

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivités.

Par

Philippe ESTEVES

**TRAITEMENT CATALYTIQUE DE N₂O PROVENANT DES
EFFLUENTS GAZEUX INDUSTRIELS.**

Présentée le 13 juin 2002

Membres du Jury

Président : Professeur Lucien LECLERCQ (USTL)
Rapporteurs : Professeur G. DJEGA-MARIADASSOU (Université de Paris VI)
Professeur Daniel Duprez (Université de Poitiers)
Examineurs : Professeur Ginette LECLERCQ (USTL)
Monsieur Luc NAVASCUES (Directeur du département
Recherches et développement Société Grande Paroisse)
Monsieur Franck DELACROIX (Ingénieur ADEME)
Monsieur Pascal GRANGER (Maître de conférences-USTL)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse de Lille (LCL) en collaboration avec la société Grande Paroisse (filiale de ATOFINA, premier producteur français d'engrais et le troisième producteur en Europe Occidentale), l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Je tiens à les remercier ainsi que la Région Nord Pas de Calais pour leur soutien financier qu'ils nous ont accordé.

Je remercie vivement Monsieur Lucien Leclercq d'avoir présidé le jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Gérard Hecquet, Monsieur J. M. Ledoux et Monsieur Edmond Payen directeurs successifs du LCL de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et d'avoir mis à disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je suis honoré de la présence dans ce jury de Monsieur Daniel Duprez (Université de Poitiers) et Monsieur Gérard Djega-Mariadassou (Université de Paris VI) et pour avoir acceptés de juger ce travail.

Je tiens à exprimer très chaleureusement ma gratitude à mon directeur de thèse Madame Ginette Leclercq et à mon directeur scientifique Monsieur Pascal Granger pour leurs compétences scientifiques et une grande disponibilité qui ont permis de guider et d'orienter efficacement mon travail.

Je voudrais remercier très sincèrement Monsieur Philippe Gris, Monsieur Luc Navascues (chef du département recherche et développement G.P.) Monsieur Stéphane Kieger (Ingénieur chimiste G.P.), Monsieur Christian Hamon (Directeur de l'IRMA), Monsieur Franck Delacroix (Ingénieur ADEME) pour avoir réussi à instaurer une atmosphère propice au développement de la discussion au cours des diverses réunions organisées sur le sujet.

Je remercie Said Koujout (étudiant DEA 2000) et Marion Pirez (étudiante DEA 2001) pour leur collaboration à cette étude en particulier pour la synthèse des catalyseurs. Je leur souhaite de belles réussites dans leurs futurs travaux de recherche (ils préparent actuellement leur diplôme de doctorat).

J'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire leur aide, leurs conseils, leurs encouragements ou tout simplement pour l'ambiance amicale et chaleureuse qu'elles ont su instaurer. Enfin à toutes les personnes venant d'ici et d'ailleurs de passage au laboratoire (Maroc, Tunisie, Algérie, Argentine, Venezuela, Mexique, Chine, Iran, Grande Bretagne, Italie, Liban, Brésil...) pour les divers échanges culturels.

Enfin merci à ma famille qui m'a épaulée pendant mes années de thèse.

J'espère que le lecteur appréciera la lecture de cette thèse et qu'elle lui apporte la réponse à son interrogation.

Index général

Introduction Générale

8

Chapitre I

Sources et réduction des émissions de N₂O 13

Partie I	Sources de N₂O et traitement des émissions industrielles.	13
1.	Les sources de N ₂ O	13
2.	Législation en France : protection de l'environnement.	15
3.	Emission de N ₂ O par les principales sources industrielles et essais de traitement	16
3-1.	Production d'acide adipique	
3-1-1.	Principe de Production	
3-1-2.	Techniques de contrôle des émissions de N ₂ O dans les ateliers A.A.	
3-2.	Les ateliers de production d'acide Nitrique (A.N.)	18
3-2-1.	Formation du Protoxyde D'azote dans les ateliers A.N.	
3-2-2.	Techniques de contrôle des émissions de N ₂ O dans les ateliers A.N.	
Partie II	Principaux types de catalyseurs pour la décomposition de N₂O présentés dans la littérature	25

Chapitre II

Partie Expérimentale

42

I.	Préparation des catalyseurs	42
1.	Oxydes mixtes Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	42
1-1.	Préparation par Sol-gel	
1-2.	Préparation par Greffage	

1-3.	Préparation par imprégnation	
1-4.	Préparation par coprécipitation	
2.	Préparation des catalyseurs ZrO_2 - Y_2O_3 (ZY)	45
2-1.	Préparation des oxydes (ZY) par imprégnation de ZrO_2	
2-2.	Préparation des oxydes (ZY) par coprécipitation	
3.	Oxydes mixtes ZrO_2 - Ce_2O_3 (CZ)	46
II.	Test catalytique	46
1.	Dispositif expérimental	46
III.	Techniques mises en œuvre	50
1.	DRX : Diffraction de rayons X et taille de cristallites	50
2.	DSC-ATD : Analyse enthalpique et thermogravimétrique	51
3.	Spectroscopie Raman	52
4.	Porosimétrie	53
5.	XPS	54
5-1.	Spectroscopie de rétrodiffusion ionique (ISS)	

Chapitre III

Décomposition catalytique de N_2O sur ZrO_2 57

Introduction

I.	Décomposition thermique de N_2O et évaluation de l'activité catalytique du quartz	61
1.	Etude de la décomposition thermique de N_2O ; en absence de catalyseur	61
2.	Test en présence de poudre de quartz	63
II.	Etude préliminaire de la décomposition catalytique de N_2O sur ZrO_2	65
1.	Introduction	65

2.	Effets de la composition du mélange réactionnel sur l'activité de la zircone en conversion de N ₂ O	66
III.	Influence de la calcination et étude de la stabilité de ZrO₂ sur l'activité catalytique	69
1.	Influence de la calcination	69
2.	Désactivation après un premier test en programmation de température	70
2-1.	Mode opératoire	
2-2.	Résultats	
IV.	Caractérisations physico-chimiques de la zircone	72
1.	Caractérisations de l'échantillon de référence	72
1-1.	Structure par DRX	
1-2.	Caractérisation de la texture de l'échantillon de référence	
2.	Caractérisation de l'échantillon après calcination	74
2-1.	Caractérisation de la structure	
2-2.	Caractérisation de la texture	
3.	Caractérisation des échantillons après tests catalytiques	75
3-1.	Caractérisation de la structure par DRX	
3-2.	Caractérisation de la texture	
V.	Discussion	80
	Conclusion	82

<p>Chapitre IV</p> <p>Oxydes mixtes ZrO₂-Al₂O₃</p>	<p>84</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------

Introduction

I.	Influence de la teneur en ZrO₂ sur l'activité catalytique des solides ZrO₂-Al₂O₃	85
-----------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

II.	Influence du mode de préparation des solides	88
1.	Synthèse des catalyseurs	88
2.	Comparaison des courbes de conversion de N ₂ O en fonction de la température	88
2-1.	En absence d'oxygène et d'eau	
2-2.	En présence de NO, O ₂ et H ₂ O	
2-3.	Influence de la méthode de préparation	
3.	Test de stabilité à température constante (746°C)	93
III.	Evolution des propriétés physico-chimiques des catalyseurs après réaction	95
1.	Détermination de la structure par DRX	95
2.	Evolution de la texture	99
3.	Evolution des propriétés de surface (XPS)	102
IV	Discussion	104
1.	Propriétés physico-chimiques et catalytiques du solide ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ tentative de corrélation	104
2.	Evolution des propriétés catalytiques et physico-chimiques	106
	Conclusion	108

<p>Chapitre V</p> <p>Systèmes ZrO₂-Y₂O₃</p> <p style="text-align: right;">110</p>

Introduction rappels bibliographiques

I.	Catalyseurs à base de ZrO₂ imprégnés d'oxyde d'yttrium	112
1.	Préparation	112
2.	Caractérisations physico-chimiques	112
2-1.	Structure	

2-2.	Etude par XPS	
3.	Propriétés catalytiques en décomposition de N ₂ O	115
II.	Catalyseurs préparés par coprécipitation	118
1.	Préparation	118
2.	Propriétés physico-chimiques des catalyseurs neufs	118
2-1.	ZrO ₂ précurseur hydroxyde de la zircon	
2-1-1.	Analyse TG-ATD	
2-2.	Influence de la calcination sur la structure et la texture de ZrO ₂	
3.	Les oxydes mixtes ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	123
3-1.	Préparation par coprécipitation	
3-2.	Structure et texture	
3-3.	Analyse par XPS	
4.	Tests catalytiques	128
4-1.	Tests en programmation de température	
4-2.	Tests de stabilité à température constante (746°C)	
5.	Caractérisations physico-chimiques après tests catalytiques	131
5-1.	Structure	
5-2.	Texture	
5-3.	Etude par XPS	
III.	Discussion	135
	conclusion	136

Chapitre VI

Oxydes Mixtes ZrO₂-CeO₂

139

Introduction

I.	Influence des conditions de pH lors de la coprécipitation des hydroxydes de zirconium et de cérium sur les propriétés structurales et texturales des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$	142
1.	Rappels des procédures expérimentales	142
1-1.	Etude des hydroxydes de zirconium et de cérium	
1-1-1.	Précurseur de ZrO_2	
1-1-2.	Précurseur de CeO_2	
1-2.	Les précurseurs des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$	
2.	Précurseurs préparés à pH constant	147
2-1.	Hydroxydes de zirconium et de cérium	
2-2.	Les précurseurs des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$	
II.	Caractérisations physico-chimiques des solides après calcination à 900°C	151
1.	Etude par diffraction des rayons X	151
2.	Etude par spectroscopie Raman des échantillons calcinés	156
3.	Analyse de la texture	158
4.	Analyse de la composition de surface par XPS	161
III.	Performances catalytiques des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$	165
1.	Etude de la décomposition de N_2O en programmation de température	165
1-1.	$Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH constant	
1-2.	$Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH variable	
2.	Etude du vieillissement des catalyseurs à température constante	169
IV.	Evolution des propriétés physico-chimiques des catalyseurs après réaction	171
1.	Evolution de la structure	171
2.	Evolution de la texture	174
3.	Evolution de la composition de surface	176
V.	Discussion	178

Conclusion

177

Conclusion Générale

185

Annexes

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis le début de l'ère industrielle on assiste à une augmentation des concentrations de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère due à l'activité anthropique. L'effet de serre est un phénomène naturel, le soleil envoie en direction de la terre des rayons qui réchauffent la surface du globe. La terre réfléchit cette énergie dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge. Une partie de ce rayonnement est absorbée par les gaz à effet de serre, réchauffant ainsi l'atmosphère. Bien que la communauté scientifique reste partagée, il est possible que les gaz à effet de serre contribuent aux changements climatiques, perturbations des précipitations, fonte des glaciers, hausse du niveau des océans, dont les conséquences sont difficiles à estimer.

Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ozone (O_3), les chlorofluorocarbures (CFC). Afin d'apprécier au moyen d'un seul indicateur l'effet de serre cumulé des différentes substances, on a recours au potentiel de réchauffement global (GWP : Global Warning Power). Cet indice tient compte du pouvoir radiatif intrinsèque de chaque GES et de leur durée de vie. Par définition l'indice d'effet de serre attribué au CO_2 est fixé à 1 et sert de référence aux autres substances (tableau 1). A titre d'exemple : l'impact climatique cumulé sur 100 ans d'une émission instantanée de 1 kg de N_2O est 306 fois plus élevés que celui du rejet de la même masse de gaz carbonique.

Tableau 1 : GWP des trois gaz à effet de serre dont les émissions sont les plus importantes.

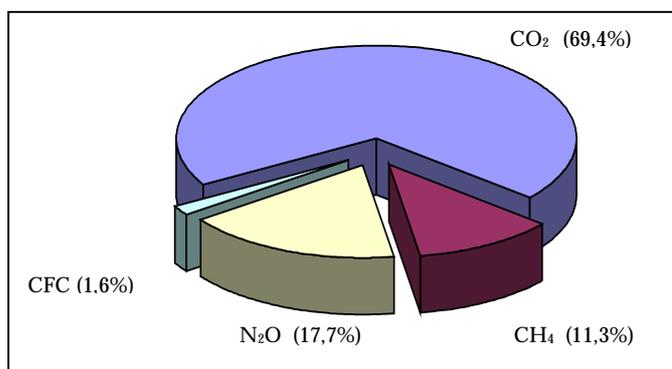
Gaz	Durée de vie (an)	GWP calculé sur 100 ans
CO_2	150	1
CH_4	12	23
N_2O	114	306

**source IPCC (2000), ces coefficients sont sujets à évolution.*

En tenant compte des indices GWP de chaque GES et des estimations des quantités émises, il est possible de chiffrer en % de CO_2 net les contributions des différents GES. La figure 1 montre que le dioxyde de carbone domine pour

environ les deux tiers tandis que N₂O représente le second plus important gaz à effet de serre en France.

Figure 1 : Contribution des différents gaz à effet de serre en France en 1999 en % de CO₂ net (source CITEPA)



Aujourd'hui, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation des principaux gouverneurs des pays industrialisés. En décembre 1997, 160 pays se sont réunis à Kyoto pour une conférence consacrée à la réduction des émissions des gaz à effet de serre. A l'issue de cette conférence, 38 pays industrialisés ont conclu un protocole dans lequel ils s'engagent sur la réduction quantifiée des émissions de GES. En particulier la France s'est engagée à stabiliser ses émissions de GES en 2010 au niveau de celles de 1990 malgré l'accroissement prévu de la consommation énergétique.

Du fait de son potentiel de réchauffement global (GWP) relativement élevé et des quantités émises, N₂O est une substance particulièrement visée par le protocole [1-6]. L'industrie chimique est une source importante de N₂O (fabrication d'acides adipique [1, 7], glyoxylique et nitrique [8-10]) (tableau 2).

Tableau 2 : Contribution des différentes industries chimiques aux émissions de N₂O.

Industrie	Emissions N ₂ O kt (1990 en France)
Acide adipique	55,4
Acide nitrique	38,1
Acide glyoxylique	9

Afin de respecter les engagements pris à Kyoto, l'Union Européenne a adopté différentes directives. Les rejets dans l'atmosphère des installations industrielles sont réglementés, et soumis à autorisation (directive 96/6/EC). Les valeurs limites

autorisées sont calculées par rapport aux « meilleures techniques disponibles » mises en œuvre sur le marché pour réduire les rejets. La limite des émissions dans les nouvelles unités est fixée depuis mars 1993 à 7 kg de N_2O par tonne d'acide nitrique produit. La directive 96/61/EC s'applique à toutes les nouvelles installations, par contre une période de transition de huit ans est accordée aux installations existantes et qui nécessitent des modifications importantes.

La réduction des émissions industrielles peut se faire selon trois procédés [4]: catalytique, thermique ou de récupération puis de valorisation de N_2O par exemple dans des procédés sélectifs d'oxydation. Parmi ces différentes stratégies le procédé catalytique a été préféré, l'objectif de notre travail est donc de contribuer à la mise au point d'un catalyseur de décomposition de N_2O pour le traitement des effluents provenant d'ateliers d'acide nitrique. Ce travail bénéficie du soutien de l'ADEME (agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) et est mené en collaboration avec la société Grande Paroisse (premier producteur français d'engrais chimiques et le troisième en Europe Occidentale) et de l'institut de recherche sur les matériaux avancés (IRMA).

Le procédé de fabrication d'acide nitrique (qui sera ensuite utilisé pour la fabrication d'engrais) inclue initialement une oxydation de l'ammoniac en NO , la formation consécutive de NO_2 puis son absorption par l'eau aboutit à l'obtention de HNO_3 . La formation de N_2O résulte d'une oxydation incomplète de l'ammoniac et n'est pas transformé dans les étapes ultérieures du procédé. Actuellement, les NO_x résiduels sont convertis par voie catalytique à une température d'environ $250^\circ C$ par réaction avec un agent réducteur. Malheureusement les catalyseurs utilisés dans ces conditions de fonctionnement sont inactifs pour transformer N_2O en N_2 . Une autre solution consiste à traiter les effluents après le catalyseur d'oxydation catalytique de l'ammoniac sur des toiles de platine rhodié entre $800-900^\circ C$ (là où se forment N_2O et NO). Le catalyseur formerait un lit catalytique sous les toiles de Pt-Rh. Le traitement de N_2O ne doit pas nuire au rendement de la réaction formant NO , le catalyseur doit être sélectif

pour la conversion de N_2O et ne jamais détruire le produit NO car la production d'acide nitrique en serait affectée.

Les conditions particulières : températures élevées présence d'autres réactifs (NO_x , O_2 , H_2O) sont des éléments à considérer dans la mise au point du système catalytique pour limiter la perte d'activité liée au frittage. Il s'agit donc de rechercher une formulation catalytique stable dans les conditions de la réaction (température élevée et présence d'eau). Dans les conditions de température de l'étude, tous les catalyseurs peuvent être envisagés, notamment l'alumine. Les résultats préliminaires obtenus à l'IRMA, et publiés dans la littérature montrent que l'alumine seule se désactive rapidement en dépit d'une bonne activité. Par contre la zircone (ZrO_2) semble présenter le meilleur compromis entre son activité et sa stabilité, nous avons donc décidé de travailler sur les solides à base de zircone. Nous avons tenté de développer les performances de la zircone en dispersant celle-ci sur l'alumine ou en la modifiant par ajouts d'additifs afin de promouvoir des effets de synergie sur l'activité en décomposition de N_2O .

Ainsi apparaissent six grandes parties dans le développement de ce travail. Un rappel bibliographique sur les méthodes de traitement de N_2O . Une partie relative à la description de techniques d'analyse et des protocoles expérimentaux concernant la préparation des catalyseurs. Une étude sur l'influence de la composition du flux réactionnel sur l'activité et les propriétés physico-chimiques de la zircone. Dans le quatrième chapitre nous examinerons le mode de préparation des solides $Al_2O_3-ZrO_2$ et l'influence de la teneur en ZrO_2 sur l'activité en conversion de N_2O sous différentes atmosphères réactionnelles, ainsi que l'évolution des propriétés physico-chimiques et catalytiques des solides après vieillissement en laboratoire.

Le chapitre V sera consacré à l'effet de différents ajouts d'Yttrium à la zircone, ce dopant est connu pour stabiliser la structure de la zircone nous avons donc porté une attention particulière aux propriétés physico-chimiques et catalytiques des solides modifiés et surtout à leur stabilité

Enfin dans le dernier chapitre nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et catalytiques d'oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Références bibliographiques de l'introduction.

- [1] M.H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science* 251 (1991) 932.
- [2] S. Tanaka, K. Yuzaki, S. Ito, H. Uetsuka, S. Kameoka, K. Kumiro, *Catal. Today* 63 (2000) 413-418.
- [3] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B : Env.* 9 (1996) 25-64.
- [4] G. Centi, G. Cerrato, S. D'Angelo, U. Finardi, E. Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, *Catal. Today* 27 (1996) 265-270.
- [5] C. Kroeze, *Sci. Total Env.* 152 (1994) 189
- [6] E. De Soete, *Rev. Inst. Fr. Petrole* 48 (1993) 4123.
- [7] H.C. Zeng, X.Y. Peng, *Applied Catalysis B : Env.*13 (1997) 113-122.
- [8] K. Krawczyk, M. Mlotek, *Applied Catalysis B : Env.* 30 (2001) 233-245
- [9] Y. Li, J.N. Armor, *Applied Catalysis B : Env.* 1 (1992) L21
- [10] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, *Chemtech* (1999) 48

Chapitre I

Sources et Réduction des émissions de N₂O

Chapitre I

Sources et traitement des émissions de N₂O

Partie I Sources de N₂O et traitement des émissions industrielles.

1. Les sources de N₂O.

Les oxydes d'azote présents dans l'air proviennent d'émissions liées à des sources naturelles ou anthropiques [1]. Les principaux oxydes d'azote présents dans l'atmosphère sont le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂) et le protoxyde d'azote (N₂O). Parmi ces composés l'oxyde nitreux est le plus abondant dans l'atmosphère, ce gaz est en effet chimiquement peu réactif [2], et sa durée de vie dans la troposphère est de 120 à 150 ans. Il est réparti de manière relativement homogène dans l'air à des concentrations de l'ordre de 312 ppb. Sa durée de vie lui permet de migrer vers la haute atmosphère où il est en parti détruit sous l'effet du rayonnement solaire. Sa destruction s'effectue par photolyse dans la stratosphère, où il est converti en espèces réactives NO et NO₂ qui vont conduire par réaction en chaîne à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique[3-6].

Une estimation des émissions de N₂O en fonction de leur origine naturelle ou anthropique est donnée dans le tableau I-1. Les sources naturelles d'émission (processus biologiques et anaérobiques de dégradation de la matière azotée dans

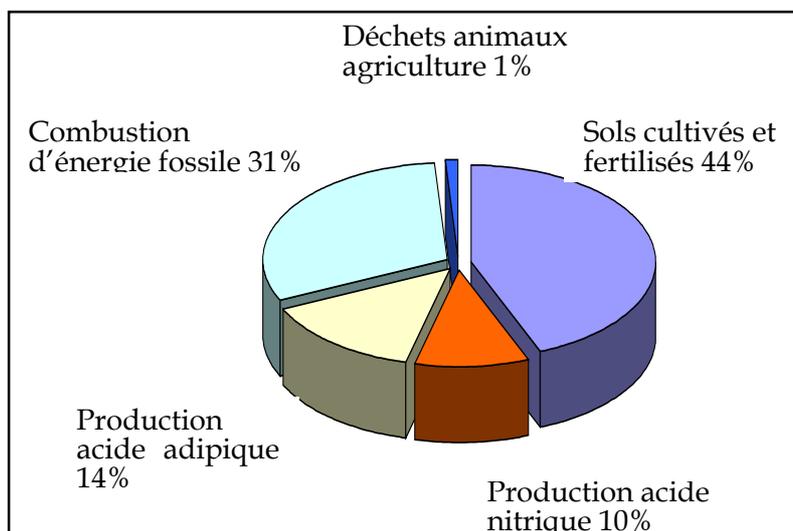
les sols, contribution des océans) sont majoritaires, mais il très difficile de les quantifier et de limiter leurs émissions.

Tableau I-1 : Estimation des émissions annuelle de N₂O (Tg N par an) (source IPCC 1994).

Sources	Emissions (Tg N/an)
Naturelles	9
Anthropiques	6
Total	15

Par contre il est possible de contrôler certaines émissions de N₂O de sources anthropiques. Les différentes sources d'émission de N₂O, liées à l'activité humaine, sont illustrées dans la figure I-1.

Figure I-1 : Sources anthropiques d'émissions de N₂O (1990)



Le phénomène de dénitrification dans les sols cultivés, notamment par suite de l'utilisation d'engrais azotés, est la cause principale des émissions de N₂O. Les combustions d'origine naturelle ou anthropique [7,8], et certaines activités chimiques tels que la production d'acides adipique [9,10], de glyoxal et d'acide glyoxylique et d'acide nitrique [11-13] sont des émetteurs de quantités importantes de ce gaz.

les émissions issues d'installations industrielles sont réglementées en France depuis 1976.

2. Législation en France : protection de l'environnement.

La législation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE)(prévention des pollutions, des risques et des nuisances) du code de l'environnement, est la base juridique de la politique de l'environnement industriel en France. La réglementation des installations classées régit la plupart des industries ou activités dangereuses ou polluantes. Elle repose actuellement sur les articles L.511-1 et suivants du code de l'environnement (ancienne loi du 19 juillet 1976) et le décret d'application du 21 septembre 1977 modifié. Cette réglementation vise à prévenir l'ensemble des risques et nuisances provenant d'une installation, qu'il s'agisse de pollution de l'air, de l'eau, du bruit, des déchets produits par l'installation, de la santé et même des atteintes au paysage.

Les catégories d'installations relevant de cette législation sont définies dans une nomenclature établie par décret en Conseil d'Etat pris après avis du conseil supérieur des installations classées et soumises à autorisation ou déclaration selon la gravité des dangers ou inconvénients qu'elles présentent.

Procédure d'autorisation : pour les activités présentant de grave dangers ou inconvénients.

Procédure de déclaration : pour les activités ne présentant pas de tels dangers.

