux groupes:

- D'une part V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/Zéolithe(y) qui ont une bonne activité uniquement en réduction de NO par NH<sub>3</sub>.
- D'autre part Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WC actifs en réduction de NO quelque soit le réducteur utilisé (excepté avec C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pour WC)

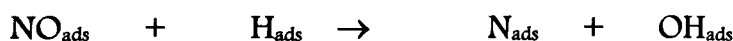
La réduction de NO par NH<sub>3</sub> implique systématiquement un couplage entre un atome d'azote provenant de NO et un atome d'azote provenant de NH<sub>3</sub>. Pour les autres réducteurs, l'adsorption et la dissociation de la molécule de NO adsorbée à la surface du catalyseur sont indispensables. Si Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WC sont efficaces dans ces réactions, la forte oxydabilité de WC interdit son utilisation pour la réduction de NO en présence d'oxygène. En absence d'oxygène par contre, la réduction de NO par H<sub>2</sub> conduit principalement à la formation de NH<sub>3</sub>, ce qui fait que ce composé pourrait être éventuellement utilisé pour la synthèse de NH<sub>3</sub> à partir de NO.

A la lumière de ces résultats nous avons donc étudié plus précisément l'activité des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les réactions NO-H<sub>2</sub>, NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en les comparant à ceux obtenus précédemment pour la réaction CO-NO.

La différence d'activité observée en fonction du catalyseur est expliquée par la modification de l'étape cinétiquement limitante impliquée dans chacun des mécanismes. Pour la réduction de NO par CO il s'agit de la dissociation de NO sur un site libre voisin:

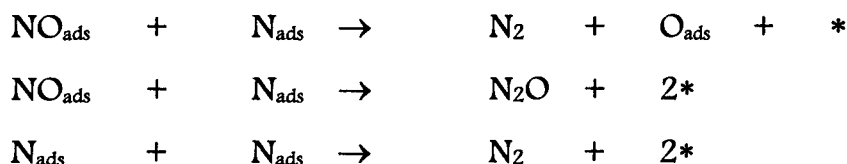


La vitesse de réaction plus rapide avec H<sub>2</sub> est expliquée par la participation de H\* dans l'étape de dissociation de NO suivant:



Alors que la vitesse plus lente de la réaction NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> s'expliquerait par la faible vitesse d'adsorption dissociative du propane.

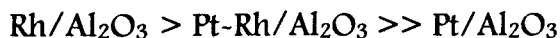
Pour les trois réducteurs utilisés, les étapes de formation de N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> sont les mêmes:



L'évolution de la vitesse de ces étapes avec la température et surtout la conversion de NO va influencer fortement l'évolution de la sélectivité. Nous avons notamment montré que sur platine la formation initiale en azote est nulle quelque soit le réducteur, mais celle ci augmente rapidement avec la conversion de NO (alors que la formation de N<sub>2</sub>O diminue). Par contre, sur rhodium les vitesses de formation de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O évoluent dans des proportions identiques tant que NO est présent à la surface du catalyseur. Il est supposé que la réduction de N<sub>2</sub>O est inhibée par la présence de NO (fortement adsorbé). Cette inhibition semble plus forte sur rhodium que sur platine. C'est pourquoi nous avons dans la seconde partie de ce travail focalisé notre attention sur les réactions de transformation de N<sub>2</sub>O sur des catalyseurs à base de métaux nobles.

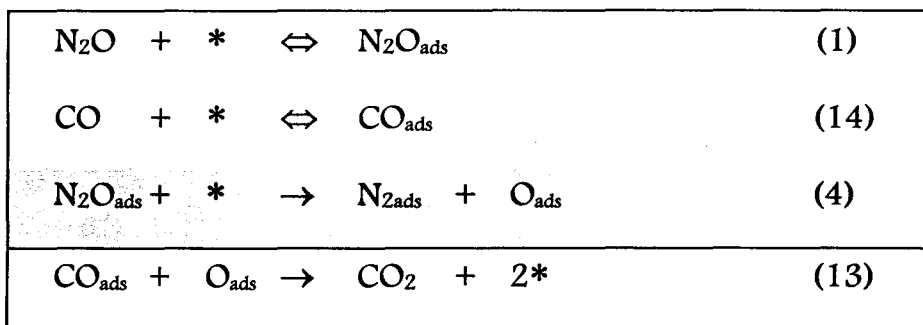
Le chapitre 4 consacré à l'étude de la décomposition de N<sub>2</sub>O et de sa réduction en présence de CO sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a mis en évidence la très