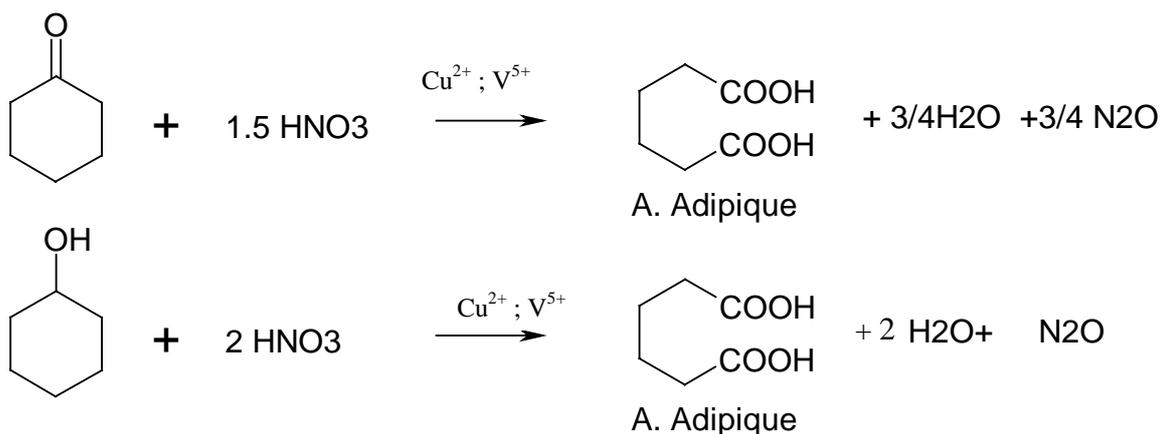
Les autorisations sont délivrées par le préfet, au terme d'une procédure ouverte et contradictoire, après enquête publique. L'inspection des installations classées est assurée principalement par la direction régionale de l'industrie, de la recherche et de l'environnement.

3. Emissions de N₂O par les principales sources industrielles et essais de traitement

3-1. Production d'acide adipique.

3-1-1. Principe de la production

L'acide adipique (AA.) est un monomère dans la synthèse du nylon 6-6 [9,14 ,15]. N₂O est un sous produit de cette industrie, il se forme en grande quantité lors de la synthèse de l'acide adipique à partir du cyclohexanol/cyclohexanone par oxydation avec l'acide nitrique selon le mécanisme réactionnel :



La stœchiométrie de N₂O produit lors de la réaction d'oxydation (ci-dessus) prête à discussion car une fraction de l'acide nitrique peut également se transformer en NO_x et N₂ [9,14]. La stœchiométrie admise basée sur les travaux de Thiemens et Trogler, est d'une mole de N₂O par mole d'acide adipique produit. Par conséquent la composition en volume de N₂O dans les effluents gazeux est d'environ 20% à 30%.

3-1-2. Techniques de contrôle des émissions de N₂O dans les ateliers d'acide adipique (A.A.)

En 1991, les principaux producteurs d'A.A. (Asashi, BASF, Bayer, Dupont, Rhône-Poulenc, ICI) ont pris l'initiative d'échanger des informations sur leurs travaux respectifs concernant la recherche sur les technologies pour éliminer N₂O. Différentes techniques peuvent être envisagées pour réduire les émissions de N₂O [16] : la décomposition thermique, la décomposition catalytique ou la récupération de N₂O pour ensuite l'employer comme oxydant dans des réactions d'oxydation ménagées. Pour illustration le benzène peut être oxydé en phénol sur une zéolithe ZSM-5 contenant 0,45% Fe₂O₃, à 430°C avec un rendement de 98%, N₂O étant complètement converti au cours de cette réaction [17]. Cette solution est viable sur un point économique dans le cas particulier d'unités de production d'A.A. où de grosses quantités de N₂O sont émises.

Un temps de séjour dans le réacteur de 1 à 3 secondes est nécessaire pour décomposer N₂O à haute température [18]. La décomposition de N₂O en N₂ et O₂ est exothermique. Si la réaction est réalisée dans un réacteur adiabatique, la chaleur libérée lors de la réaction permet d'entretenir une température suffisante pour provoquer la décomposition.

La société ASASHI CHEMICAL dispose d'un brevet [19] sur la décomposition thermique. Les gaz à traiter sont premièrement mis sous pression (1,5 Kg/cm²) avant d'être introduits dans le réacteur à 1054°C pendant 1,2 sec. Les compositions en amont et aval du réacteur sont indiquées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Composition en amont et aval du réacteur.

	Réactifs % mol	Produits % mol
N ₂ O	51	0
NO	0,02	2,63
NO ₂	0,2	8,28
CO ₂	5,52	4,57
O ₂	5,57	16,21
N ₂	37,7	68,31

La société Asashi annonce une conversion de N₂O de 100% dont une fraction (21%) serait transformée en NO_x. Le brevet propose ensuite de recycler les NO_x dans la synthèse d'acide nitrique. Une solution alternative consiste à brûler les gaz en présence de méthane. Le protoxyde d'azote est alors considéré comme une source d'oxygène pour le processus de combustion. La société Dupont [20] a mis cette méthode en application et obtient pour une concentration en amont du réacteur de 57%, 200 ppm en sortie dont 10% seraient transformés en NO_x.

La décomposition catalytique de N₂O est également mise en oeuvre dans certaines unités de production d'A.A. depuis 1997. Par exemple la société BASF [21] utilise un catalyseur à base d'argent et CuO supporté sur alumine qui permet de convertir 99% de N₂O à 500°C à partir d'un flux contenant 23% de N₂O. Par contre la société Dupont [22] utilise la zircone comme support pour déposer CoO et NiO. Les catalyseurs à base de zircone auraient comme avantages d'être plus stable et plus active que ceux supportés sur alumine.

3-2. Les ateliers de production d'Acide Nitrique (A.N.)

3-2-1. Formation du protoxyde d'azote dans les ateliers d'acide nitrique

La première description connue d'un procédé de fabrication de l'acide nitrique date du XIII^e siècle : les alchimistes de l'époque utilisaient la réaction à chaud de sulfate de cuivre sur le salpêtre. La réaction d'un sulfate sur un nitrate dégage du pentoxyde nitrique, N₂O₅, mélangé à ses produits de décomposition de dioxyde d'azote NO₂ et le tétraoxyde de diazote N₂O₄ et de l'oxygène. Ce mélange gazeux, mis en contact avec l'eau, donne de l'acide nitrique :



Ce procédé, modernisé par le remplacement du sulfate par l'acide sulfurique et du salpêtre par le nitrate de sodium naturel du Chili, fut le seul exploité industriellement jusqu'au début du XX^e siècle. Dès le XIX^e siècle, des impératifs économiques et surtout d'indépendance nationale (l'acide nitrique étant nécessaire

à la fabrication des explosifs) ont poussé les industriels à rechercher des techniques de fabrication des oxydes d'azote sans utilisation de nitrate.

C'est Kuhlmann qui découvrit en 1839 la préparation du monoxyde d'azote NO, par combustion catalytique de l'ammoniac sur toile de platine (eq.1). Cette voie s'est imposée après la Première Guerre mondiale, dès que la synthèse de l'ammoniac eut atteint le stade industriel. Elle est décrite ci-après.

La synthèse d'acide nitrique s'opère en trois étapes principales : l'ammoniac est d'abord oxydé entre 800-900°C sur des toiles de platine-rhodium (eq.1) ce qui conduit à la formation de NO, ensuite oxydé en NO₂ (eq.2). Le dioxyde d'azote réagit ensuite avec l'eau dans la tour d'absorption pour former de l'acide nitrique HNO₃ (eq.3).

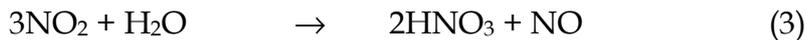
- o Oxydation de l'ammoniac :



- o Condensation de l'eau de combustion et oxydation du monoxyde d'azote :

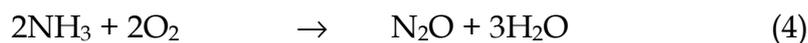


- o Fixation du dioxyde d'azote



Le procédé est caractérisé de monopression lorsque la combustion catalytique et l'absorption s'effectuent à la même pression et de bipression lorsque la pression de l'absorption est sensiblement supérieure à celle de la combustion catalytique. Le procédé bipression a pour avantage de consommer moins de platine que le procédé monopression. En revanche, le procédé monopression est plus simple et nécessite un investissement moindre.

La réaction d'oxydation de l'ammoniac n'est pas totalement sélective et conduit à la formation de faibles teneurs en N₂O selon la réaction suivante.



L'industrie européenne de l'acide nitrique participe à hauteur d'environ 40 millions de tonnes équivalent CO₂ dû aux émissions de N₂O.

Différents paramètres peuvent influencer la formation de N₂O comme la pression et la température, la composition et la stabilité du catalyseur, l'homogénéité du mélange air-ammoniac, ainsi que la configuration du brûleur.

Les solutions appliquées pour le secteur de l'A.A. ne sont pas adaptées au traitement des effluents provenant d'ateliers de production d'acide nitrique, où les concentrations en N₂O sont 30 à 60 fois inférieures et s'accompagnent d'autres gaz O₂ (2-3%), H₂O (3-15%), NO (1500-300 ppm) qui peuvent influencer l'activité et la stabilité du catalyseur. Pour obtenir un maximum d'efficacité il apparaît nécessaire d'adapter le procédé à la source à dépolluer. Les éléments à considérer sont bien sûr les concentrations en N₂O à traiter, la présence d'agents désactivant (poussières, vapeur d'eau et autres réactifs), la température du flux gazeux et le débit de gaz à traiter.

3-2-2. Techniques de contrôle des émissions de N₂O dans les ateliers A.N.

Une première approche consiste à réduire à la source la formation du protoxyde d'azote. Cela nécessite une optimisation du catalyseur pour le rendre plus sélectif vis à vis de la réaction 1, par exemple, en optimisant la réaction d'oxydation de l'ammoniac sur des toiles de Pt-Rh en modifiant la texture du catalyseur (densité du pack, diamètre du fil).

Une autre voie consiste à développer des catalyseurs sans platine. Des résultats intéressants ont été obtenus avec des catalyseurs à base d'oxyde de cobalt pour lesquels la production en N₂O serait inférieure de 10 à 20%. Cependant une

désactivation de l'oxyde de cobalt opère à haute température entraînant une baisse du rendement de la conversion d'ammoniac [16].

○ **Décomposition homogène**

Une autre approche consiste à transformer N₂O dans les effluents gazeux par décomposition homogène. Ce procédé est basé sur la décomposition thermique de N₂O, dans une zone située après les toiles de combustion catalytique, à une température d'environ 870°C. A cette température N₂O est instable et se décompose en azote et oxygène. Pour obtenir les conversions souhaitées, il est nécessaire d'augmenter l'espace entre les toiles et le réacteur afin que le gaz séjourne suffisamment longtemps à haute température (de l'ordre des secondes). Cette méthode a été brevetée par le groupe norvégien Norsk Hydro [23] et installé dans l'atelier le plus récent construit à Porsgrunn (Norvège) en 1991. L'installation d'un tel système dans les unités existantes apparaît comme prohibitif du fait du coût excessif. Cette technique n'est pas applicable aux unités à pression atmosphérique.

○ **La décomposition catalytique dans le gaz de procédé**

On peut considérer deux autres solutions qui devraient toutes deux mettre en œuvre des catalyseurs, compte tenu des faibles teneurs en N₂O dans les gaz à traiter. Dans la première, le catalyseur de conversion de N₂O se trouverait dans le gaz de queue, à la fin du processus de synthèse de HNO₃, avant rejet dans l'atmosphère. Dans cette zone, les gaz sont à température relativement basse, selon le type de l'unité : entre 200 et 250°C pour les unités anciennes et entre 300 et 500°C pour les unités récentes ou de grande capacité. Les catalyseurs doivent donc être actifs à basse température et surtout en présence de NO_x et d'eau qui est un fort inhibiteur.

Jusqu'à présent aucun catalyseur capable de décomposer N₂O en présence d'eau en dessous de 400°C n'a pu être mis au point. Pour obtenir 80-90% de conversion de N₂O par décomposition, la température doit être au minimum de 350°C à

450°C. L'ajout d'un agent réducteur, tel que le propane ou l'ammoniac permet d'abaisser la température de 50 à 100°C. Il s'agit alors, non plus de décomposition, mais de réduction de N₂O. Cette technique basse température ne peut pas être envisagée pour toutes les unités à cause de la température en sortie des effluents mais également des modifications de l'unité nécessaires, pour permettre l'installation de l'unité de traitement.

L'autre voie, dite haute température, consiste à traiter les effluents immédiatement après le catalyseur d'oxydation d'ammoniac (domaine de température 850-900°C). Le catalyseur de traitement de N₂O serait juste après les toiles de Pt-Rh. Une caractéristique importante du catalyseur : il ne doit pas convertir NO, ce qui affecterait la production d'acide nitrique. Les conditions d'emploi du catalyseur sont très sévères. Une désactivation rapide du catalyseur peut intervenir à haute température et en présence d'eau. Un intérêt particulier devrait donc être apporté à l'étude de la durée de vie du catalyseur. Par contre, la température élevée ne nécessite pas l'utilisation de réducteur pour convertir N₂O.

Le traitement catalytique à 800-900°C semble donc une voie très prometteuse. Plusieurs compagnies s'y intéressent, il semblerait que le groupe le plus avancé dans ce domaine soit BASF [21] avec la mise au point d'un catalyseur de première génération testé en usine à Ludwigshafen depuis mars 1999 et permettant 80% de conversion de N₂O. Néanmoins, des travaux sur les performances et la durée de vie des catalyseurs sont encore nécessaires. La société Norsk Hydro travaille aussi sur le développement de catalyseurs de ce type. Le catalyseur Norsk Hydro (NH-1) de première génération, est installé dans une unité d'acide nitrique moyenne et présente une conversion supérieure à 90% (au bout d'un an d'essai).

Le brevet déposé par la société Norsk Hydro [24] en janvier 2002 permet d'avoir informations sur la composition chimique et les performances catalytiques de ce catalyseur. L'invention revendique un catalyseur de composition 0,1-10% mol de Co_{3-x}M_xO₄ avec M = Fe ou Al et x = 0,01-2 déposé sur de la cérine. Le brevet

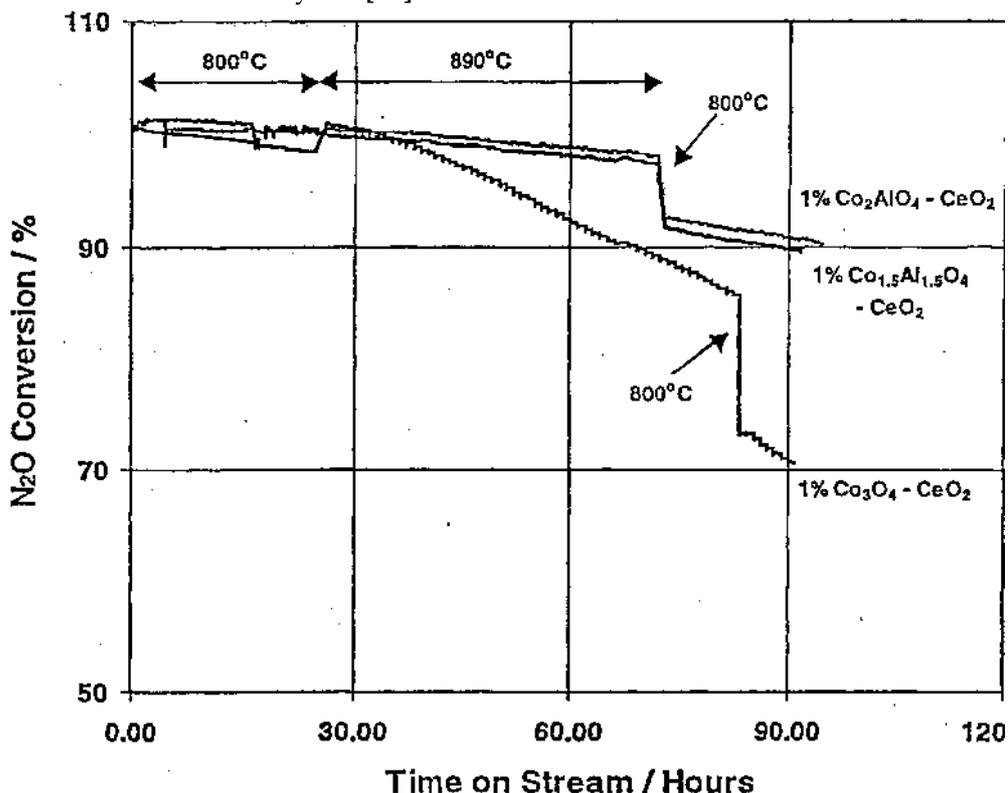
mentionne également que le catalyseur peut également contenir de 0,01 à 2% en poids de ZrO_2 .

Afin d'illustrer les performances de ce catalyseur nous avons reproduit les figures I-2 et I-3 présentées dans ce brevet.

La figure I-2 représente les résultats de tests catalytiques réalisés en laboratoire dans un microréacteur avec différents catalyseurs à base d'oxyde de cobalt ou d'aluminate de cobalt déposés sur de la cérine. La conversion de N_2O est représentée en fonction du temps, les tests sont arrêtés après 90 heures de fonctionnement. Deux températures de travail sont employées $800^\circ C$ et $890^\circ C$. Dans la première phase du test (de $t = 0$ à $t = 25$ heures) la température du test est fixée à $800^\circ C$ puis de $t = 25$ h à $t = 73$ h la température est maintenue à $890^\circ C$ et dans la dernière phase de ce test la température est ramenée à $800^\circ C$. Les tests sont réalisés avec une pression de 3 bar et une composition de flux réactionnel : N_2O : 1200 ppm ; NO 1000 ppm ; oxygène 4% et H_2O 1,7% (GHSV : $560,000h^{-1}$).

La conclusion de ces tests indique que les catalyseurs à base de cobalt aluminate déposé sur cérine sont plus stable que l'oxyde de cobalt déposé sur le même support. (90% de conversion de N_2O sur le catalyseur 1% Co_2AlO_4/CeO_2 , après 90 heures de fonctionnement).

Figure I-2 : conversion de N_2O dans un microréacteur sur des catalyseurs revendiqué dans le brevet Nosk Hydro [24]



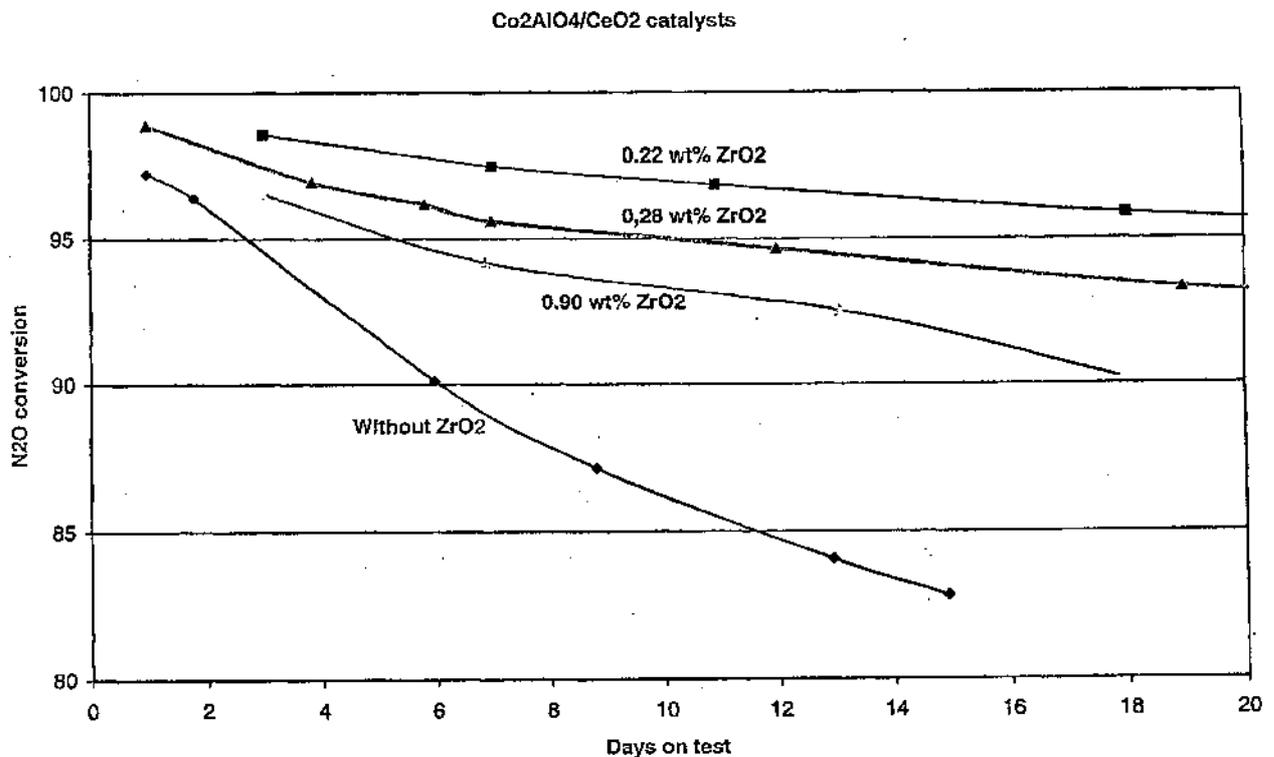
La figure I-3 illustre l'effet d'ajout de ZrO₂ sur les performances de Co₂AlO₄/CeO₂. La zircone est ajoutée sous forme de poudre (0,01 à 2% en poids de ZrO₂, taille des particules 1-3 µm).

Cette fois-ci les tests catalytiques sont réalisés dans une unité pilote d'oxydation de l'ammoniac. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

N₂O : 1200-1400 ppm ; NO : 10% ; O₂ : 4% ; H₂O : 16% ; température 900°C ;
GHSV : 55,000h⁻¹-110,000h⁻¹.

Au cours de ces tests les expérimentateurs suivent la conversion de N₂O en fonction du temps, pour différents ajout de zircone. Les résultats sont comparés au catalyseur ne contenant pas de zircone (Co₂AlO₄/CeO₂). Un optimum des performances semble être obtenu pour une concentration de 0,2% en poids de ZrO₂. L'ajout de ZrO₂ réduit la dégradation de l'activité du catalyseur en fonction du temps.

Figure I-3 : Effet d'ajout de ZrO₂ au catalyseur (Co₂AlO₄/CeO₂) sur la conversion de N₂O [24].



Partie II Principaux types de catalyseurs pour la décomposition de N₂O présentés dans la littérature.

Une grande variété de catalyseur est actif en décomposition de N₂O [1-5]. Ils se distinguent en différentes classes : (i) les oxydes purs ou les oxydes mixtes [6,7], (ii) les métaux supportés [8,9] et (iii) composés de type hydrotalcite [10,11].

La réaction de décomposition de N₂O en N₂ et O₂ a été étudiée abondamment dans la littérature. La décomposition de N₂O est utilisée comme réaction test pour éclaircir le fonctionnement de certains catalyseurs où les espèces oxygènes jouent un rôle important [12-17].

Les premières études (1960-1970) sur la décomposition de N₂O sur des catalyseurs de type oxydes ne sont pas basées sur le développement de l'activité mais plutôt sur la détermination des paramètres cinétiques de la réaction permettant la compréhension des mécanismes de la décomposition. Dès 1960 des études cinétiques par exemple sur CoO/MgO sont rapportées par Cimino et al. [18,19]. Les travaux sont réalisés dans des conditions où la conversion ne dépasse pas 1%. Winter a également mené des études cinétiques sur une grande variété d'oxydes pour lesquels il a déterminé l'énergie d'activation apparente généralement comprise entre 80 et 170 KJ/mol [1,20-22]. Les énergies d'activation dans le domaine de température de fonctionnement du catalyseur déterminées pour certains oxydes, sont reportées dans le tableau II-1.

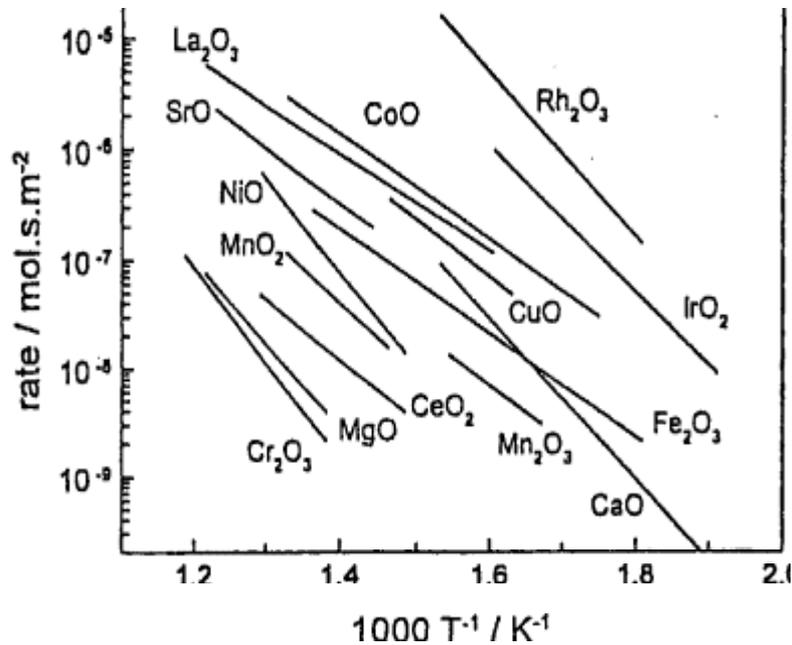
Tableau II-1 : Energie d'activation déterminée à partir de l'étude cinétique de la décomposition de N₂O sur oxydes.

Oxyde	Température °C	E _a (kJ/mol)
Rh ₂ O ₃	280-380	142
IrO ₂	250-350	127
FeO ₂	280-460	92
NiO	400-500	165
CuO	340-410	100
Ce ₂ O ₃	400-500	108

Pour le modèle cinétique de la décomposition, trois étapes importantes sont admises par la plupart des auteurs: une adsorption de N_2O sur le site actif suivi de la dissociation de N_2O et enfin la désorption d'oxygène [21,23-25].

Les meilleures activités en conversion de N_2O sont observées sur les oxydes de métaux de transition du groupe VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni) et avec CuO. La figure II-1 permet de comparer l'activité (par unité de surface) de certains oxydes. Les résultats sont issus de différentes études [20,21,25,26] et représentés sous la forme de droites d'Arrhenius obtenues pour des pressions de 10 kPa N_2O et 0,1 kPa O_2 .

Figure II-1: comparaison de la vitesse de décomposition de N_2O sur différents oxydes [1]

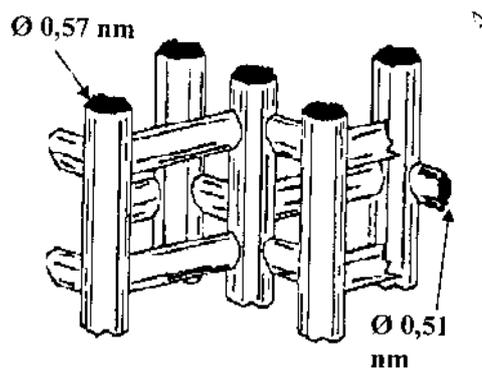


La présence d'oxygène dans la phase gaz généralement inhibe considérablement la réaction de décomposition en effet les adsorptions de N_2O et O_2 sont compétitives et cette compétition est généralement en faveur de O_2 . L'accumulation d'atomes d'oxygène fortement adsorbés à la surface bloque les sites actifs du catalyseur [27-29].

Pour expliquer les propriétés catalytiques des oxydes, certains auteurs [20,30-32] essaient de les corrélés avec les propriétés de semi-conducteur. Il est reporté que la réaction de décomposition de N₂O est favorisée sur des semi-conducteurs de type p tels que CoO et NiO plutôt que de type n (selon la théorie des bandes, pour un semi-conducteur de type p la bande de valence peut accepter un électron).

Actuellement, le regain d'intérêt porté à la réaction de décomposition de N₂O est lié aux préoccupations environnementales. N₂O est un gaz à effet de serre et contribue à la destruction de la couche d'ozone. Des directives de plus en plus restrictives imposent aux installations industrielles qui rejettent N₂O dans l'atmosphère une adaptation des technologies afin de réduire leurs émissions [33-36]. Parallèlement la recherche s'est consacrée à développer des systèmes catalytiques plus efficaces (voir partie I).

Les supports zéolithes pour métaux de transition ont été très étudiés dans la décomposition de N₂O. Il existe différents types de zéolithes (ZSM-5, Béta, Mordénite, Ferriite, Faujasite Y), cependant les résultats les plus intéressants ont été obtenus sur une zéolithe ZSM-5, dont la structure est représentée figure II-2. Elle se compose de canaux verticaux et horizontaux. On distingue trois types de sites dans lesquels vont pouvoir venir s'insérer les cations de métaux de transition (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ce, Ru, Rh, Pd).



	<p>Figure II-2: Zéolithe de type ZSM-5 Type de site : i : à l'intersection des canaux verticaux et horizontaux. ii : dans les canaux verticaux iii : dans les canaux horizontaux</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

L'activité du catalyseur va dépendre de la localisation du cation dans la structure de la zéolithe mais également de sa nature chimique. La géométrie du site peut induire une adsorption plus ou moins forte de la molécule N₂O et par conséquent agir sur l'activité catalytique.

Le système Cu-ZSM-5 se révèle être une combinaison efficace pour la décomposition de N₂O parmi une grande variété de catalyseurs supportés sur alumine ou zéolithe. A l'exception de quelques catalyseurs à base de métaux nobles, Cu-ZSM-5 est le catalyseur le plus actif pour la décomposition de N₂O [37]. Ce catalyseur sert de référence à un grand nombre d'études sur les oxydes d'azote. Li et Armor [35] ont été parmi les premiers à s'intéresser à ce système par ailleurs breveté [38]. Ce catalyseur s'est imposé car il était considéré pendant un certain temps comme le plus actif. Les performances catalytiques relatives à ce catalyseur sont reportées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Performances catalytiques en conversion de N₂O du catalyseur Cu-ZSM-5.

[N ₂ O]	VVH	T°C	Vitesse spécifique Mol/(g×h)
990 ppm	30000 h ⁻¹	400	2,7 10 ⁻³

L'activité catalytique de Cu-ZSM-5 se révèle également stable dans le temps, après 30 heures de fonctionnement.

Les travaux de Dumesic [39] sur la réaction de décomposition de N₂O confirment l'activité intéressante des catalyseurs de cuivre supporté sur une zéolithe de type Y. La comparaison de différents catalyseurs Y échangée avec différents cations (Fe, Cu, Co, Ni et Mn) montre que Cu/Y est plus actif, cependant son activité reste inférieure à celle de Cu/ZSM-5. Un facteur dix sépare la vitesse spécifique mesurée sur Cu-Y et Cu-ZSM-5.

Dans la même gamme de température 350-400°C, des résultats très intéressants ont également été obtenus sur une zéolithe de type ZSM-5 échangée au cobalt, la température pour obtenir 50% de conversion de N₂O est indiquée dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Comparaison des températures pour obtenir 50% de conversion

Catalyseur	T _{50%} de conversion°C
Cu-ZSM-5	375
Co-ZSM-5	400
Fe-ZSM-5	485

Le catalyseur à base de cobalt est surtout apprécié en raison d'une meilleure stabilité hydrothermale [24,40] comparée à Cu-ZSM-5 dans des conditions sévères de traitement (2% H₂O à 750°C). L'origine de cette stabilité n'est pas encore bien expliquée. Armor et Farris [40] suggèrent que la forte teneur de la zéolithe en aluminium (Si/Al=9,6-13,98) pourrait contribuer à stabiliser Co-ZSM-5.

L'activité de Co-ZSM-5 est moins inhibée que celle de Cu-ZSM-5 lorsque la pression de N₂O croît [41]. Lorsqu'on dépasse les 200 ppm de N₂O l'effet inhibiteur se fait sentir sur l'activité du catalyseur Cu-ZSM-5 alors qu'elle reste

constante pour des teneurs en N₂O supérieures à 500 ppm sur Co-ZSM-5 [35].

Cette différence de comportement pourrait être liée à l'existence d'espèces (N₂ ou nitrates) qui s'adsorbent plus fortement sur Cu que sur Co [42].

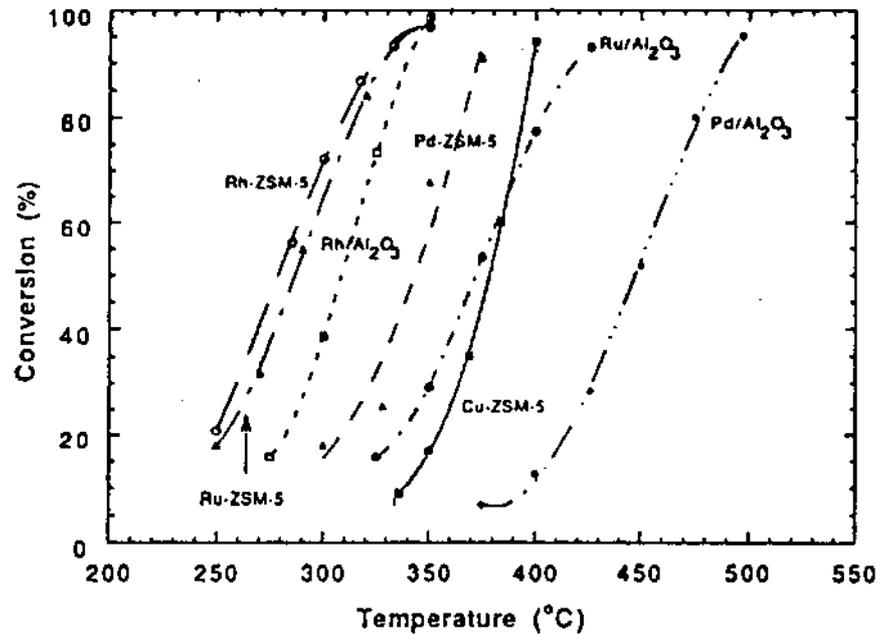
Dans certains cas, des oscillations dans la conversion de N₂O ont été observées comme par exemple sur Cu-ZSM-5 [42-47] ou sur CuO/MgO [48]. Initialement les oscillations sur CuO/MgO sont expliquées par une instabilité thermique du catalyseur induite par l'exothermicité de la réaction [48]. Turek [44-46] et Giambelli [47,49] observent des oscillations sur Cu/ZSM-5, mais travaillent avec des concentrations de N₂O diluées, dans ces conditions ils excluent l'hypothèse précédente comme source du phénomène. D'autres interprétations sont formulées par Turek [44 ;46] qui conclue que les oscillations seraient dues à la formation de petites quantités de NO pendant la réaction. Giambelli quant à lui attribue les oscillations à un changement périodique de l'état d'oxydation du cuivre. En effet les performances catalytiques de ce solide seraient dues à la stabilisation d'espèces Cu(I) au sein de la zéolithe. Au cours de la réaction le degré d'oxydation du cuivre évolue en Cu(II) de façon cyclique, les espèces Cu(II) étant moins actives.

Les catalyseurs Cu-ZSM-5 et Co-ZSM-5 se distinguent également par leur sensibilité différente vis à vis de l'oxygène lorsqu'il est présent dans le mélange réactionnel. La conversion de N₂O en présence d'oxygène est inhibée sur Cu-ZSM-5 alors que Co-ZSM-5 ne semble pas sensible [23,24,40].

L'introduction de métaux nobles (Rh, Ru, Pd, Pt) comme centre actif apporte un gain d'activité. Les catalyseurs les plus intéressants en conversion sont les zéolithes ZSM-5 échangées avec du rhodium ou du ruthénium. La température de demi-conversion de Rh-ZSM-5 est de 100°C inférieure à celle de Cu-ZSM-5.

Les courbes de conversion en fonction de la température pour un mélange réactionnel simple de N₂O sont représentées sur la figure II-3.

Figure II-3 : Comparaison des tests réalisés sur zéolithe de type ZSM-5 échangée avec des métaux précieux.
Composition du flux réactionnel [N₂O] : 990 ppm ; VVH : 30000 h⁻¹.



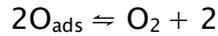
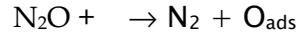
L'effet inhibiteur de l'oxygène sur les métaux nobles est également présent. Les catalyseurs à base de ruthénium sont plus sensibles à la présence du réactif comme l'illustre le tableau II-4. Par contre l'activité sur Pd-ZSM-5 n'est pas inhibée par la présence de l'oxygène

Tableau II-4 : Conversion de N₂O pour une même température en présence et absence d'oxygène dans le mélange réactionnel.

Système catalytique	Conversion en absence d'O ₂	Conversion en présence d'O ₂
Rh-ZSM-5	98%	90%
Ru-ZSM-5	97%	37%

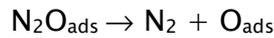
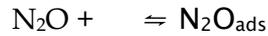
La désactivation des métaux nobles en présence d'oxygène a été interprétée par une forte adsorption des atomes d'oxygène provenant de la dissociation de N₂O ou de l'adsorption dissociative de O₂ présent dans la phase gaz [50]. Des températures élevées sont alors nécessaires pour atténuer l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la vitesse de décomposition de N₂O, l'adsorption de l'oxygène étant un processus exothermique.

La décomposition de N₂O sur les métaux nobles est généralement décrite par le mécanisme suivant :

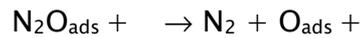


: représente un site d'adsorption

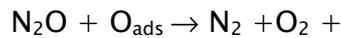
Le mécanisme d'adsorption et de dissociation de N₂O peut également faire intervenir un processus en deux étapes avec la formation intermédiaire de N₂O adsorbé sous forme moléculaire [51].



ou



L'effet inhibiteur de l'oxygène sur la vitesse de décomposition de N₂O sur 2% Rh/USY a été montré par Yuzaki et al. [52]. La figure II-4 montre qu'initialement N₂O se dissocie pour produire N₂, en revanche la désorption d'oxygène est retardée, L'accumulation de l'oxygène coïncide avec une diminution de la quantité de N₂O décomposée. Au-delà de 20 pulses un gain d'activité en décomposition de N₂O en N₂ est observé qui est expliqué par un changement de mécanisme réactionnel. Les espèces O_{ads} réagissent avec N₂O pour produire N₂ et O₂ selon l'étape suivante :



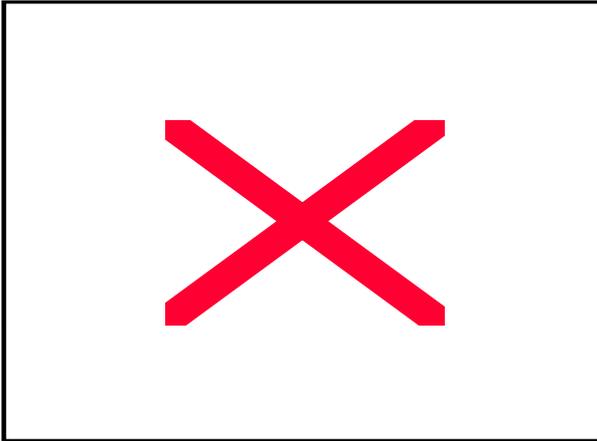


Figure II-4 : Quantité de produit formé (N₂ et O₂) à partir de la décomposition de N₂O sur 2% wt Rh/USY à 260°C

Tonaka et al. [53] proposent une interprétation différente de celle de Yuzaki pour expliquer la conservation d'une activité catalytique en décomposition de N₂O malgré la présence d'atomes d'oxygène fortement adsorbés. Ils observent que la désorption de O₂ intervient à une température très supérieure à celle de décomposition de N₂O et suggèrent qu'en présence de N₂O, la chaleur dégagée par la dissociation exothermique de N₂O sur un atome de rhodium puisse être transférée aux atomes voisins et de cette façon assister la désorption de l'oxygène (illustration sur la figure II-5).

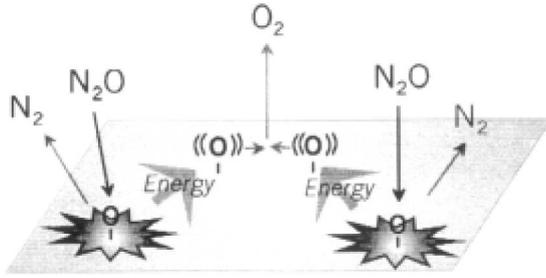


Figure II-5 : Modèle pour la désorption de l'oxygène pendant la décomposition de N₂O [53]

Cette réaction a été également étudiée en utilisant des oxydes comme support (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, ZnO). Sur ces oxydes il est possible de disperser une plus grande quantité d'ions métalliques que sur la zéolithe de type ZSM-5. Centi et al. [41] se sont intéressés aux propriétés du support qui exaltent celles des propriétés catalytiques du cuivre. Le catalyseur Cu(8% wt)/ZrO₂, avec une plus forte teneur en cuivre, se révèle plus actif que le système Cu (3,7%wt)-ZSM-5. Les conversions de N₂O à 400°C sont reportées dans le tableau I-7.

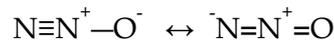
Tableau I-7 : Conversion à 400°C pour différents catalyseurs contenant des ions cuivre.

catalyseurs	Conversion à 400°C (%)
Cu/ZrO ₂	83
Cu/ZSM-5	76
Cu/SiO ₂	27
Cu/Al ₂ O ₃	10
Cu/TiO ₂	3

Cependant d'après les résultats expérimentaux il s'avère que l'activité de Cu/ZrO₂ n'est pas directement proportionnelle à la teneur en cuivre, la plus grande activité est observée lorsqu'une fraction de la surface de ZrO₂ n'est pas recouverte. Les auteurs supposent tout d'abord un rôle catalytique de la zircone. En effet cet oxyde seul est actif en conversion de N₂O, mais à 400°C, elle n'est pas

suffisamment significative pour expliquer le comportement catalytique. Il a été montré que la zircone au-delà de servir de support pour métaux pouvait également catalyser la réaction de décomposition de N₂O [41, 54-58]. La réaction commence à partir de 350°C mais ne devient significative qu'à partir de 477°C. Les auteurs suggèrent alors que la formation d'espèces Cu⁺ est favorisée à haute température par les groupements hydroxydes de la zircone.

Dans la compréhension du mécanisme de la réaction de décomposition de N₂O sur ZrO₂ il demeure un point de discussion sur le mode liaison de la molécule au site actif. Deux modes de liaison sont envisagés soit par l'atome d'oxygène soit par l'atome d'azote terminal, ces deux modes étant théoriquement possibles compte tenu de la densité électronique à chaque extrémité de la molécule car la molécule peut exister sous deux formes mésomères [59]:



La liaison entre la molécule et l'ion métallique représente un pont pour la donation d'électrons à partir de l'orbitale moléculaire non liante la plus haute occupée de N₂O (2π) ou (7σ) (non liante) vers l'ion métallique s'accompagnant d'une faible rétrodonation de ce dernier.

Miller et Grassian [55] proposent dans leur mécanisme une adsorption de N₂O sur ZrO₂ au niveau des cations Zr⁴⁺ par l'intermédiaire de l'oxygène de la molécule, ils excluent la rupture de la liaison N-N et n'envisagent pas la formation de NO. Par contre Lin et al. [54] proposent une liaison par l'atome d'azote terminal à l'ion Zr⁴⁺ lié à une lacune anionique.

La nature du support des métaux nobles, la teneur et la dispersion du métal sur le support sont également des éléments déterminants. Centi et al. montrent [60] que la décomposition de N₂O en présence d'oxygène, à température ambiante, sur des catalyseurs supportés à base de Rh pré-réduit est favorisée lorsque le rhodium est dispersé sur TiO₂. Ils remarquent que l'activité croît sensiblement avec la teneur en

métal et explique cette tendance par la présence de sites actifs situés à la périphérie de la particule de métal associant le métal et des lacunes anioniques présentes sur TiO₂. La diminution d'activité enregistrée lors de l'introduction d'oxygène est expliquée par une réoxydation plus rapide de ces lacunes en présence de O₂.

D'autres catalyseurs à base de métaux nobles dispersés sur des supports réductibles, en particulier ZrO₂ ou TiO₂ ont fait l'objet d'études [35,61-63]. Rh sur TiO₂ semble beaucoup plus actif lors d'une préréduction, outre la participation du support dans le processus catalytique, il semble que TiO₂ favorise une bonne dispersion du métal. Par ailleurs Rh/TiO₂ se singularise par la production de NO au-dessus de 500°C.

Dans le cas de catalyseur Rh/CeO₂/ZrO₂ sous forme oxydée, la température de calcination apparaît avoir des conséquences importantes sur leurs performances catalytiques en décomposition de N₂O. Imamura [62] observe un effet néfaste d'une augmentation de la température de calcination sur l'activité plus particulièrement sur Rh/CeO₂. Cette perte d'activité est attribuée à la formation d'agrégats de rhodium peu actifs en décomposition de N₂O. L'introduction de ZrO₂ a un effet stabilisant sur la surface spécifique du support, et au-delà, permet de conserver une bonne dispersion du métal.

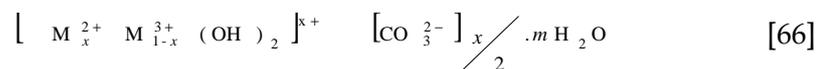
Sur le catalyseur le plus actif Rh/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂, Rh semble en forte interaction avec le support. Ces résultats sont confirmés par d'autres auteurs, notamment sur Rh/Pr/Ce, la présence de praséodyme accroît l'activité du catalyseur [61], les auteurs attribuent cet effet à l'accroissement de la mobilité des oxygènes lors de l'introduction de Pr.

Des tentatives d'amélioration de l'activité des catalyseurs à base de métaux nobles supportés en présence d'autres constituants (O₂, H₂O, SO₂) ont abouti en modifiant le support par introduction d'éléments appartenant à la famille des

lanthanides. Ces éléments ont également la particularité de stabiliser la surface spécifique de l'alumine [64] même après calcination à haute température ou traitement thermique sous atmosphère réductrice. Cependant en présence d'eau dans le mélange réactionnel, l'emploi d'alumine est limité car le catalyseur se désactive.

L'emploi de métaux nobles (en particulier Rh et Pt) supportés sur oxyde a été très étudié pour le traitement des rejets issus des automobiles. Dann et al. [65] ont étudié la décomposition de N₂O sur Rh/Al₂O₃ en présence de réactifs CO₂, SO₂, et NO présents dans les effluents des pots catalytiques, en faible concentration ces réactifs n'affectent pas de façon significative l'activité du catalyseur.

Dernièrement la recherche s'est développée autour de composés de type hydrotalcite (HT). Ces catalyseurs sont des combinaisons de cations bivalents (Co²⁺, Pd²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) et trivalents (Al³⁺, La³⁺, Rh³⁺) les ions carbonates sont utilisés comme liens. Il est possible de substituer des ions divalents par des ions trivalents afin d'obtenir un système plus actif, l'excès de charges est alors compensé par les anions. La formule générale des composés hydrotalcite peut être la suivante :



Le point fort de ces solides, est leur capacité à intégrer et à combiner les propriétés des cations divalents et trivalents conduisant à la formation de matériaux thermiquement stables et gardant une grande surface et une bonne dispersion des cations en surface après calcination à haute température.

Les composés hydrotalcites disposent d'une aire spécifique importante, l'ajout de Mg permet d'améliorer cette caractéristique. Schaper [67] rapporte que l'emploi de Mg dans la préparation de type hydrotalcite stabilise la structure du solide et il observe une augmentation de la surface spécifique avec la croissance du rapport Mg/Al. Par contre les composés Mg-Al-HT sont très peu actifs pour la conversion de N₂O [69]. De meilleurs résultats sont obtenus avec des composés de

type hydrotalcite à base de Co-Al, un optimum pour l'activité est atteint pour un rapport Co/Al=3. La température pour obtenir 50% de conversion est inférieure de 75°C à celle mesurée sur Co-ZSM-5. La surface spécifique de ces catalyseurs est sensible à la température de calcination particulièrement au dessus de 500°C. La présence d'eau et d'oxygène dans le mélange réactionnel inhibe également la conversion de N₂O.

Un grand nombre de matériaux est actif pour la décomposition de N₂O à partir de gaz pur. Cependant très peu d'études sont réalisées dans des conditions pertinentes au regard de l'industrie en utilisant un mélange réactionnel représentatif de ceux rencontrés en queue d'unité de production d'acide nitrique. La présence H₂O, O₂ et NO sont des obstacles pour les performances catalytiques, les catalyseurs perdent une partie de leur activité en conversion de N₂O, il est alors nécessaire d'élever la température de réaction pour favoriser la décomposition de N₂O.