faible activité du platine dans la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O. On obtient l'ordre suivant en terme d'activité:



Cette forte différence d'activité entre rhodium et platine a été attribuée à des différences dans les vitesses de désorption d'oxygène, celui-ci étant beaucoup plus fortement adsorbé sur platine que sur rhodium. Cette explication semble confirmée par la forte diminution dans les différences d'activité observée en présence de CO entre les deux métaux. CO permet d'éliminer l'oxygène adsorbé (oxygène scavenger). Néanmoins, l'ordre de réactivité entre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est maintenu en présence de CO. Signalons que la présence d'oxygène a un effet inhibiteur modéré sur la décomposition de N<sub>2</sub>O. La comparaison des activités du platine et du rhodium dans les réactions NO-CO et N<sub>2</sub>O-CO a mis en évidence une différence surprenante entre platine et rhodium. En effet, sur platine la réactivité de N<sub>2</sub>O est très nettement supérieure à celle de NO, tandis que l'ordre inverse est observé sur rhodium.

L'étude cinétique de la réduction de N<sub>2</sub>O par CO dans le chapitre V a permis de sélectionner le mécanisme le plus probable pour cette réaction:



L'équation de vitesse  $v = \frac{k_4 \lambda_{N_2O} P_{N_2O}}{(1 + \lambda_{N_2O} P_{N_2O} + \lambda_{CO} P_{CO})^2}$  qui en découle a permis de calculer les constantes d'équilibre d'adsorption de N<sub>2</sub>O ( $\lambda_{N_2O}$ ) sur platine et sur rhodium et les constantes de vitesse de dissociation de N<sub>2</sub>O adsorbé (étape 4). La comparaison des valeurs de  $\lambda_{NO}$  obtenues dans un autre travail et celles de  $\lambda_{N_2O}$  permet bien d'expliquer les variations de la sélectivité Sel N<sub>2</sub>O observées dans la réaction CO-NO. En effet, sur rhodium,  $\lambda_{NO}$  est considérablement plus élevé que  $\lambda_{N_2O}$  (480 atm<sup>-1</sup> contre 35 atm<sup>-1</sup>). Cette très forte adsorption de NO empêche celle de N<sub>2</sub>O et par conséquent sa transformation, ce qui rend compte de la constance de Sel

N<sub>2</sub>O dans un large domaine de conversion de NO (jusqu'à environ 80%). Ce résultat explique également la chute brutale de Sel N<sub>2</sub>O à forte conversion de NO. Par contre, la situation est complètement inversée sur platine ( $\lambda_{N_2O} > \lambda_{NO}$ ), sur ce catalyseur Sel N<sub>2</sub>O diminue de façon pratiquement constante lorsque la conversion de NO augmente. Les valeurs de  $\lambda_{CO}$  et  $\lambda_{N_2O}$  sont assez voisines l'une de l'autre sur les deux métaux, ce qui montre que les phénomènes d'adsorption préférentielles observés sur platine et rhodium (CO sur platine et NO sur rhodium) dans le cas de la réaction CO-NO n'auront pas lieu pour la réaction CO-N<sub>2</sub>O. Il y a compétition d'adsorption entre CO et N<sub>2</sub>O sur platine et sur rhodium, ceci rend bien compte du fait que les performances du catalyseur Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la fois en activité et en sélectivité sont comprises entre celles de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le catalyseur bimétallique présente toutefois des performances proches de celle de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, celui-ci étant plus actif que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