Néanmoins nous pouvons conclure que l'application des zéolithes dans ces conditions de température élevées et en présence d'eau semble exclue, par contre ces effets sont plus limités avec les oxydes. Il s'agit de sélectionner un composé oxyde présentant un bon compromis entre sa stabilité (vis à vis des réactions de frittages) et son activité en décomposition de N₂O. La zircone semble correspondre au composé recherché. Par ailleurs la zircone est déjà très appréciée pour son rôle de promoteur de stabilité thermique dans le secteur des catalyseurs destinés aux traitements des rejets polluants des automobiles.

Références bibliographiques de la partie I.

- [1] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B : Env.* 9 (1996) 25-64.
- [2] B.W. Riley and J.R. Richmond, *Catalysis Today* 17 (1993) 277-284
- [3] G. Centi, G. Cerrato, S. D'Angelo, U. Finardi, E. Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, *Catalysis Today* 27 (1996) 265-270.
- [4] G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner, A. Vaccari, *Catalysis Today* 35 (1997) 113-120.
- [5] R.E. Dickinson, R.J. Cicerone, *Nature* 319 (1986) 109.
- [6] J. Pérez-Ramirez, J.M. Garcia-Cortes, F. Kapteijn, M.J. Illan-Gomez, A. Ribera, C. Salimas-Martinez de Lecea, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B : Env.* 25 (2000) 191-203.
- [7] K.H. Becker, J.C. Lorzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T.E. Jensen, T.J. Wallington, *Chemosphere-Global Change Science* 2 (2000) 387-395
- [8] M. Odaka, N. Koike, H. Suzuki, *Chemosphere-Global Change Science* 2 (2000) 413-423
- [9] M.H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science* 251 (1991) 932.
- [10] H.C. Zeng, X.Y. Peng, *Applied Catalysis B : Env.* 13 (1997) 113-122.
- [11] K. Krawczyk, M. Mlotek, *Applied Catalysis B : Env.* 30 (2001) 233-245.
- [12] Y. Li, J.N. Armor, *Applied Catalysis B : Env.* 1 (1992) L21
- [13] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, *Chemtech* (1999) 48
- [14] A. Shimizu, K. Tanaka, M. Fujimori, *Chemosphere-Global Change Science* 2 (2000) 425-434.
- [15] W.C Trogler, *Coord. Chem.* 187 (1999) 303-327.
- [16] Michel Potier. Noxconf Paris la Defense 21 et 22 mars 2001.
- [17] T.M. Miller, V.H. Grassian, *Cat. Let.* 46 (1997) 213-221.
- [18] Borekov Institute Catalysis et Solutia 1995 WO95/27691
- [19] Asahi Chemical 1999 WO99/25461
- [20] Dupont, 1995, WO95/20541
- [21] BASF 1997 WO97/10042.
- [22] Dupont, 1993, WO93/15824
- [23] G. Kongshaug, L. Hornevik, E. Fareid and O Nirisen, Decomposition of N₂O in gas mixtures, EP 359286 B1 1988 NORSK HYDRO

- [24] WO 02/02230 A1 (Norsk Hydro) "Catalyst for decomposition nitrous oxide and method for performing processes comprising formation of nitrous oxide"

Références bibliographiques de la partie II.

- [1] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B : Env.* 9 (1996) 25.
- [2] A. Cimino, *La chimica e l'industria* 56 (1974) 27.
- [3] R. Larson, *Catal. Today* 4 (1989) 235.
- [4] M. Schwefer, R. Maurer, M. Groves, p 61 *Nitrogen 2000, Vienna 12-14 mars 2000.*
- [5] M. Pottier, *NOx Conf 2001 Paris la Défense 21-22 mars 2001*
- [6] C. Sivaraj, B.M. Reddy, P.K. Rao, *J. Mol. Catal.* 41 (1988) 17
- [7] P. Pomonis, D. Vattis, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *dans Catalyst Desacyivation studies in surface science and catalysis* vol. 68, Elsevier, amsterdam p 479 (1991)
- [8] X.F. Wang, H.C. Zeng, , *Applied Catalysis B : Env* 17 (1988) 89
- [9] P. Pomonis, D. Vattis, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 81 (1985) 2043
- [10] S. Kannan, C. S. Swany, *Applied Catalysis B : Env.* 3 (1994) 109
- [11] M. Qian, H.C. Zeng, *J. Matter Chem.* 7 (1997) 493
- [12] P. Pomonis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* , 1985, (81) 2043-2051.
- [13] D.E. Petrakis, P. J. Pomonis, A.T. Sdoukos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1989, (85) 3173.
- [14] A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, (87), 3291.
- [15] J. Christopher, C.S. Swany. *React. Kinet. Cat. Let.* 39, (1989) 129.
- [16] J. Christopher, C.S. Swany. *J. Mol. Cat.* 68 (1991) 199.
- [17] S. Imamura, R. Hamada, Y. Saito, K. Hashimoto, H. Jindai, *Journal of Molecular Catalysis A : chemical* 139 (1999) 55-62
- [18] A. Cimino, F. Pepe, *J. Catal* 25 (1972) 362
- [19] A. Cimino, F. Pepe, R. Bosco, M. Shiavelto, *J. catal.* 5 (1966) 271
- [20] E.R.S. Winter, *J. of Catal* 15 (1969) 144.
- [21] E.R.S. Winter, *J. of Catal* 19 (1970) 32.
- [22] E.R.S. Winter, *J. of Catal* 34 (1974) 431.
- [23] El. M. El-Malki, R.A. Van Santen, W.M.H. Sachtler, *Microporous and mesoporous materials* 35-36 (2000) 235-244.

- [24] F. Kapteijn, G. Marban, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *J. cat.* **167** (1997) 256-265.
- [25] T. Yamashita, M. A. Vannice, *J. Catal.* (1996)
- [26] M. L. Volpe, J. F. Reddy, *J. Catal.* **7** (1967) 76.
- [27] C.N. Hinshelwood, C. R. Prichard, *J. Chem. Soc.* **127** (1925) 327
- [28] E.W.R. Steacie, J. W. Mc Cubbin *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 584
- [29] L. Riekert, D. Menzel, M. Staib, dans *proceedings of 3rd International Congress on catalysis, 1965, pp 387-395*
- [30] G.M. Schwab, "Semiconductor surface physics" R. H. Kingston, ed. *Univ. of Pennsylvania Press, Philadelphia 1956.*
- [31] M.L. Milton, J.F. Reddy, *J. of Cat.* **7**, 1967, 76-84.
- [32] L.B. Amphlett, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 273 (1954).
- [33] Y.F. Chang, J.G. Mc Carty, E.D. Wachsman, V.L. Wong, *Appl. Catal. B.* **4** (1994) 283.
- [34] Y.F. Chang, J.G. Mc Carty, *Cat. Let.* **34** (1995) 163.
- [35] Y. Li, N. Armor, *App. Catal. B* **1** (1992) L21.
- [36] J. Oi, A. Obuchi, A. Ogata, H. Yagita, G.R. Bamwenta, K. Mizumo, *Chem. Let.* (1995) 453.
- [37] J. Perez-Ramirez, J. Overeijnder, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B : Env* **23** (1999) 59-72
- [38] Y. Li, J.N. Armor, *US Patent 5171553* (1992).
- [39] L.M. Aparicio, M.A. Ulla, W.S. Millman, J.A. Dumesic, *J. Catal* **110** (1988) 330.
- [40] J.N. Armor, T.S. Farris, *Applied Catalysis B : Env.* **4** (1994) L11.
- [41] G. Centi, G.Cerrato, S. D'Angelo, U. Finardi, E. Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, *Catalysis Today* **27** (1996) 265-270.
- [42] G. Centi, L. Dall'Olio, S. Perathoner. *J. of Cat.* **194** (2000) 130-139.
- [43] G. Centi, L. Dall'Olio, S. Perathoner, *J. of Cat.* **192** (2000) 224-235.
- [44] H.G. Lintz, T.Turek. *Cat. Let.* **30** (1995) 313.
- [45] T. Turek, *App Catal B Env* **9** (1996) 201-210.
- [46] T. Turek, *J. of Cat.* **174** (1998) 98.
- [47] P. Giambelli, E. Garufi, R. Pirone, G. Russo, F. Santagata, *Appl. Catal. B* **8** (1996) 331.
- [48] P. Hugo, dans *proceedings 4th symposium on reaction engineering Brussels, 1968 Pergamon Oxford p 459*
- [49] P. Ciambelli, A. Di Banedetto, E. Garufi, R. Pirone, G. Russo, *J. of Cat.* **175** (1998) 161.
- [50] E.W.R. Steacie, J.W. McCubbin, *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 585.

- [51] P. Granger, P. Malfoy, P. Estèves, L. Leclercq, G. Leclercq. *Jour. of Cat.* 321-331 (1999)
- [52] K. Yuzaki, T. Yarimizu, K. Aoyagi, S. Ito, K. Kunimori, *Cat. Today* 45 (1998) 129-134.
- [53] S. Tonaka, K. Yusaki, H. Uetsuka, S. Kameoka, K. Kunimori, *Catal. Today* 63 (2000) 413.
- [54] J. Lin, H.Y. Chen, L. Chen, K.L. Tan, H.C. Zeng, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) 37-314.
- [55] T.M. Miller, V.M. Grassian, *J. Am. Chem. Soc.* (1995) 117 10969-10975.
- [56] T.M. Miller, V.M. Grassian., *Cat. Let.* 46 (1997) 213-221.
- [57] K. Anseth, T.A. Koch, *US Patent 5314673*
- [58] H.C. Zeng, J. Lin, W.K. Wu, K.L. Tan., *J. Mat. Res.* 10 (1995) 545.
- [59] W. Trogler, *Coord. Chem. Rev.* 187 (1999) 303-327.
- [60] G. Centi, L. Dall'Olio, S. Perathoner, *Catalysis Letter* 67 (2000) 107
- [61] S. Imamura, R. Hamada, Y. Saito, R. Hashimoto, H. Jindi, C. Kaito, *Appl. Catal. A: Gen.* 201 (200) 121-127
- [62] S. Imamura, R. Hamada, Y. Saito, R. Hashimoto, H. Jindi, *Appl. Catal. A: 139* (1999) 55-62.
- [63] R. Burch, P. K. Loader, *Appl. Catal. A* 143 (1996) 317.
- [64] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza. *Advances Env. Res.* 4 (2000) 325-338.
- [65] T.W. Dann, K.H. Sculz, M. Mann, M. Collings. *Applied Catalysis B : Env.* 6 (1995) 1-10
- [66] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. *Cat. Let.* 60 (1999) 133-138.
- [67] H. Schaper, J.J. Berg Solt. *App. Cat.* 54 (1989) 79.
- [68] J. Pérez-Ramirez, G. Mul, X. Xu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. In Surf. Sc. and Cat. Elsevier Science Grenade* 1445-1450.

Chapitre II

Partie Expérimentale

Chapitre II

Partie Expérimentale

I Préparation des catalyseurs

1. Oxydes mixtes Al₂O₃-ZrO₂

Les méthodes de préparation par imprégnation, greffage et sol-gel ont été mises en œuvre précédemment pour une autre application concernant les réactions catalytiques impliquées dans les hydrotraitements [1]. Nous avons testé ces mêmes catalyseurs. Différentes teneurs en ZrO₂ respectivement 2%, 16% et 30% en masse de zircone ont été étudiées.

Les protocoles expérimentaux suivis pour la préparation des catalyseurs sont rappelés ci-dessous.

1-1. Préparation par sol-gel

Le procédé sol-gel consiste à former un réseau tridimensionnel entre des particules colloïdales (50 à 300 Å) en suspension dans un solvant par des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Le solide préparé par sol-gel est composé de 30% en poids de zircone. Les précurseurs utilisés sont des alcoolates (aluminium tri-butylate et zirconium-n-propoxyde) mélangés dans le n-propanol. La solution est hydrolysée pour former un réseau oxyde.

Le processus passe par une étape sol qui est un mélange de particules solides colloïdales dans un liquide.

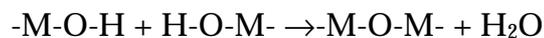
- i. hydrolyse du groupement alkoxyde



consommation d'eau et production d'alcool.

- ii. étape de condensation

Deux molécules contenant chacune un groupement OH peuvent réagir pour former un dimère.



Le dimère peut à son tour réagir avec une autre molécule hydrolysée : formation de trimère. On obtient ainsi de longs polymères ou de petites particules (selon la composition de la solution de départ). L'association des molécules linéaires (ou de particules) permet le passage du sol au gel. Une fois le gel obtenu le solvant est éliminé par centrifugation. Le gel est ensuite placé au lyophilisateur. La poudre récupérée est calcinée sous flux d'oxygène pendant 4 heures à 500°C. La synthèse par sol-gel aboutit à un réseau d'alumine dans lequel sont dispersées des particules de zircone.

1-2. Préparation par greffage

Le solide préparé par greffage contient 16% en poids de zircone. Le greffage est basé sur l'hydrolyse contrôlée d'un alcoolate de zirconium par les groupements hydroxydes du support Al₂O₃. Le précurseur de la zircone est le zirconium-n-propoxyde (Zr-n-p). L'alumine (330 m²/g) est broyée puis placée dans un erlenmeyer. On ajoute 200 ml de n-propanol que l'on porte à 85°C sous agitation. Ensuite on verse la quantité désirée de Zr-n-p, 4 cm³ d'acide nitrique et de l'acétylcétone (acac) avec un rapport [Zr-n-p]/[acac] = 1. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures à 85°C, puis le solvant est éliminé à l'évaporateur

rotatif. La poudre récupérée est séchée dans l'étuve à 100°C avant d'être calcinée sous flux d'air à 500°C pendant 4 heures.

1-3. préparation par imprégnation

Le précurseur de la zirconite est une solution de "Bacote 20" (figure II-1) contenant 20% en poids de ZrO_2 .

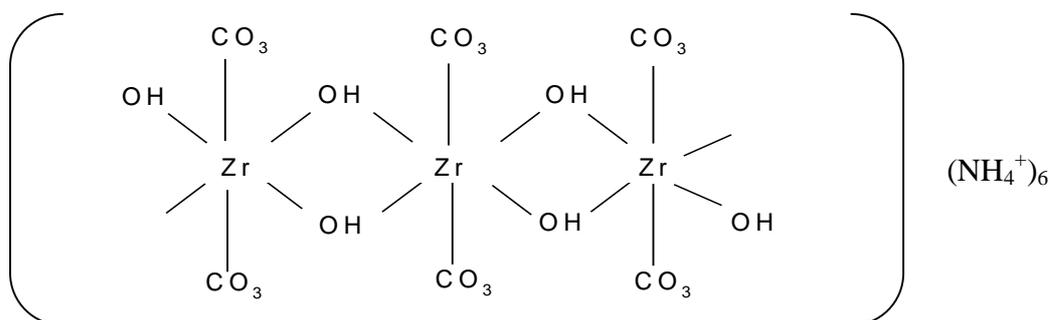


Figure II-1 : Bacote 20

Une solution de Bacote et d'éthylène diamine complétée à l'eau distillée est imprégnée sur l'alumine. L'ajout d'éthylène diamine permet à la Bacote de diffuser plus facilement dans les pores d'alumine. L'alumine employée est d'origine commerciale. Le précurseur est séché à l'étuve puis calciné sous flux d'air pendant 4 heures à 500°C.

1-4. ZrO₂-Al₂O₃ préparé par coprécipitation

Un échantillon de zirconite (30% en masse) alumine a été préparé en précipitant simultanément l'hydroxyde d'aluminium et de zirconium. Les précurseurs de la zirconite et de l'alumine sont respectivement $ZrO(NO_3)_2$ et $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dissout dans l'eau. La précipitation s'effectue en faisant buller de l'ammoniac gazeux sous agitation. Après décantation le solide est filtré et lavé avec de l'eau déminéralisée pour éliminer les ions nitrates. Avant test catalytique les échantillons sont calcinés à 650°C.

2. Préparation des catalyseurs $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (ZY)

Deux méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour préparer ces oxydes mixtes : par imprégnation et coprécipitation.

Tout d'abord nous avons préparé la zircone seule. L'oxyde a été préparé par coprécipitation d'une solution de chlorure de zirconyle ($\text{ZrOCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$) versée goutte à goutte dans une solution tampon constituée d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium $[\text{NH}_3]=[\text{NH}_4]= 5 \text{ mol}\times\text{L}^{-1}$ (pH=9,2).

Après précipitation complète le précurseur est récupéré par filtration puis abondamment lavé à l'eau déminéralisée (9 lavages de 500 ml) pour éliminer les ions chlorures. A l'issue du lavage les solides sont séchés à l'étuve pendant toute une nuit à 110°C puis calcinés sous air au four à moufle à 900°C pendant 16 heures. La température de calcination est atteinte après une montée par paliers de 100°C .

2-1. Préparation des oxydes (ZY) par imprégnation de ZrO_2

La zircone ($8,7 \text{ m}^2/\text{g}$) est imprégnée à partir d'une solution de nitrate d'yttrium afin d'obtenir facilement des oxydes mixtes $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ avec une teneur massique en yttrium de 1%, 5% et 10%. L'eau est éliminée à l'évaporateur rotatif, la poudre récupérée est séchée à l'étuve (120°C) pendant la nuit. Ces solides sont de nouveau calcinés à 900°C en suivant le protocole cité précédemment.

2-2. Préparation des oxydes (ZY) par coprécipitation

Les oxydes mixtes $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ont été également préparés par coprécipitation en milieu basique dans des conditions semblables à celles employées pour la précipitation de l'hydroxyde de zirconium. Les concentrations ont été ajustées de façon à obtenir finalement des compositions massiques en yttrium égales à 1%, 5% et 10%. Les composés hydroxydes formés sont lavés, séchés et calcinés dans les mêmes conditions identiques à la préparation de l'hydroxyde de zirconium seul.

3. Oxydes mixtes ZrO₂-CeO₂ (ZC)

Les solides préparés sont CeO₂, ZrO₂ et les oxydes mixtes Ce_xZr_{1-x} O₂. avec x = 0,75 ; 0,52 ; 0,32 et 0,15. Ces supports sont préparés par précipitation de Zr⁴⁺ et Ce⁴⁺ en milieu basique sous forme d'hydroxydes. Les solutions sont préparées à partir de nitrates de zirconyle hydraté ZrO(NO₃)₂ et de cerium-ammonium Ce(NH₄)₂(NO₃)₆. Deux protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre :

- La précipitation à pH variable se fait en ajoutant goutte à goutte une solution d'ammoniaque (13 M) à la solution contenant les précurseurs des oxydes.
- La précipitation à pH constant se fait en ajoutant goutte à goutte la solution contenant les sels précurseurs dans une solution tampon préparée à partir d'acide nitrique et d'ammoniaque [NH_{3aq}]=[NH₄⁺]= 5 mol.L⁻¹ (pH = 9,2).

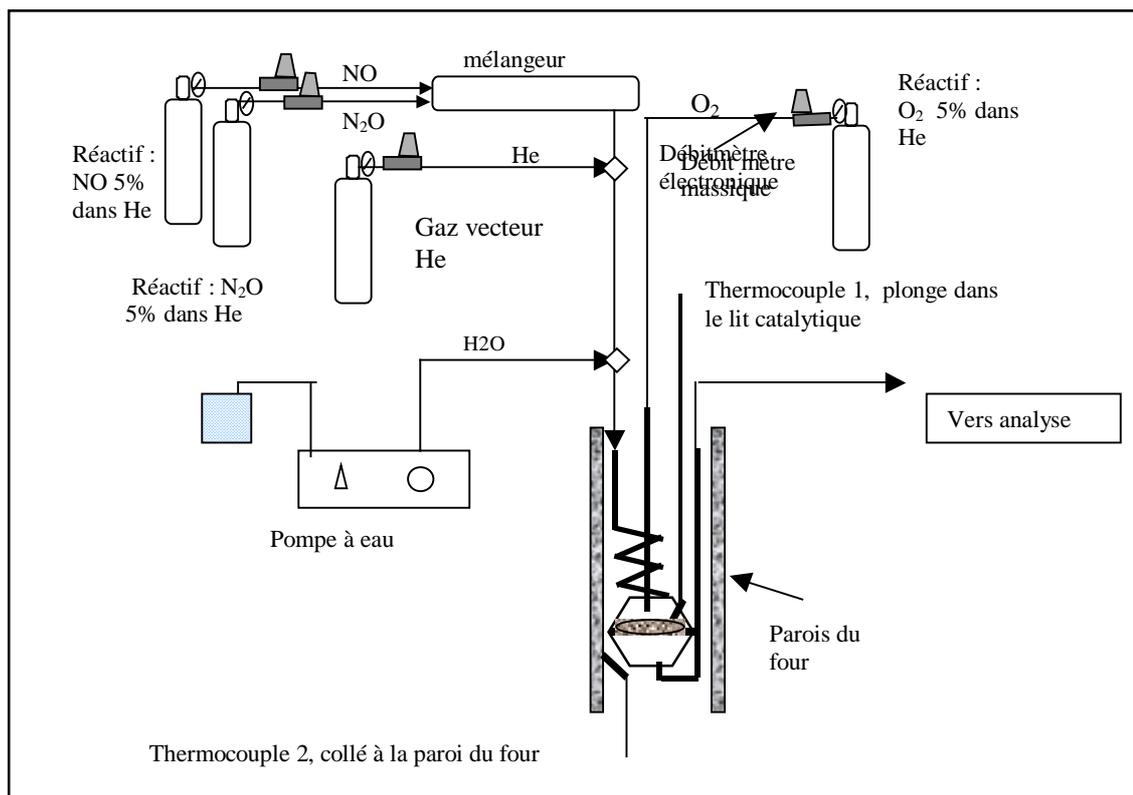
Chaque précurseur est ensuite, filtré sur Büchner, abondamment lavé à l'eau distillée (5 rinçages de 500 ml) pour éliminer au maximum les ions nitrates, séché à l'étuve à 100°C pendant huit heures et calciné à 900°C dans un four à moufle pendant 8 heures.

II. Test catalytique

1. Dispositif expérimental

Les tests catalytiques sont réalisés dans le montage expérimental décrit sur la figure II-2 suivante :

Figure II-2 : Schéma du montage expérimental.



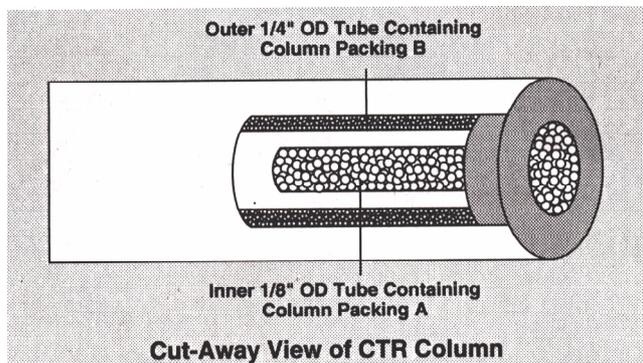
Les réactions sont réalisées à pression atmosphérique. Le catalyseur est déposé dans le réacteur en quartz à lit fixe placé dans un four. Un thermocouple accolé à la paroi du four est relié à un régulateur de puissance permettant une montée linéaire ($dT/dt = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ou de travailler en isotherme. Un thermocouple de lecture placé dans un puit thermométrique permet de connaître la température du solide.

Les gaz utilisés sont de qualités « étalon de travail » (qualité N 48 99,998%). Les gaz sont tout d'abord détendus, la pression en sortie du détendeur est réglée à 3 bar. Les débits de gaz sont ensuite réglés par des débitmètres massiques électroniques. L'introduction d'eau et son débit sont contrôlés par une pompe HPLC de type Gilson.

Les flux gazeux en sortie de réacteur sont analysés par un chromatographe Shimadzu de type GC14A équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les composés sont séparés sur une colonne de type CTR1 fabriquée par la société Alltech. La colonne est formée de deux colonnes concentriques (figure II-3). La colonne externe est composée d'un tamis moléculaire 5Å qui permet de séparer N₂,

O₂, NO et retient N₂O. La colonne interne est remplie de Porapak Q pour séparer N₂O. Les autres composés non retenus sont élués en début d'analyse sous la forme d'un pic composite.

Figure II-3 : Schéma de la colonne CTR1



Le gaz vecteur est l'hélium. Les conditions de l'analyse chromatographique sont les suivantes :

Débit du gaz vecteur (He) : 35 mL/min

Température de l'injecteur : 44°C

Température de la colonne : 35°C

Température du détecteur : 110°C

Pour 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*. Si on trace S_i en fonction de P_i pour des mélanges de composition connue, il est possible de calculer K_i pour chaque composé. Afin de s'affranchir de certains paramètres qui affectent la réponse du détecteur, il est préférable de calculer le facteur de réponse molaire relatif (R_i) selon l'expression :

$$R_i = \frac{K_i}{K_{CO}} R_{CO}$$

Nous avons choisi de prendre le monoxyde de carbone comme gaz de référence pour la détermination des différents R_i . Les valeurs sont reportées dans le tableau II-1 ci dessous.

Tableau II-1

Composé	CO	N ₂ O	N ₂	NO	O ₂
R _i	42	47	38,6	35	38

Le taux de conversion relatif à la transformation de N₂O en produits de réaction peut être calculé selon la relation :

$$\tau_{(\%)} = \frac{[N_2O]_{initial} - [N_2O]_t}{[N_2O]_t} \times 100$$

La vitesse spécifique peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$v = \frac{D_{N_2O} \times \tau_{N_2O}}{m} \quad \text{mol}/(\text{h} \times \text{g})$$

m : masse de catalyseur ; D_{N_2O} : débit molaire de N₂O.

La réactivité des catalyseurs est examinée en comparant la conversion de N₂O obtenue au cours des tests en programmation de montée en température ($dT/dt = 2^\circ\text{C}/\text{min}$, de la température ambiante à 850-900°C).

La composition du flux réactionnel est la suivante :

N ₂ O	(0,2%)
NO	(1,4%)
O ₂	(1%)
H ₂ O	(15%)

Le débit du flux réactionnel (20-10 L/h) et la masse de catalyseur (1,2-0,3 g) introduite sont réglés de façon à obtenir une VVH (vitesse volumétrique horaire) de 30 000 h⁻¹. Les catalyseurs sont testés sous forme de poudre.

Pour évaluer la stabilité du catalyseur nous avons suivi la conversion de N_2O en fonction du temps à une température de $746^\circ C$ sous atmosphère réactionnelle comme indiquée précédemment. Cette phase de vieillissement est réalisée au laboratoire sur une durée de 30-50 heures.

Un certain nombre de catalyseurs ont été vieilli dans le réacteur de production d'acide nitrique (usine de Rouen, société Grande Paroisse réacteur nitrique 7). La poudre (30 g) est mise sous forme de pastille par pressage mécanique qui sont ensuite placées dans des nacelles métalliques. Ces dernières sont placées sous les toiles de Pt-Rh servant à l'oxydation de l'ammoniac. L'accès au réacteur industriel est limité car il nécessite un arrêt de la production. L'introduction ou la récupération de nos échantillons n'est possible que lors d'une opération de maintenance programmée ou à la suite d'un incident technique. Au bout de trois mois de vieillissement en usine nous avons récupéré la première charge et placé une nouvelle série de catalyseurs dans le réacteur.

III Techniques mises en œuvre

1. DRX : Diffraction de Rayons X et taille de cristallites

L'application la plus importante de la diffractométrie des poudres est l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Elle consiste à comparer le diffractogramme expérimental de l'échantillon à ceux de matériaux de référence. Les raies sont indexées en notant la distance inter réticulaire (d) et les intensités (I) (couples d - I). Les paires d - I du diagramme sont comparées à un répertoire de fiches nommées JCPDS.

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une anticathode de cuivre. L'échantillon est déposé sur la partie dépolie d'une plaque de verre placée sur un port échantillon tournant pour éviter d'éventuelles orientations préférentielles. Le logiciel Diffract-At permet ensuite l'exploitation des diffractogrammes.

Les diffractogrammes de certains précurseurs hydroxydes ont été enregistrés au cours d'une montée en température de 2°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 900°C, sous flux d'oxygène (3 L/h). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante, puis tous les 100°C jusqu'à 900°C et le dernier après retour à température ambiante (vitesse du refroidissement 6°C/min).

La taille des cristallites peut être estimée à partir de l'équation de Scherrer :

$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$	λ : longueur d'onde 1,54 Å Cu K α θ : Angle de BRAGG β : largeur à mi-hauteur du pic k : facteur de correction (appareillage)
---------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Les tailles de particules des solides peuvent également être calculées à partir des surfaces spécifiques en utilisant la relation :

$D_p = 6 / (\rho \times S_{BET})$	ρ : densité S_{BET} : surface spécifique
-----------------------------------	----------------------------------------------------

Les pourcentages de phase monoclinique et quadratique sont calculés à partir de la relation proposée par Toraya [2]:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_m(101)}$$

X_m : teneur en phase monoclinique
 $I_m(hkl)$: intensité de la réflexion hkl

2. TG-ATD : Analyse enthalpique et thermogravimétrique

Les précurseurs hydroxydes obtenus par coprécipitation ont été étudiés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique. L'analyse a été effectuée sur un analyseur SDT 2960 T.A (figure II-4). Instrument sur les échantillons préalablement

séchés à 100°C. 25 mg d'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine et soumis à un balayage en température sous un flux d'hélium de 100 ml/min, de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec une vitesse de montée en température de 20°C/min et un palier de 15 minutes à 1000°C. La référence est constituée d'un creuset d'alumine vide. L'A.T.D. (Analyse Thermique différentielle) représente la mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et le creuset de référence. Le signal TG (thermogravimétrie) représente la mesure de la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température.

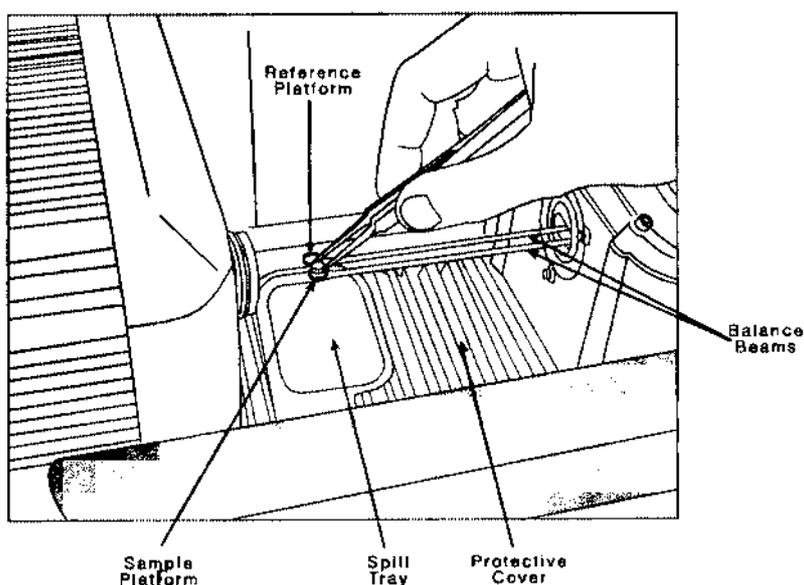


Figure II-4: Analyseur SDT 2960 T.A.

3. Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman utilisé est de type Labram Infinity de Dilor, la radiation excitatrice utilisée est la longueur d'onde 532,16 nm produite par un laser de type YAG. Les spectres ont été enregistrés dans la zone spectrale 100-1200 cm^{-1} .

4. Porosimétrie

L'isotherme est la fonction qui relie, à température constante (celle de l'azote liquide 77 K), la quantité de substance adsorbée (ici l'azote) à la pression P en adsorbat en phase gaz. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape d'adsorption d'azote par l'échantillon, la pression dans le volume isolé chute. L'équilibre est atteint lorsque la pression ne varie plus. On peut ainsi déterminer pour chaque pression d'équilibre la quantité d'azote adsorbée par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse.

Le volume adsorbé aux pressions d'équilibre est mesuré pour une augmentation de $P/P_0 = 0$ (P, pression dans la phase gaz, divisée par P_0 , la pression saturante) jusqu'à $P/P_0 = 1$ pour la branche d'adsorption ou inversement pour la branche de désorption. Les branches des deux isothermes coïncident rarement en raison du phénomène d'hystérésis caractéristique de la taille et de la forme des pores présents dans le solide.

Détermination de la surface spécifique

Les aires spécifiques sont déterminées à l'aide du modèle proposé par Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.). Il s'agit de traiter sur le plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement, qui permet de définir la quantité de gaz adsorbé en une mono couche puis de calculer l'aire de cette couche donc la surface spécifique de la poudre.

L'équation B.E.T. simplifiée dans son domaine de validité (pour une pression relative comprise entre 0,05 et 0,3) est :

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} X$$

X : pression relative.

V_a : volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

V_m : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant.

C : constante d'adsorption du gaz utilisé.

De cette équation on cherche à déterminer le volume adsorbé en mono couche V_m

$$S_{B.E.T.} = 4,37 \cdot 10^6 V_m$$

Répartition de la taille des pores (cas des corps mésoporeux)

A partir de l'isotherme, on peut déduire la répartition de la taille des pores, en utilisant la méthode B.J.H. (Barret, Joyner et Halenda) dans la cas de solides mésoporeux. L'isotherme de désorption est décomposée en nombreuses étapes de désorption. Lors de la première étape les plus gros pores sont vidangés de leur condensat puis de proche en proche par résolution d'un algorithme on calcule le volume des pores en indiquant les pressions relatives et les volumes adsorbés correspondants. A partir des résultats donnés par la résolution du programme nous pouvons tracer la répartition du volume des pores en fonction de leurs diamètres.

5. XPS

La surface d'un matériau se compose par les premières couches atomiques que l'on rencontre en le pénétrant (on ne dépasse pas 100 Å). Dans le domaine de la catalyse, on consacre une attention particulière aux propriétés de surface des matériaux. Différentes raisons motivent cet intérêt ; tout d'abord, la surface constitue la zone par laquelle le matériau interagit directement avec son environnement et constitue la partie facile d'accès aux réactifs. D'un autre côté la surface est représentative des caractéristiques du matériau : les propriétés du solide peuvent être modifiées en intervenant sur la surface. Par exemple en modifiant la composition de la surface, sous l'effet d'un traitement thermique, d'une contrainte mécanique, de la pression ou alors tout simplement par le dépôt de poison.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à exciter les atomes d'un matériau par un rayonnement électromagnétique et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Le spectromètre utilisé est un modèle Leybold Hereaus LHS10 dont la source utilisée de rayons X est la raie K_{α} de l'aluminium à 1486,6 eV. Les atomes sont soumis à une irradiation de photons dans le domaine des rayons X, ils ont une certaine probabilité d'adsorber un photon et d'émettre un électron. Les électrons émis sont recueillis et leurs énergies cinétiques mesurées. La mesure de l'énergie cinétique permet de déduire son énergie de liaison dans l'échantillon. Le calcul des énergies de liaison nécessite de connaître l'énergie de liaison d'un élément de référence présent dans l'échantillon. Dans le cas des oxydes mixtes cériine-zircone et zircone-yttrium l'énergie du niveau Zr 3 $d_{5/2}$ à 182 eV sert de référence. Pour les oxydes zircone alumine nous avons utilisé le niveau Al 2 $p_{3/2}$ à 74,8 eV.

Les compositions atomiques entre les atomes A et B est déduite de l'équation :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \left(\frac{E_{CA}}{E_{CB}} \right)^{-0.23} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

σ : section efficace.
 E_C : Energie cinétique.
 I : Intensité des pics.

5-1. Spectroscopie de rétrodiffusion ionique (ISS)

Cette technique consiste à bombarder la surface d'un solide à l'aide d'un faisceau d'ions monoénergétiques (en général des ions de gaz rares) et à effectuer l'analyse en énergie de ces ions rétrodiffusés dans une direction donnée. Cette technique est appelée ISS (ion scattering spectroscopy) ou encore LEIS (low energy ion scattering) car l'énergie des ions primaires est relativement faible (200-2000 eV).

La caractéristique principale de l'ISS réside dans son extrême sensibilité à la toute première couche du solide. Les analyses ISS et XPS sont effectuées sur le même appareil (Leybold Hereaus LHS 10).

Références bibliographiques de la partie expérimentale

- [1] E. Payen, L Gengembre, F. Mauge, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *Cat. Today (1991) 10,4, 521-539*
- [2] H. Toraya, M.Yoshimura, S. Somiya, *Communication of the American Ceramic Society Juin 1984 C-119-C-121.*

Chapitre III

Décomposition Catalytique de N₂O sur ZrO₂

Chapitre III

Décomposition catalytique de N₂O sur ZrO₂

Introduction

Pour sélectionner un catalyseur capable de satisfaire les objectifs fixés pour le procédé catalytique haute température nous nous sommes basés sur les résultats au cours d'essais préliminaires à l'Institut Régional des Matériaux Avancés (IRMA) et sur ceux présentés dans la littérature. L'ensemble de ces résultats montre que la plupart des oxydes sont actifs pour convertir N₂O en N₂ et O₂. Mais certains catalyseurs manifestent une trop grande désactivation en présence d'eau et aux températures élevées. En revanche la zircone présente un bon compromis de par son activité et sa stabilité dans les conditions d'utilisation envisagées.

Les applications de la zircone en catalyse, bien que récentes, sont très diverses. Par exemple, ZrO₂ peut être utilisé pour l'isomérisation des alcènes [1], la déshydratation des alcools en oléfines [2,3], l'hydrogénation des alcènes [4], la réaction de Fischer-Tropsch [5,6] et l'oxydation du méthane [7]. La zircone peut également servir de support aux métaux nobles notamment pour le traitement catalytique des polluants atmosphérique tels CO, les NO_x et les hydrocarbures imbrûlés rejetés par les automobiles [8] et également de N₂O [9,10].

La zircone peut donc être utilisée dans un grand nombre de réactions par ailleurs les résultats (activité et sélectivité) reportés semblent meilleurs lorsque la zircone est employée plutôt qu'un autre oxyde [11]. Dans le cas où ZrO₂ est employé comme support, la nature de l'interaction entre la phase active et ZrO₂ est souvent mise en avant pour expliquer la différence de comportement comparé

à un support conventionnel, tel que l'alumine γ . Par exemple NiO interagit plus fortement sur Al₂O₃ et SiO₂ que sur ZrO₂ [12,13].

L'origine de la diversité des propriétés de la zircone peut résulter de la coexistence de son caractère amphotère (acide/base) et de son pouvoir oxydant et réducteur. A la surface de la zircone, existent différents types de sites : des sites acides de Bronsted (OH), de Lewis (Zr⁴⁺) et des sites basiques de Lewis (O²⁻) [14,15]. Par ailleurs, les défauts de structure les plus communs en chimie de surface sont les lacunes d'oxygènes ; en particulier pour les oxydes, ces sites sont importants pour l'adsorption des réactifs.

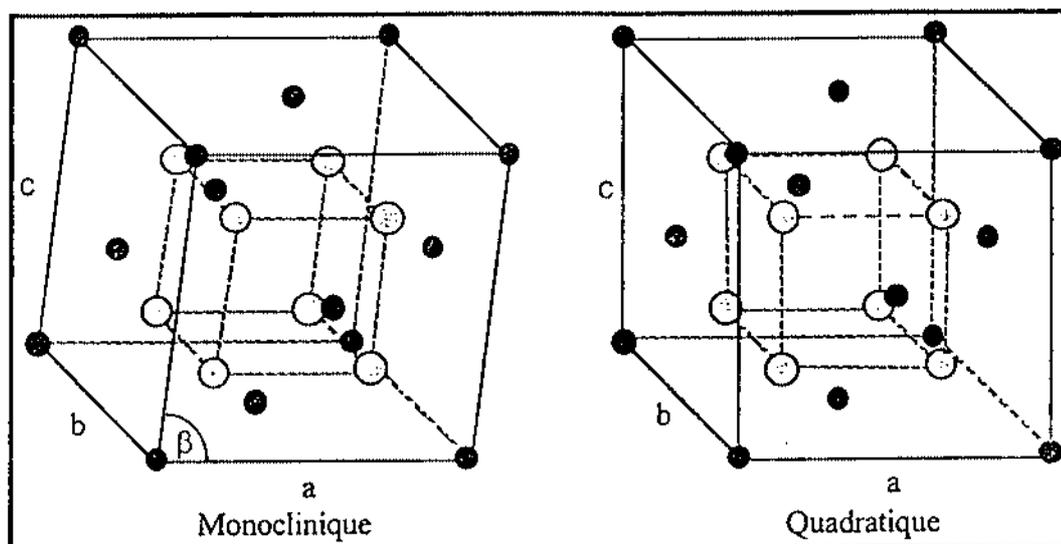
Une autre caractéristique de la zircone est sa bonne stabilité thermique, tout d'abord son point de fusion est élevé (2370°C) et selon le domaine de température elle peut exister sous trois formes cristallographiques : une phase monoclinique stable à une température inférieure à 1170°C, au-delà de cette limite elle se transforme en phase quadratique. Cette dernière structure cristalline est stable jusqu'à 2200°C puis se transforme en phase cubique. Normalement en dessous de 1170°C seule la phase monoclinique est stable. Cependant dans certaines conditions de préparation de ZrO₂ (par précipitation ou décomposition thermique de sels de zirconium) ou lors d'ajouts de dopants, il est possible d'obtenir la phase quadratique sous une forme métastable à plus basse température. La phase quadratique stabilisée à température ambiante est caractérisée de métastable car sous l'effet de la température elle se transforme assez rapidement en phase monoclinique. La transformation de la phase quadratique métastable vers la phase monoclinique a été observée après calcination à 400°C [16]. La proportion de phase cristalline transformée s'accroît avec la température de calcination [17]. Cette transformation cristalline n'est pas un indice satisfaisant de la stabilité du catalyseur car ce processus s'accompagne de la croissance de la taille des cristallites et d'une perte de surface spécifique [17,18].

La transformation anisotrope quadratique vers monoclinique est de type athermique et s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 3 à 4%. Cette transformation est une distorsion du réseau sans diffusion d'atomes en dehors de la maille élémentaire, en modifiant uniquement les longueurs des

liaisons et l'orientation des rangées atomiques. Elle est réversible et présente un hystérésis au refroidissement, la transformation monoclinique vers quadratique ayant lieu entre 1000 et 1170°C, tandis qu'au refroidissement la transformation quadratique vers monoclinique débute vers 900°C pour se terminer à 700°C.

La zircone utilisée dans ce chapitre est commercialisée par la société Rhône Poulenc et se caractérise par un mélange de phases monoclinique et quadratique. La structure cristalline de la phase monoclinique et quadratique de la zircone est représentée sur la figure III-1.

Figure III-1



Structures cristallines de la zircone monoclinique et de la zircone quadratique (● : zirconium ; ○ : oxygène)

Structure monoclinique :

a : 5,312 Å ; b : 5,212 Å ; c : 5,147 Å ; α : 90° ; β : 99,2° ; γ : 90°

Structure quadratique :

a = b : 3,606 Å ; c : 5,129 Å ; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

L'existence de cette phase quadratique métastable n'est pas clairement interprétée. Deux explications sont proposées dans la littérature ; un effet d'impuretés [19] ou une contrainte d'énergie liée à la taille des cristallites de ZrO_2

[20,21]. Une hypothèse proposée par Garvie [22] mentionne une taille limite pour les particules inférieures à 30 Å pour laquelle la phase cristalline quadratique serait stabilisée en raison d'une tension de surface plus faible que dans la forme monoclinique.

Dans cette première partie de l'étude expérimentale, nous avons choisi une zirconne commerciale comme solide de référence et nous avons étudié son comportement catalytique dans la décomposition de N₂O en cherchant à simuler les conditions rencontrées lors de l'oxydation de l'ammoniac dans le procédé industriel.

Nous avons cherché à définir les éléments contribuant à la désactivation du solide en examinant l'influence de la composition du mélange réactionnel sur l'activité de conversion de N₂O. Parallèlement nous étudierons l'effet des conditions opératoires sur la texture et la structure cristalline. L'objectif de la collecte de ces informations est de pouvoir améliorer, dans une étape ultérieure, la stabilité et l'activité du catalyseur.

I. Décomposition thermique de N₂O et évaluation de l'activité catalytique du quartz

Introduction

La stabilité de la molécule N₂O dans l'atmosphère (durée de vie 150 ans) et sa relative inertie chimique sont attribuées à un processus cinétique plutôt que thermodynamique. L'examen de la variation d'enthalpie libre standard montre que la décomposition thermique de N₂O est favorisée à basse température, cependant son énergie d'activation voisine de 250 KJ/mol requiert des températures supérieures à 600°C [23].



N₂O est une molécule diamagnétique et le produit O₂ est paramagnétique, le chemin réactionnel doit procéder via un processus interdit ce qui peut expliquer une énergie d'activation élevée pour une décomposition thermique [24]. L'énergie d'activation pour la décomposition de NO est encore plus élevée (364 KJ/mol) et nécessite donc une température plus élevée pour activer la décomposition.

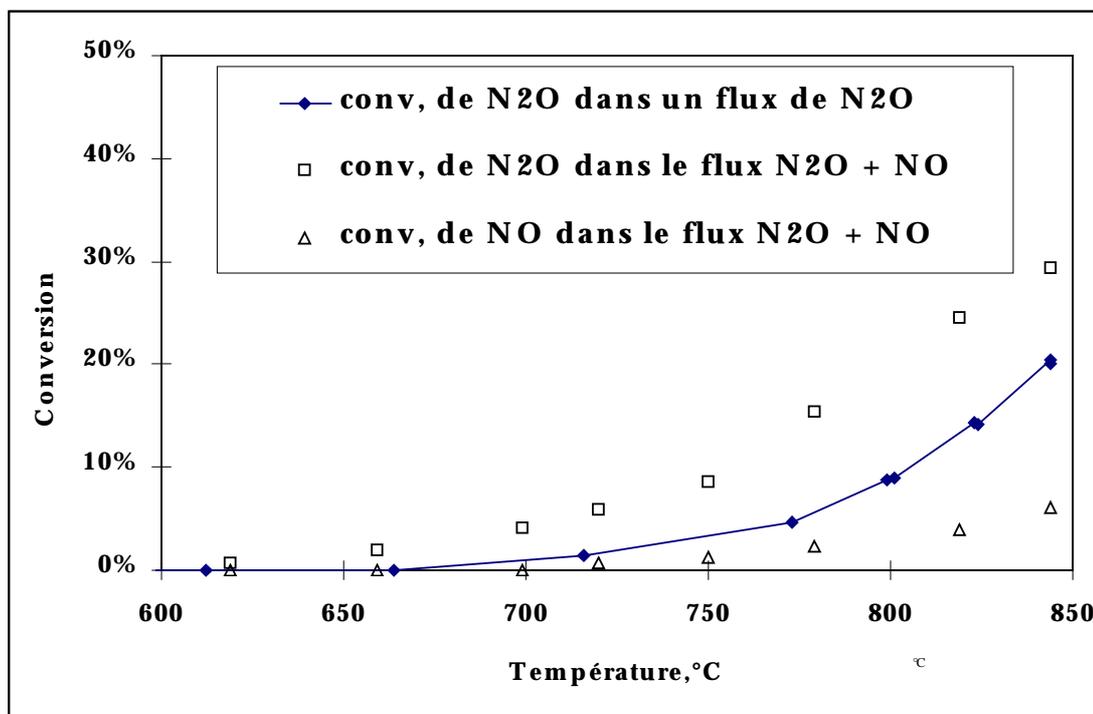


1. Etude de la décomposition de N₂O ; en absence de catalyseur

La première étude a consisté à évaluer la décomposition de N₂O en absence totale de catalyseur (test à blanc) dans le réacteur. Nous avons donc réalisé deux expériences avec deux mélanges réactionnels, d'abord N₂O (0,2%) dans l'hélium puis N₂O(0,2%)+NO(1,4%). En effet NO étant le produit de l'oxydation de l'ammoniac qui va produire l'acide nitrique, il est important de savoir dans quelles conditions on pourra éviter sa transformation. Les variations des

conversions de N_2O et de NO en fonction de la température sont reportées dans la figure III-2.

Figure III-2 : Tests à blanc, débit total : 20 L/h ; dT/dt : 5°C/min.
Mélange réactionnel 1 : $N_2O(0,2\%)$
2 : $N_2O(0,2\%) + NO(1,4\%)$



La décomposition thermique de N_2O , contenu dans le premier flux réactionnel, commence au-delà de 660°C et atteint 20% à 850°C. En présence de NO la conversion de N_2O débute vers 625°C et atteint 30% à 850°C. On observe une conversion plus importante de N_2O en présence de NO . Ce résultat a déjà été observé et commenté dans la littérature notamment par Graven [25]. Il a observé une augmentation de la vitesse de conversion de N_2O lorsque la pression partielle en NO dans le flux réactionnel augmente. En 1955 Kaufmann [26] avait déjà expliqué ce résultat par l'interaction des molécules N_2O et NO .

Dans ce domaine de température, NO se décompose mais dans une moindre mesure, nous avons observé 8% de conversion à 850°C. La conversion de NO est probablement erronée car l'aire du pic intégré pour NO est probablement sous estimée. En effet la formation d'oxygène consécutif à la décomposition de N_2O ,

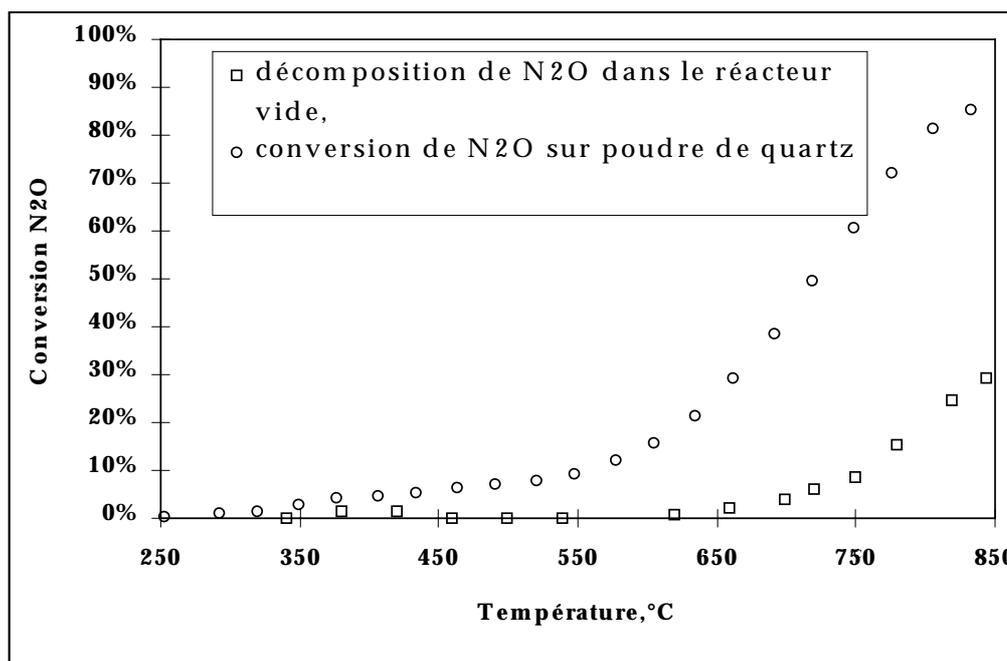
entraîne une formation de NO_2 qui n'est pas quantifié par chromatographie. Par conséquent, la conversion de NO est vraisemblablement très faible dans l'intervalle de température de l'étude.

2. Test en présence de poudre de quartz

Les travaux de Fareid et al. [27] ayant mis en évidence le rôle catalytique du quartz, il était important de faire un essai sur une poudre de quartz (le réacteur utilisé pour les expériences étant en quartz).

Nous avons donc vérifié le rôle catalytique du quartz dans la conversion de N_2O . Nous observons (figure III-3) une augmentation de la conversion de N_2O lorsqu'on introduit dans le réacteur une quantité de quartz sous forme de poudre (0,3 g) obtenu en broyant finement des paillettes de quartz. La conversion de N_2O sur le quartz augmente progressivement à partir de $300^\circ C$ et suit une augmentation presque linéaire jusqu'à la température $550^\circ C$ puis l'activité augmente en fonction de la température plus rapidement. En fin de test ($850^\circ C$) l'activité du quartz avoisine 80%.

Figure III-3: Evaluation de l'activité du quartz (0,3g) en conversion de N_2O et conversion thermique avec un flux réactionnel composé $N_2O(0,2\%)+NO(1,4\%)$ $D_T=20L/h$



Nos résultats confirment les travaux de Fareid et al. [27] qui rapportent une conversion de N₂O en N₂ et O₂ à 900°C proche de 90%. La présence de fortes concentrations de NO ne semble pas avoir d'influence significative sur la conversion de N₂O par contre le quartz à un effet sur la décomposition de NO. L'augmentation de la conversion de NO en fonction de la température est sans doute un artefact. L'augmentation de la production de O₂ aurait pour conséquence d'accroître la surestimation de la conversion de NO.

Conclusion

Ces résultats préliminaires obtenus sur la poudre de quartz montrent l'activité catalytique du quartz sous forme de poudre les parois en quartz du réacteur pourraient donc être à l'origine de la conversion de N₂O observée lorsque le réacteur est vide. Notons que celle-ci est trop faible pour qu'elle puisse perturber les résultats obtenus en présence de catalyseur.

II. Etude préliminaire de la décomposition catalytique de N_2O sur ZrO_2

1. Introduction

La présence d'autres composés tels que NO , O_2 et H_2O , présents dans les effluents gazeux des usines d'acide nitrique peuvent avoir un effet sur l'activité des catalyseurs. Leur adsorption forte peut bloquer les sites d'adsorption de N_2O . A haute température, la présence de vapeur d'eau accentue généralement les réactions de frittage. La littérature signale d'ailleurs un certain nombre d'études sur l'effet de la composition du mélange réactionnel, essentiellement sur des catalyseurs métalliques déposés sur divers supports. Par exemple Centi et al. [28] ont montré que l'ajout de 0,6% d'oxygène et de 0,6% de NO à un flux contenant 0,6% N_2O diminue l'activité des catalyseurs $Rh/ZSM-5$ et Rh/TiO_2 . L'eau entraîne également une diminution de l'activité mais moins importante que pour les deux réactifs précédents. Les auteurs montrent un processus réversible, lorsque l'alimentation en NO , O_2 et H_2O est arrêtée. Les catalyseurs recouvrent leur activité initiale. Cette désactivation réversible est plus prononcée pour des teneurs plus élevées en eau et O_2 sur $Rh/Al_2O_3-ZrO_2$ [29]. La conversion de N_2O , lorsque l'eau (2%) et l'oxygène (6%) sont présents, est déplacée de $100^\circ C$ vers des températures supérieures par rapport à celle obtenue avec un flux composé de N_2O (0,05%).

La compétition d'adsorption sera plus importante pour de fortes teneurs en réactifs ce qui peut expliquer dans un premier temps cette perte d'activité. Bien sûr, l'effet des réactifs sur l'activité va dépendre de la teneur présente dans le mélange, de la sensibilité de la surface et de la température de la réaction. Une désactivation irréversible peut également intervenir, et elle est généralement observée en présence d'eau. Cette perte d'activité résulte d'une modification des propriétés physico-chimiques du catalyseur (frittage, changement du degré d'oxydation du métal) [9]. La perte de conversion de N_2O sur Cu/ZrO_2 en

présence d'eau est expliquée [9] par la réoxydation de Cu⁺ en Cu²⁺ par les groupements hydroxydes (Cu⁺ étant le site pour l'adsorption de N₂O).

L'ensemble de ces travaux montre que la désactivation par l'eau est souvent attribuée non seulement à la compétition d'adsorption mais aussi à une modification physico-chimique des catalyseurs. Nous avons donc cherché dans un premier temps à étudier l'influence de la présence d'autres composés sur l'activité de la zircone de référence en décomposition de N₂O.

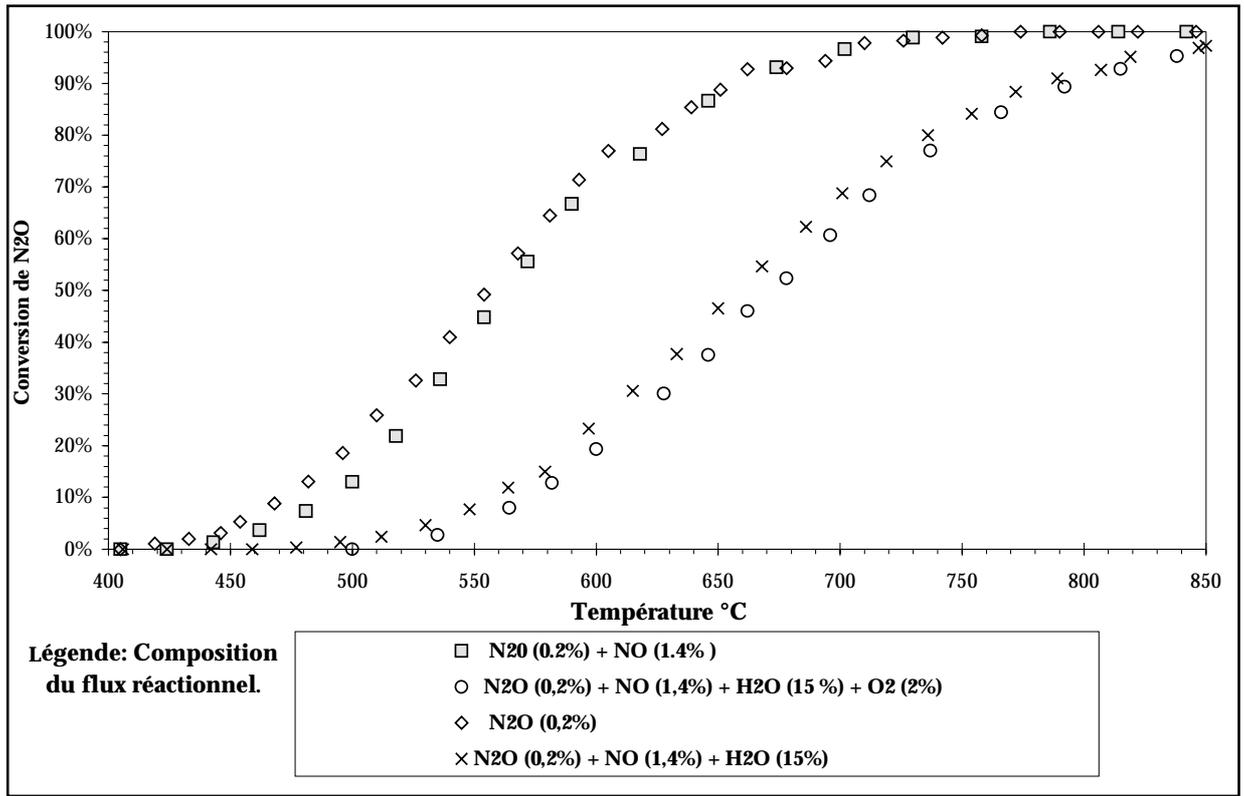
2. Effets de la composition du mélange réactionnel sur l'activité de la zircone en conversion de N₂O

L'activité de la zircone (solide de référence échantillon commercial Rhône-Poulenc 69 m²/g) en conversion de N₂O a été évaluée en prenant une prise de charge de catalyseur de 1,7 g avec un débit total de 20 L/h avec une rampe de température de 2°C/min.

La première courbe (◇) de la figure III-4 montre que la décomposition de N₂O débute à une température de 450°C et devient totale à 725°C.

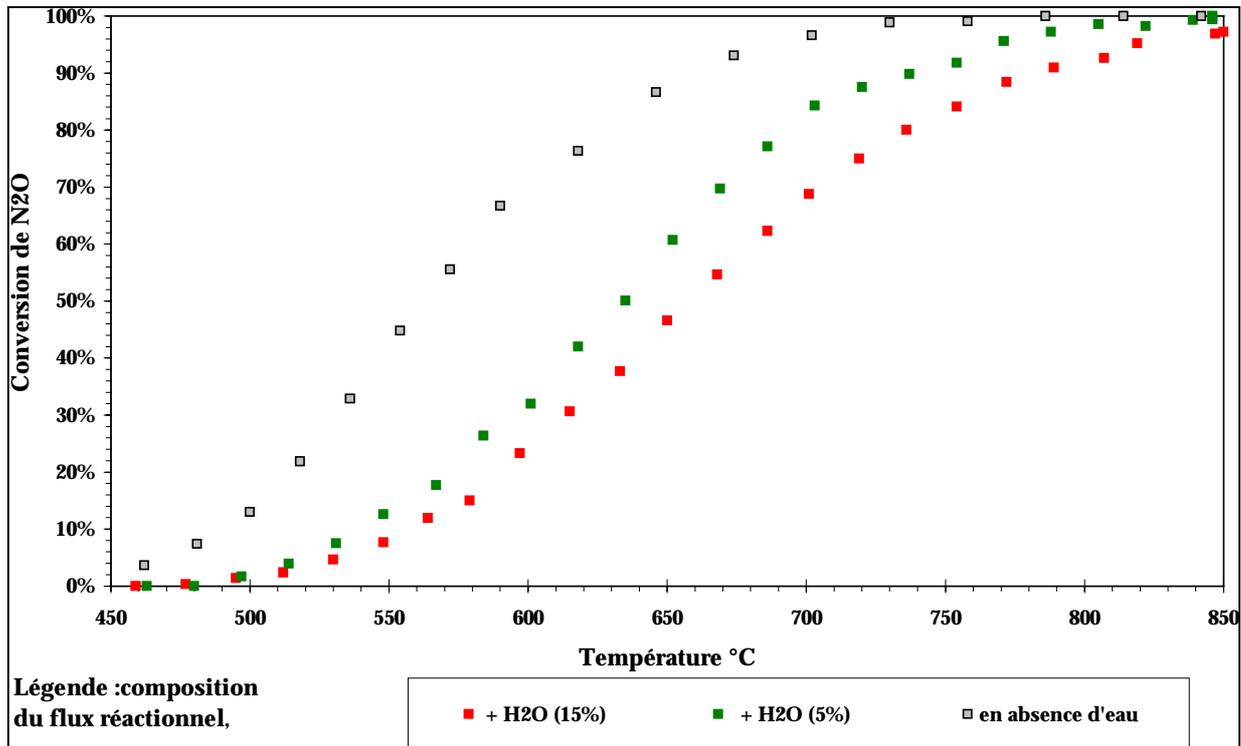
L'introduction de 1,4% de NO dans le mélange réactionnel entraîne peu de modifications sur l'activité catalytique. Pourtant il a déjà été signalé que NO peut fortement ralentir la décomposition de N₂O lorsqu'il forme en surface des complexes de nitrites (M-NO₂ ou M-ONO) ou des complexes de nitrates (M-NO₃ ou M-ONO₂) [30]. Les complexes de nitrates sont plus stables et ont plutôt été observés sur les oxydes tandis que la formation des complexes de nitrites serait favorisée sur les zéolites. Dans le cas de ZrO₂, la conversion de N₂O n'étant que peu sensible à la présence de NO, il semblerait que ce type de complexes ne soient pas présents en surface sur nos échantillons.

Figure III-4 : Conversion de N₂O sur ZrO₂ (1,7g) à partir de différents flux réactionnels. D_T=20 L/h



L'introduction de 15% d'eau au mélange réactionnel précédent entraîne une perte d'activité importante du catalyseur, d'autant plus grande que la teneur en eau est élevée. Dans la figure III-5, sont présentées les profils des courbes de conversion de N₂O en fonction de la température pour une pression partielle en eau de 5% et 15%, la température nécessaire pour obtenir 50% de conversion est déplacée de 100°C vers des températures supérieures en présence de 15% d'eau. L'introduction d'oxygène (2%) affecte très modestement la conversion de N₂O.

Figure III-5 : Influence de la teneur en eau dans le flux sur la conversion de N₂O sur ZrO₂ (1,7g). (0,2% de N₂O et 1,4% de NO), D_T =20 L/h



En conclusion, il semblerait que la présence de NO ou de O₂ n'ait que peu d'influence sur les performances catalytiques de ZrO₂, par contre H₂O diminue fortement la conversion de N₂O et ce d'autant plus que sa concentration est élevée.

III. Influence de la calcination et étude de la stabilité de ZrO₂ sur l'activité catalytique

L'objectif étant d'employer les catalyseurs à très haute température, vers 900°C, il est indispensable d'étudier la stabilité thermique des échantillons. Nous avons donc testé l'activité du catalyseur ZrO₂ de référence, dans un premier temps après un traitement de calcination sous flux de 2% d'oxygène dans l'hélium à 850°C pendant 6 heures (vitesse de montée en température 5°C/min), puis après un premier test catalytique en programmation de température jusqu'à 850°C.

1. Influence de la calcination.

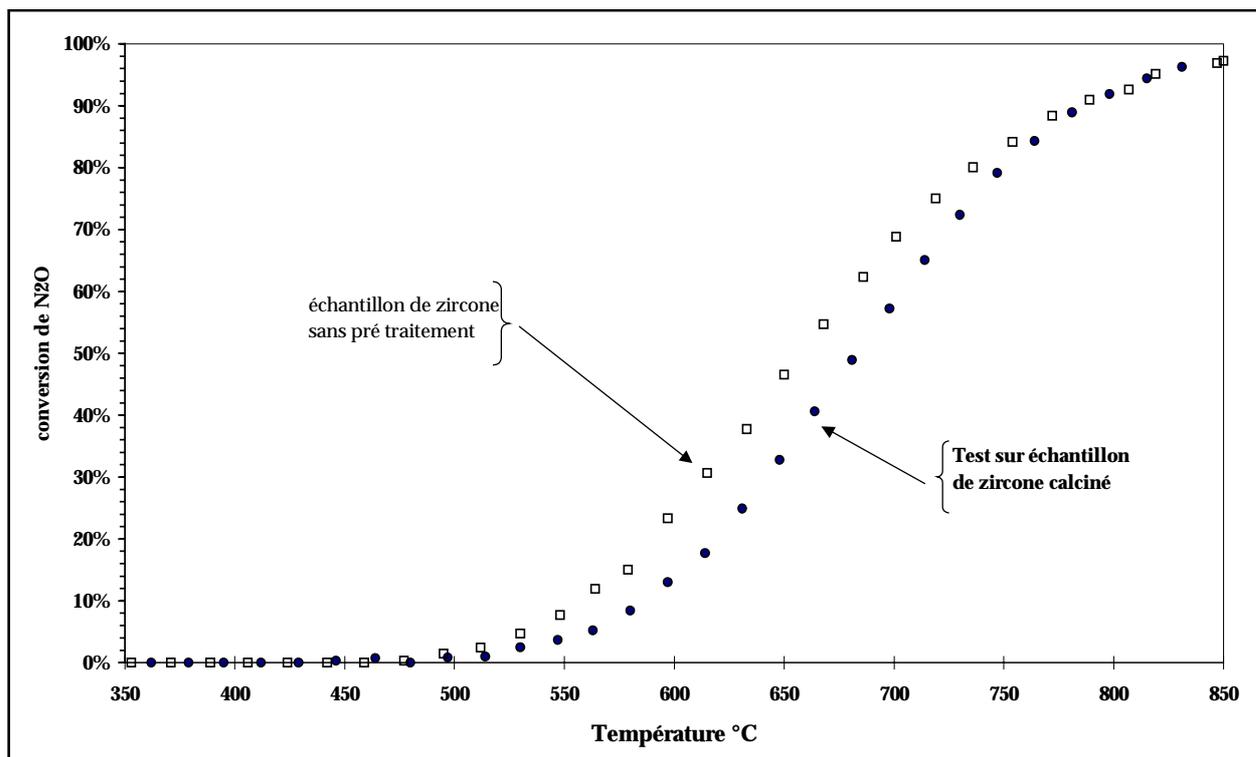
Deux tests catalytiques ont été réalisés sur une charge de zircone de 1,7g avec un débit de 20 L/h composé de N₂O (0,2%) + NO (1,4%) + H₂O(15%). Le premier échantillon de zircone a été calciné à 850°C pendant 6 heures sous 2% d'oxygène dans l'hélium, le deuxième échantillon de zircone n'a pas subi de traitement thermique préalable.

La comparaison des profils de conversion de N₂O en fonction de la température (figure III-6) montre clairement une activité plus faible sur l'échantillon calciné. La différence d'activité décroît lorsque la température augmente (tableau III-1), les deux courbes se rejoignent aux environs de 775°C (bien que les conversions n'atteignent pas encore 100%). Ceci est probablement dû à une évolution de l'échantillon non calciné au cours du test catalytique, ses propriétés évoluent vers celles de l'échantillon calciné. Il convient néanmoins d'être prudents dans les interprétations, compte tenu du fait que la variation de la conversion, lorsqu'elle est trop élevée, ne reflète plus l'activité du catalyseur.

Tableau III-1 : Comparaison de la conversion de N₂O à différentes températures sur des échantillons de zircone frais et calciné.

échantillon	% Conversion de N ₂ O		
	550°C	650°C	775°C
ZrO₂	7,5	47,5	90
ZrO₂ calciné	3,7	33,7	90

Figure III-6 : Effet de la calcination de ZrO_2 (1,7g) sur l'activité en conversion de N_2O . Composition du flux réactionnel : $N_2O(0,2\%) + NO(1,4\%) + H_2O$ (15%) $D_T=20$ L/h



2. Désactivation après un premier test en programmation de température.

2-1. Mode opératoire

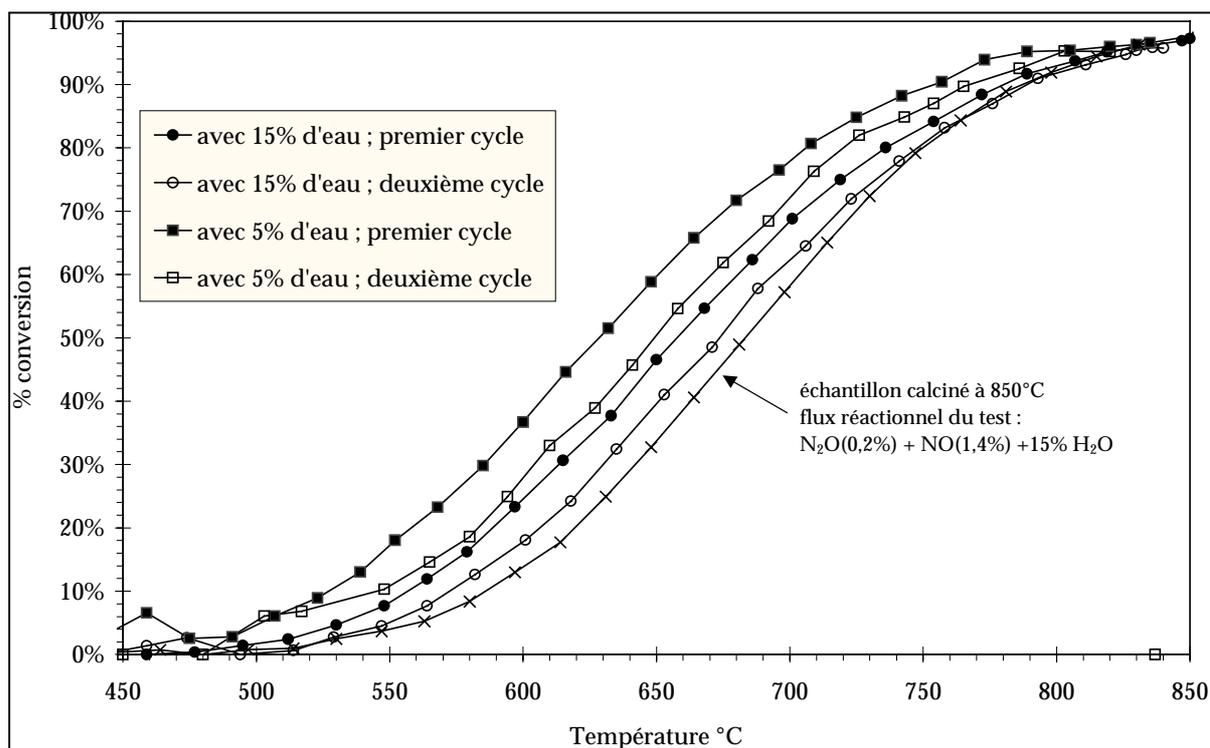
Un cycle correspond à un premier test en programmation de température, lorsque la température finale ($850^{\circ}C$) est atteinte, le réacteur est refroidi jusqu'à température ambiante sous flux réactionnel (sans eau), avant de relancer un nouveau test catalytique. Les expériences ont été réalisées avec un flux réactionnel de 0,2% de N_2O et une teneur en eau de 5% et 15% ($D_T=20$ L/h).

2-2. Résultats.

Les résultats sont reportés sur la figure III-7 dans laquelle nous avons également représenté, pour comparaison, la courbe relative à l'échantillon calciné 6 heures à $850^{\circ}C$. On voit que lors du premier test en programmation de température en

présence de 15% d'eau, l'échantillon de zirconite subit une désactivation puisque les conversions obtenues sont plus faibles lors du second test que lors du premier. On peut néanmoins remarquer que l'effet désactivant du prétraitement de calcination est plus important, probablement à cause du maintien du solide pendant 6 heures à $850^\circ C$.

Figure III-7 : Stabilité du catalyseur, variation du nombre de cycles et de la teneur en eau. Masse de catalyseur 1,7g ; débit total : 20L/h contenant 0,2% de N_2O , teneur en eau 5 ou 15%



Lors des traitements thermiques, non seulement un frittage du catalyseur entraînant une diminution de la surface spécifique du solide peut se produire, mais aussi un changement de structure cristallographique pour cet échantillon constitué initialement d'un mélange de deux phases : monoclinique (stable) et quadratique (métastable). Il est donc nécessaire de bien caractériser les propriétés physico-chimiques des échantillons avant et après tests catalytiques et après calcination, afin d'essayer de mieux comprendre l'origine de la désactivation.

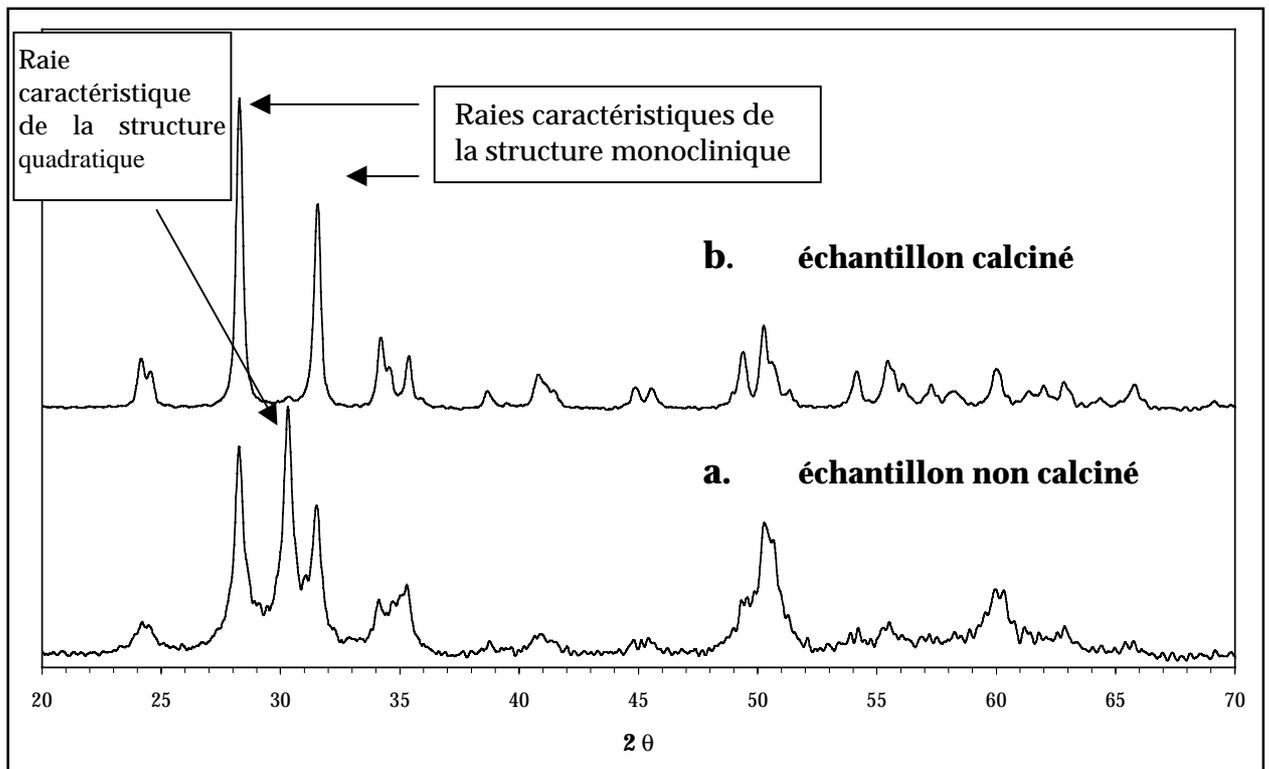
IV. Caractérisations physico-chimiques de la zircone de référence

1. Caractérisations de l'échantillon de référence

1-1. Structure par DRX

Le diffractogramme de l'échantillon de zircone calcinée et non calcinée est représenté sur la figure III-8. Les phases cristallines quadratique et monoclinique de la zircone peuvent être identifiées en considérant les raies de diffraction les plus intenses dans la zone $2\theta = 27-32^\circ$. Les raies de diffraction les plus intenses aux valeurs égales $2\theta = 28,1^\circ$ et $31,5^\circ$ correspondent à une structure monoclinique (conforme à la fiche JCPDS 37-1484), la raie la plus intense de la structure quadratique se situe à la valeur d'angle $2\theta = 30,2^\circ$ selon la fiche JCPDS 80-2155.

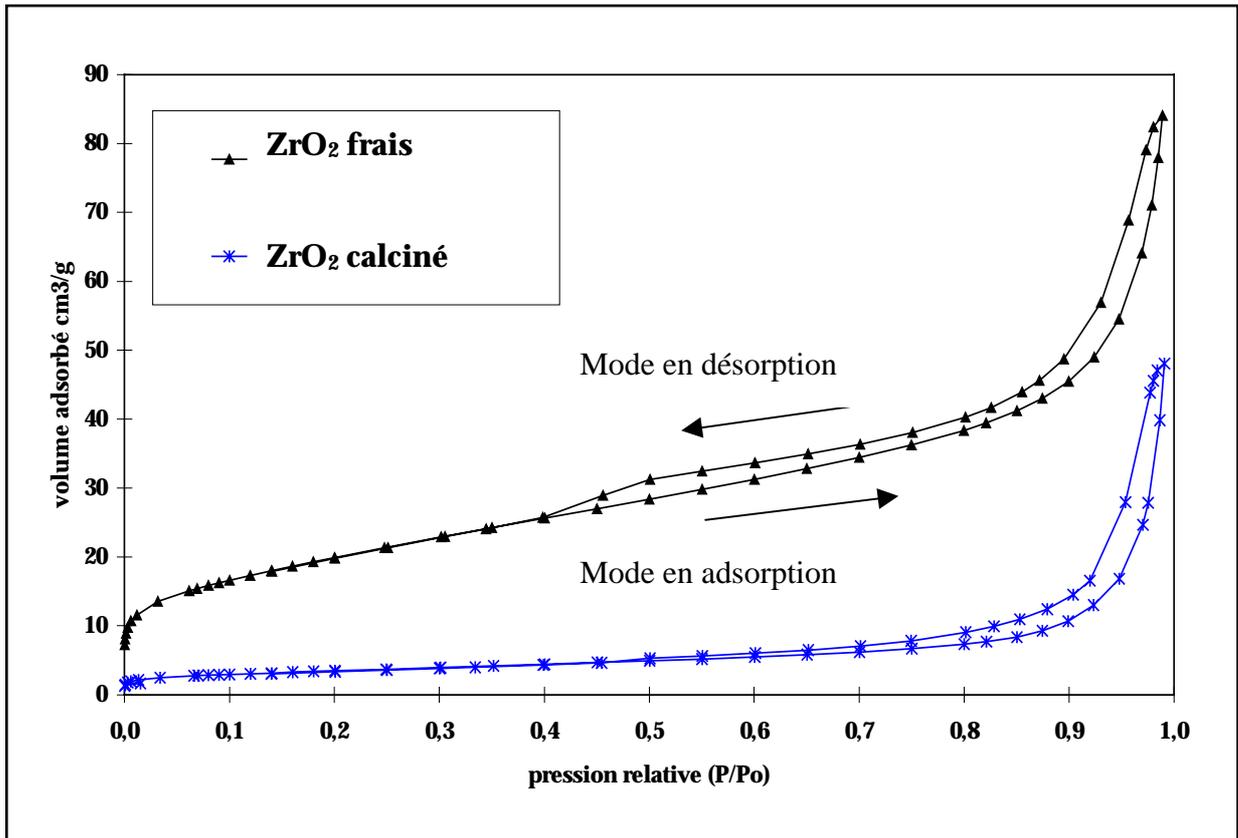
Figure III-8: Diffractogrammes d'un échantillon de zircone frais et calciné (850°C pendant 6 heures).



1-2. Caractérisation de la texture de l'échantillon de référence.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ sont représentées dans la figure III-9, pour l'échantillon de ZrO₂ frais et calciné à 850°C pendant 6 heures.

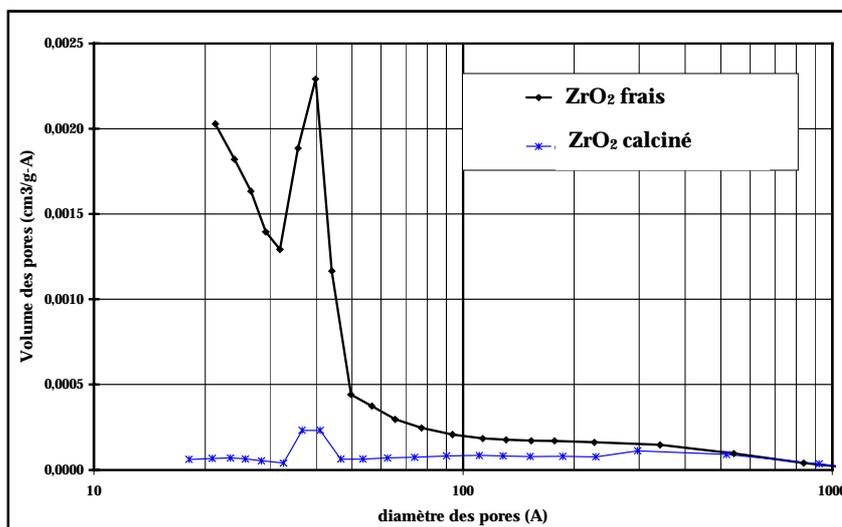
Figure III-9: Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur des échantillons de zircone calciné et frais.



On observe un phénomène d'hystérésis (figure III-9) lors des étapes d'adsorption et de désorption d'azote dû au phénomène de condensation capillaire de l'azote qui intervient à des pressions variables selon la taille des pores [31]. La forme de l'isotherme peut être reliée à la porosité du solide. D'après la classification BDDT nous aurions une isotherme de type IV, caractéristique d'un solide possédant essentiellement des mésopores et la forme de la courbe d'hystérésis (type A) est caractéristique de pores cylindriques.

Le diagramme de répartition de la taille des pores, calculée par la méthode BJH de la figure III-10, montre la présence à la fois de micropores (diamètre inférieur à 25 Å) et surtout de mésopores (diamètre compris entre 25 et 500 Å).

Figure III-10: Répartition des diamètres des pores pour l'échantillon de zircone frais et calciné.



Les caractéristiques de la texture de l'échantillon de référence sont résumées dans le tableau III-2 ainsi que la taille des cristallites déterminée à partir du diffractogramme (figure III-8).

Tableau III-2. Caractéristiques de la texture de ZrO₂.

	aire spécifique m ² /g	volume poreux cm ³ /g	phase cristalline
échantillon frais	69	0,099	Monoclinique + quadratique
échantillon calciné	12	0,038	monoclinique

2. Caractérisation de l'échantillon après calcination

2-1. Caractérisation de la structure

Les phases monoclinique et quadratique de la zircone sont présentes dans le solide non calciné. La structure du solide évolue après calcination. Les raies de diffraction caractéristiques de la phase quadratique ont disparu du

diffractogramme de la poudre calcinée à 850°C. Seule subsiste la phase monoclinique. La phase quadratique disparaît sous l'effet du traitement. Les raies de diffraction de la phase monoclinique après calcination sont plus intenses et plus fines, ce qui indique probablement une augmentation de la taille des cristallites.

2-2. Caractérisation de la texture.

On constate que le phénomène d'hystérésis est retardé sur l'échantillon calciné, ce qui témoigne vraisemblablement d'une croissance de la taille des pores. Ceci apparaît plus distinctement sur le diagramme de répartition de la taille des pores (figure III-10) où on constate que la calcination modifie fortement la texture du solide. Une perte du volume poreux de 62% est enregistrée par rapport à l'échantillon frais, ce qui se traduit au niveau de la porosité par la disparition quasi totale des micropores ($\phi < 25 \text{ \AA}$) et une forte diminution du nombre de mésopores ($25 \text{ \AA} < \phi < 500 \text{ \AA}$).

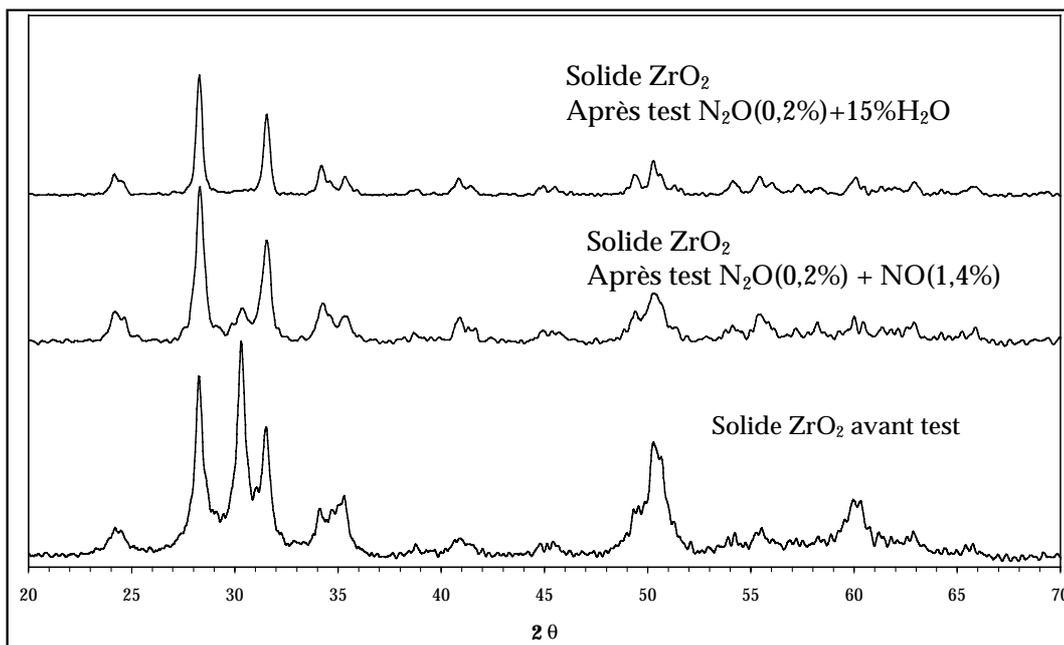
Les caractéristiques de la texture de cet échantillon calciné sont rassemblées dans le tableau III-2 pour comparaison avec le solide frais.

En conclusion une calcination à 850°C induit des modifications de la structure et de la texture, on forme un solide plus ordonné présentant une porosité et une aire spécifique faibles avec des tailles de cristallites plus grandes ; ce sont les signes d'un frittage.

3. Caractérisation des échantillons après tests catalytiques

3-1. Caractérisation de la structure par DRX.

Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons après certains tests catalytiques sont reportés sur la figure III-11.

Figure III-11 : Diffractogrammes de ZrO_2 avant et après tests catalytiques.

* Caractérisation après un cycle.

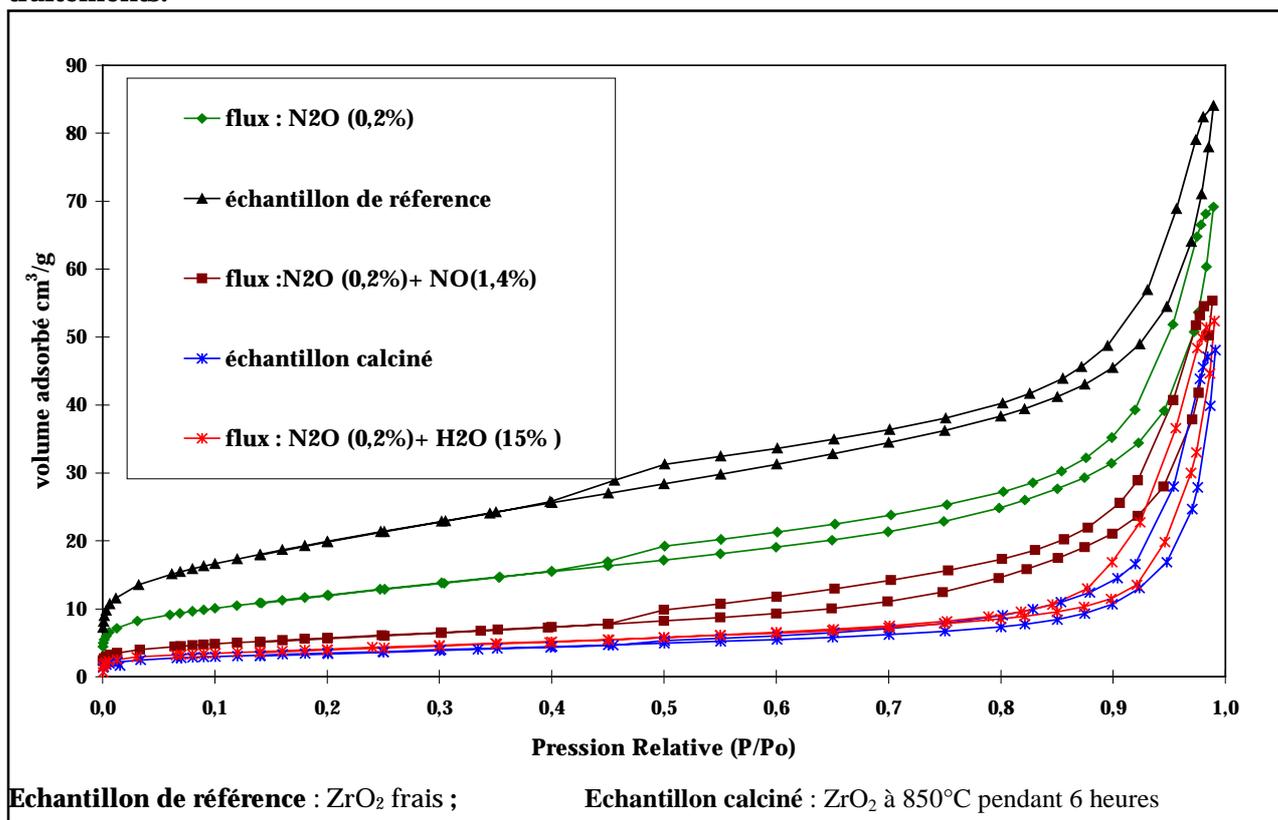
Après test catalytique en décomposition de N_2O en présence de NO , on observe une diminution de l'intensité des raies caractéristiques de la phase quadratique. Cependant cette phase est encore présente en proportion notable.

Après test en atmosphère humide (15% H_2O), la phase quadratique n'est plus détectable, la raie de diffraction $2\theta = 30,2^\circ$ a disparu, ce qui semble montrer que la présence d'eau favorise la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique.

3-2. Caractérisation de la texture.

La texture de ZrO_2 évolue lors des tests catalytiques comme le montrent les isothermes d'adsorption représentées dans la figure III-12 ainsi que les valeurs des différents paramètres dans le tableau III-3.

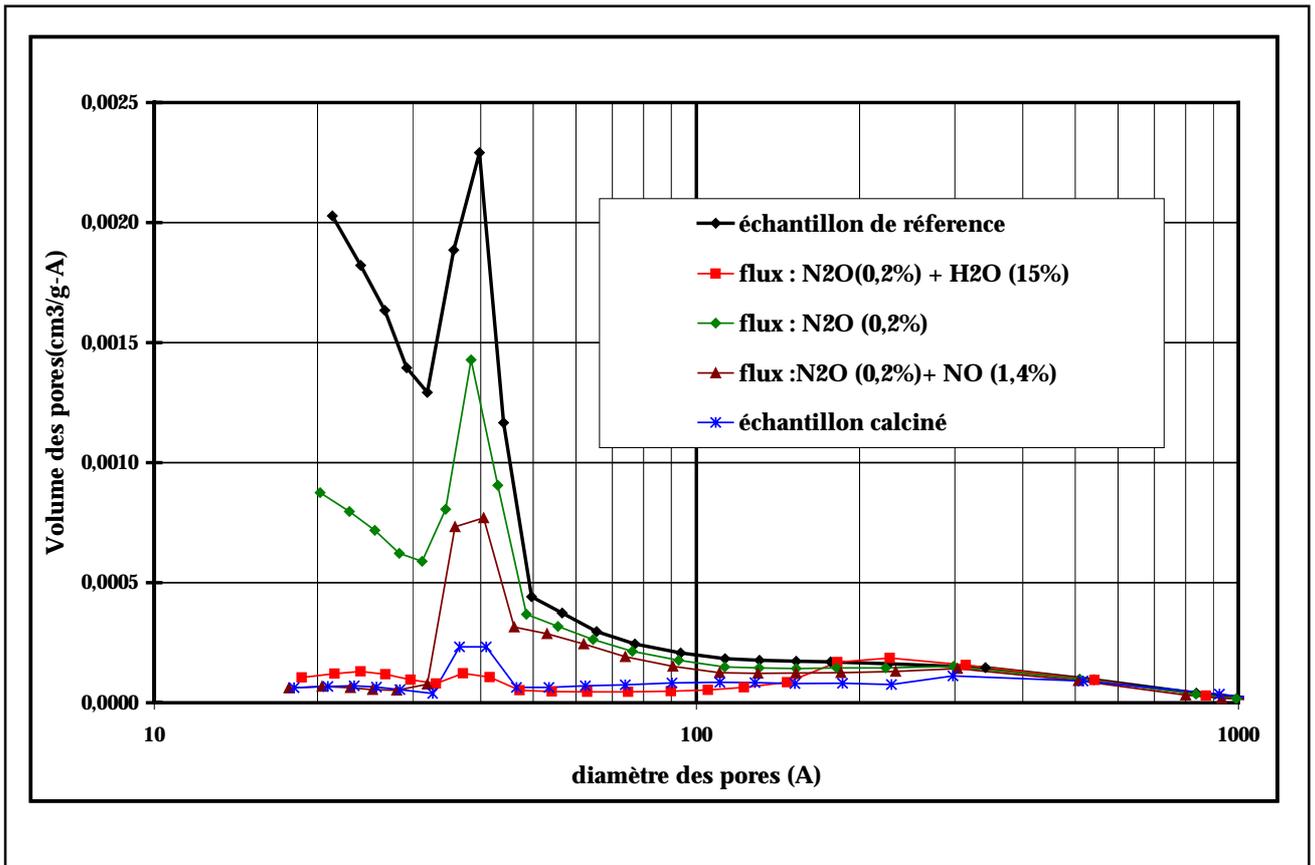
Figure III-12 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de ZrO₂ après différents traitements.



L'allure générale de l'isotherme se conserve après les tests catalytiques, par contre, la quantité d'azote adsorbé, et donc l'aire spécifique, diminuent après test. L'importance de cet effet varie avec la composition du mélange réactionnel. Par ordre croissant de la diminution d'aire spécifique on obtient la séquence suivante (0,2%)N₂O < (0,2%)N₂O + (1,4%)NO < (0,2%)N₂O + (15%) H₂O. Corrélativement à la diminution d'aire spécifique on observe une augmentation de la taille moyenne des pores.

Tableau III-3 : Texture de ZrO₂ après différent traitement.

Composition du mélange réactionnel	Aire spécifique m ² /g	Volume poreux cm ³ /g	Taille moyenne des pores Å
Echantillon frais	69	0,099	72
Echantillon calciné	12	0,038	208
Test N ₂ O (0,2%)	43	0,078	93
Test N ₂ O+NO (1,4%)	17	0,06	162
Test N ₂ O +(15%)H ₂ O	15	0,046	207

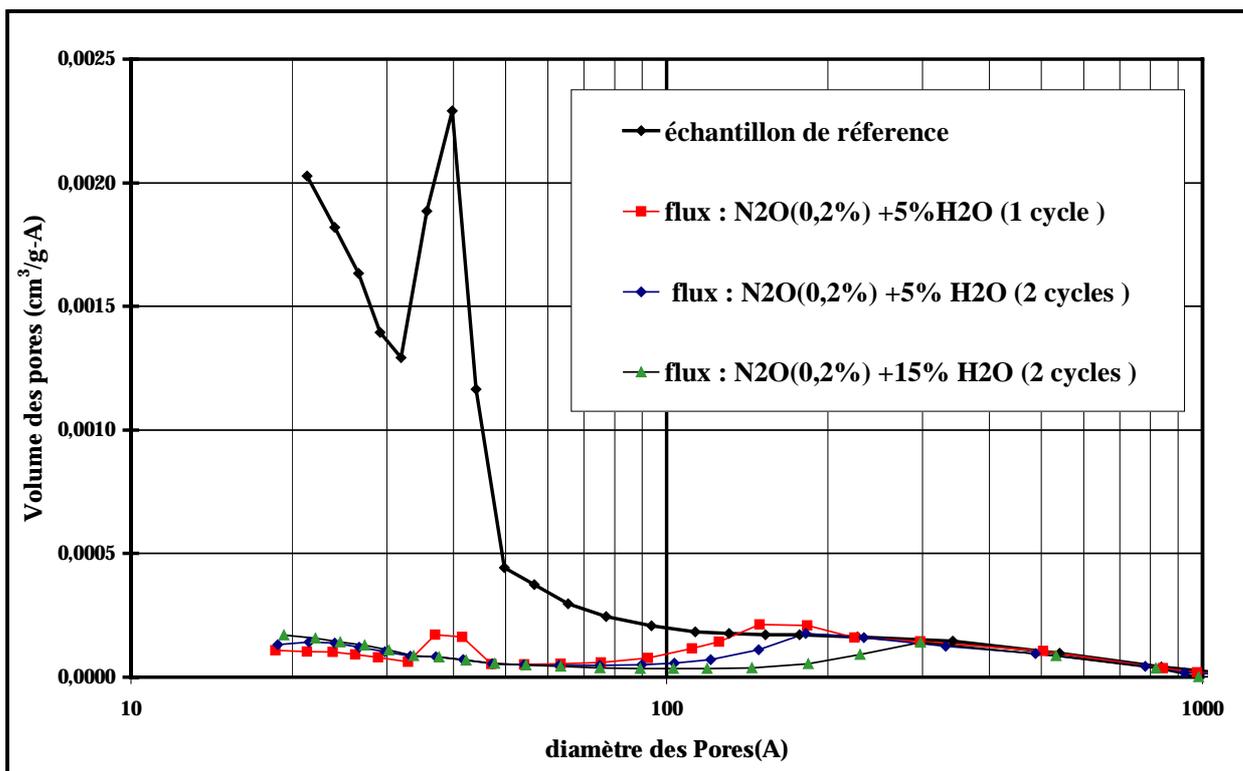
Figure III-13 : Répartition des diamètres des pores de ZrO_2 après différents traitements.

Plus précisément, les courbes de répartition des pores (figure III-13) montrent que ce sont d'abord les micropores qui disparaissent, puis les pores de plus grands diamètres (mésopores et/ou macropores).

D'une façon générale, on peut remarquer que la zircone de référence est essentiellement mésoporeuse avec un peu de micropores et macropores. Après les tests catalytiques restent surtout les mésopores, mais en quantité variable selon la composition du mélange réactionnel, le solide testé en présence de 15% d'eau étant le plus sensible. L'échantillon calciné (6 heures à $850^\circ C$) possède une répartition de tailles de pores intermédiaire entre celles de ZrO_2 après les tests réalisés avec ou sans eau. Néanmoins, son aire spécifique et son volume poreux sont les plus faibles parmi les échantillons.

Lors d'un second test catalytique la texture du catalyseur continue de se dégrader (figure III-14 et tableau III-4), les mésopores ayant presque complètement disparus après ce second test, tandis que l'aire spécifique a encore diminué.

Figure III-14 : Répartition des diamètres des pores après différents cycles catalytiques.



Echantillon de référence : ZrO₂ frais

Tableau III-4 : Paramètres de la texture après les différents cycles.

Composition du mélange réactionnel	Aire spécifique m ² /g	Volume poreux cm ³ /g	Taille moyenne des pores Å
Echantillon frais	69	0,099	170-180
Test N ₂ O +5%H ₂ O après 1 cycle	16	0,053	197
Test N ₂ O +5%H ₂ O après 2 cycles	14	0,044	197
Test N ₂ O +15%H ₂ O après 1 cycle	15	0,046	207
Test N ₂ O +15%H ₂ O après 2 cycles	12	0,038	207

V. Discussion

La faible diminution de la conversion de N₂O qui résulte de l'addition d'oxygène ou de monoxyde d'azote au mélange réactionnel est probablement le résultat d'une compétition d'adsorption entre N₂O d'une part, O₂ ou NO, d'autre part. L'adsorption de ces deux derniers composants n'est pas particulièrement forte par rapport à celle de N₂O.

Au contraire un fort effet inhibiteur de l'eau a été mis en évidence cet effet étant fortement influencé par la teneur en eau. L'étude de la texture des solides après test catalytique en présence de 5% et de 15% d'eau ne met pas en évidence de grandes différences dans les caractéristiques de ces solides (tableau III-4). Il semblerait que cet effet soit en majorité lié à une compétition d'adsorption entre N₂O et H₂O sur la surface de la zirconite, très fortement en faveur de l'eau et donc à un faible taux de recouvrement de la surface par N₂O plutôt qu'à une évolution des propriétés du catalyseur en présence d'eau.

Cependant, on a mis en évidence que les propriétés de la zirconite évoluent au cours des traitements thermiques (calcination dans le mélange 0,2% O₂/He pendant 6 heures à 850°C) ou tests catalytiques en programmation de température de la température ambiante jusqu'à 850°C sous différentes atmosphères réactionnelles. Ces traitements thermiques dégradent notablement la texture des échantillons de zirconite et par conséquent leurs performances catalytiques. Ils entraînent également un changement de leur structure cristallographique.

Les changements dans les caractéristiques physico-chimiques sont liés essentiellement à deux paramètres : l'augmentation de la température et la présence d'eau. L'augmentation de température (en absence d'eau) entraîne la conversion de la phase quadratique en phase monoclinique (figures III-11 et III-8), la diminution de l'aire spécifique, du volume poreux et l'augmentation de la taille moyenne des pores (tableau III-3). Les micropores disparaissent d'abord puis les mésopores. La présence d'eau augmente la vitesse de ces transformations. Il est

difficile de préciser séparément l'effet de ces différentes modifications dans le solide sur son activité. Néanmoins, la comparaison des conversions de N₂O sur ZrO₂ calciné et non calciné nous apporte quelques éléments de discussion. En effet, le rapport des conversions est toujours, quelle que soit la température de réaction, nettement inférieure au rapport de 5,75 des aires spécifiques initiales des deux échantillons (tableau III-2). Cette vitesse intrinsèque (vitesse par unité de surface), plus grande pour l'échantillon calciné, semble suggérer que la phase monoclinique serait plus efficace que la phase quadratique. L'amélioration de l'activité intrinsèque de l'échantillon non calciné au cours de la montée en température pourrait s'expliquer par une transformation de la phase quadratique en phase monoclinique lors du test. Ces observations sont en bon accord avec les travaux de Maruya et al. [32]. Ces auteurs aboutissent à la conclusion que la phase monoclinique de la zircone est plus efficace pour la synthèse de l'isobutène à partir de l'hydrogénation de CO. La désactivation après un premier test catalytique pourrait s'expliquer de la même façon. Il est également possible, si la décomposition de N₂O est une réaction sensible à la structure du catalyseur que des solides ayant une faible aire spécifique aient une activité intrinsèque supérieure à celle du solide de plus grande aire spécifique.

Le volume poreux ou la taille des pores ne semble pas avoir d'influence particulière, ce qui n'est pas surprenant étant donné la petite taille de la molécule de N₂O, son accès dans le réseau poreux ne devant probablement pas être cinétiquement limitant. Il n'est cependant pas exclu que des phénomènes de diffusion intragranulaire à haute température puissent intervenir. Par contre, la taille des pores est susceptible d'avoir une influence sur la stabilité thermique des catalyseurs, les micropores semblent plus vulnérables que les pores de plus grands diamètres. Les zircons ayant des pores de grande taille devraient donc avoir une meilleure stabilité thermique.

Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'activité tout à fait satisfaisante de la zircone en décomposition de N₂O. L'utilisation de ZrO₂ permet une température de début de conversion de N₂O à 450°C. La conversion de N₂O (0,2% dans le mélange devient quasi totale vers 850°C avec une VVH de 12 000 h⁻¹, dans les conditions proches de celles d'une éventuelle utilisation dans une unité de fabrication d'acide nitrique.

Cependant, les traitements à haute température entraînent une dégradation de la texture, une modification de la structure cristallographique et une diminution des performances catalytiques de ce solide. La présence d'eau semble favoriser ces transformations. Signalons néanmoins que la diminution d'activité est relativement modeste puisqu'une calcination de six heures à 850°C n'entraîne qu'une réduction d'un facteur deux au maximum de la conversion de N₂O. La stabilité de la zircone pourrait sans doute être améliorée, par exemple par un choix judicieux de la phase cristallographique et un ajustement de la taille des pores du solide.

Ces premiers résultats semblent encourageants, nous avons décidé de poursuivre ce travail avec des catalyseurs à base de zircone en essayant d'améliorer leur stabilité et éventuellement leur activité par des ajouts de différents oxydes dopants.

Références bibliographiques

- [1] Y. Nakano, T. Lizuka, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* **57** (1979) 1.
- [2] T. Yamaguchi, H. Sasaki, K. Tanabe, *Chem. Lett.* (1973) 1017.
- [3] B.H. Davis, P. Gamesan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **18** (1979) 191.
- [4] Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.* **80** (1983) 307.
- [5] L. Bruce, J. F. Mathews, *App. Catal.* **4** (1992) 353
- [6] L.A. Bruce, G.J. Hope, J.F. Mathews, *App. Cat.* **8** (1983) 349
- [7] W.S. Epling, G.B. Hoflund, *J. Catal.* **182** (1999) 5-12
- [8] Zirconium Compounds in Catalysis Current and future uses (Mel Chemical) by Dr Peter Moles.
- [9] G. Centi, G. Cerato, S. d'Angelo, U. Finandi, E. Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, *Cat. Today* **27** (1996) 265-270.
- [10] J. Lin, H. Y. Chen, L. Chen, K.L. Tan, H.C. Zeng, *Appl. Surf. Sci.* **103** (1996) 307.
- [11] G.H. Chuah, *Cat Today* **49** (1999) 131-139.
- [12] P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin, J.A. Dalmon, *App. Cat.* **19** (1985) 287.
- [13] G.R. Gavalas, C. Phichitkul, G.E. Voecks, *J. Catal.* **88** (1987) 54.
- [14] T.M. Miller, V.M. Grassian, *J. Am. Ceram. Soc.* **117** (1995) 10969-10975.
- [15] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimerez, J.M. Marinas, A. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Catal.* **183** (1999) 240-250.
- [16] P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Cat.* **71** (1991) 363-391.
- [17] W. Stichert, F. Schuth, *J. Catal.* **174** (1998) 242-245.
- [18] P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Cat.* **57** (1990) 127.
- [19] K.S. Mazdiyoshi, A.T. Lynch, J.S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1996) 286.
- [20] G. Stephanic, S. Music, S. Popovic, K. Furic, *Croatia Chemica acta* (1) 223-239 (1996).
- [21] P. Turlier, J.A. Dalmon, G.A. Martin, P. Vergnon, *Appl. Catal.* **29** (1987) 305.
- [22] R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82**(1978) 218.
- [23] W. C. Trogler, *Coordination Chemistry Reviews* **187** (1999) 303-327.
- [24] I.R. Beattie, Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Supplement 2, Part 2, Nitrogen, Longmans, London, 1967, p 189.
- [25] W. M. Graven, *Anal. Chem.* **31** (1959) 1197
- [26] F. Kaufman, J. R. Kelso, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 602.
- [27] EP 0359 286 B1 (1993). (Norsk hydro) E. Fareid.
- [28] G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner, A. Vaccari, *Cat. Tod.* **35** (1997) 113-120.
- [29] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, *Advances in Environmental Research* **4** (2000) 325-338.
- [30] J. Oi, A. Obuchi, G.R. Bamwenda, H. Yagita, S. Kushiya, K. Mizuno, *Appl. Catal. B* **12** (1997) 277.
- [31] A. Lecloux, Mémoires Royales des Sciences de Liège, 6^e série, tome I, fase 4, pp169-209.
- [32] K. Maruya, T. Komiya, M. Yashima, *Studies in Surface and Catalysis* **130** 3693-3698 (2000).

Chapitre IV

Oxydes mixtes $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Chapitre IV

Oxydes mixtes $ZrO_2-Al_2O_3$

Introduction

Malgré l'intérêt de la zircone dans la décomposition de N_2O , elle comporte certains inconvénients évoqués au chapitre précédent relatifs à leur stabilité. Le développement de l'activité de ces catalyseurs est un aspect également important qui implique une augmentation de la surface spécifique. Les catalyseurs à base de zircone subissent à haute température, particulièrement en présence de vapeur d'eau, de profondes modifications au niveau de leurs propriétés structurales et texturales. Plusieurs causes peuvent expliquer de telles modifications, par exemple les réactions de frittage activées à haute température ou des transformations de phases (transformation de la phase quadratique en phase monoclinique).

Il existe des solutions pour augmenter la surface de la phase active. Classiquement, il s'agit de disperser celle-ci sur un support inerte, généralement l'alumine γ , par imprégnation du support. Selon la méthode employée et la teneur en métal, la formation d'un dépôt bi ou tridimensionnel peut être favorisée. Aux faibles teneurs, les précurseurs obtenus peuvent conduire après calcination à des catalyseurs supportés bien dispersés où le cation métallique est en interaction avec l'alumine. Par contre pour des teneurs en métal élevées, la formation d'agrégats est généralement favorisée. La nature de l'interaction entre le métal et le support pourrait orienter différemment l'activité catalytique de la zircone en interaction avec le support plus particulièrement si la réaction est sensible à la structure. Au regard de ces considérations, on peut également penser que la stabilité des catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 dépendrait également de la nature de l'interaction.

Nous examinerons dans ce chapitre l'influence du mode d'introduction du zirconium sur l'alumine γ et la teneur en Zr sur les performances catalytiques.

Outre la méthode conventionnelle d'imprégnation, nous étudierons le dépôt de ZrO_2 par greffage. Deux autres méthodes ont été mises en œuvre : par coprécipitation et par sol-gel. L'avantage de cette dernière est d'obtenir une composition de Zr homogène et de grandes aires spécifiques.

Nous tenterons d'établir des relations entre les propriétés physico-chimiques, résultant de leur méthode de préparation et leurs performances catalytiques.

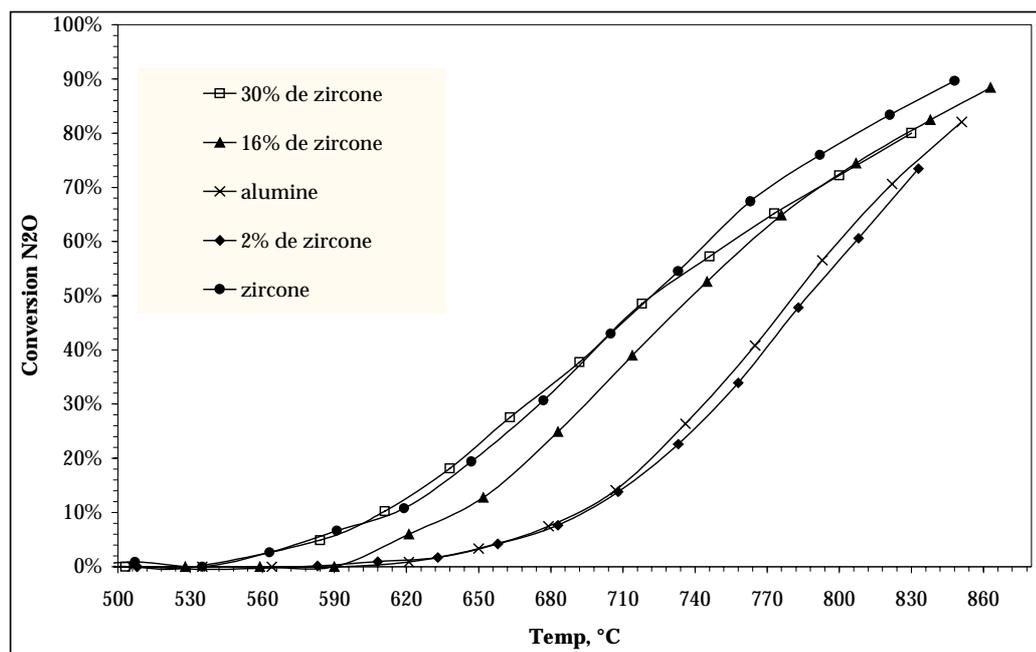
I. Influence de la teneur en ZrO_2 sur l'activité catalytique des solides ZrO_2/Al_2O_3

Nous avons cherché à évaluer l'influence de la teneur en zirconium contenu dans l'oxyde mixte sur son activité catalytique en conversion de N_2O .

Une série de trois catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 a été préparée par imprégnation d'une alumine γ ($110 \text{ m}^2/\text{g}$) par une solution de carbonate d'ammonium zirconyle (Bacote 20). Les teneurs massiques en ZrO_2 sont 2%, 16% et 30%. Les catalyseurs ont été calcinés à 500°C .

Les courbes de conversion de N_2O , obtenues en fonction de la température sur les catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 préparés par imprégnation contenant 2%, 16% et 30% de zircone en masse, sont reportées sur la figure IV-1. Elles sont comparées aux courbes obtenues sur une alumine de surface spécifique égale à $330 \text{ m}^2/\text{g}$ et sur le catalyseur de référence ZrO_2 . Les tests sont réalisés avec un mélange réactionnel composé de N_2O (0,2%), NO (1,4%), O_2 (1%), H_2O (15%), un débit de 10 L/h et une masse de catalyseur de $0,3 \text{ g}$.

Figure IV-1 : Tests en programmation en montée de température. Série $ZrO_2-Al_2O_3$ préparée par imprégnation comparée aux oxydes seuls ZrO_2 et Al_2O_3 . D_T 20 L/h (masse de catalyseur $0,3\text{g}$).



L'examen de la figure IV-1 montre que l'alumine est active pour la décomposition de N_2O , son activité intrinsèque à $750^\circ C$ est néanmoins beaucoup plus faible que celle de la zircone (tableau IV-1). On observe pour les catalyseurs supportés (ZrO_2/Al_2O_3) une activité intermédiaire entre celle de l'alumine et de la zircone qui ne montrent pas un effet de synergie dû à l'interaction entre ZrO_2 et le support sur la vitesse de décomposition de N_2O . L'activité intrinsèque semble directement corrélée à la composition en zircone.

Tableau IV-1 : Vitesse intrinsèque.

Catalyseur	Teneur massique en ZrO_2 (%)	Aire spécifique (m^2/g)	Conv. à $750^\circ C$	Activité intrinsèque ($mol\ h^{-1}m^{-2}$)$\times 10^6$
Al_2O_3	0	330	0,34	2,6
ZrO_2/Al_2O_3	2	130	0,32	6,7
ZrO_2/Al_2O_3	16	126	0,54	11,7
ZrO_2/Al_2O_3	30	117	0,58	13,5
ZrO_2	100	69	0,62	24,5

II. Influence du mode de préparation des solides

1. Synthèse des catalyseurs

Le zirconium a été dispersé dans l'alumine par quatre méthodes différentes : imprégnation (IMP), greffage (GRE), sol-gel (SOL) et coprécipitation (COP). La teneur massique en zircone diffère selon le mode de préparation des solides (tableau IV-2).

Tableau IV-2 : teneur massique en ZrO_2 selon le mode de préparation

Préparation par	Teneur massique en ZrO_2 (%)
Imprégnation (IMP)	2
Greffage (GRE)	16
Sol-gel	30
coprécipitation	30

Les catalyseurs ont été calcinés à $500^\circ C$ sous flux d'air pendant 4 heures. Plus d'indications sont données sur les procédures de préparation des catalyseurs dans la partie expérimentale.

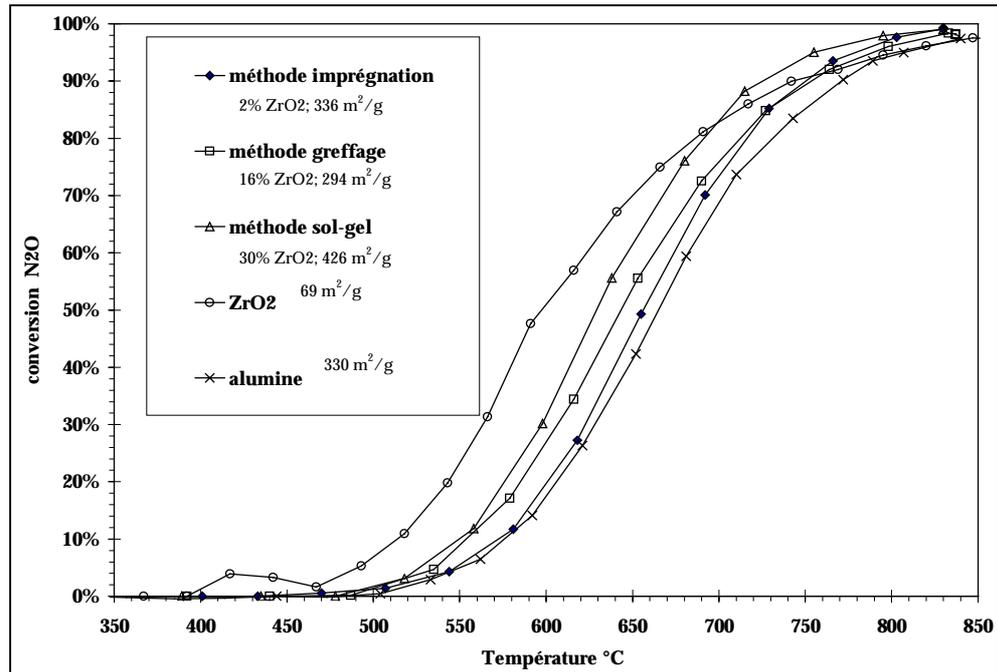
2. Comparaison des courbes de conversion de N_2O en fonction de la température

2-1. En absence d'oxygène et d'eau

On retrouve les mêmes tendances observées au chapitre précédent. Les conversions obtenues sur les catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 préparés par greffage (GRE), coprécipitation (COP) et sol gel (SOL) sont intermédiaires à celles obtenues sur ZrO_2 et Al_2O_3 (figure IV-2).

Figure IV-2: Comparaison des tests catalytiques sur zircon, alumine et les oxydes mixtes préparés par sol gel, greffage et imprégnation;

Mélange réactionnel :N₂O (0,2%)+NO (1,4%). Débit 10 L/h, masse de catalyseur 0,3 g.



La comparaison des températures de demi-conversion (tableau IV-3) obtenues à partir des courbes en programmation en montée de température, permet d'établir la séquence suivante par ordre d'activité croissant :

Al₂O₃ < 2% ZrO₂/Al₂O₃ (IMP) < 16% ZrO₂/Al₂O₃ (GRE) < 30% ZrO₂/Al₂O₃ (SOL) < ZrO₂

Le classement des catalyseurs suit la teneur en zircon de chaque échantillon.

Tableau IV-3: Comparaison des températures de demi-conversion.

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² /g)	Température de 1/2 conv. T ₅₀ (°C)		
		Mélange réactionnel du test		
		N ₂ O+NO	N ₂ O+NO+H ₂ O	N ₂ O+NO+H ₂ O+O ₂
γ-Al ₂ O ₃	330	660	..	785 ΔT: +125
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (IMP)	336	657	750 ΔT: +93	761 ΔT: +104
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (GRE)	294	644	735 ΔT: +91	735 ΔT: +91
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (SOL)	426	628	720 ΔT: +92	734 ΔT: +106
ZrO ₂	69	600	690 ΔT: +90	722 ΔT: +122

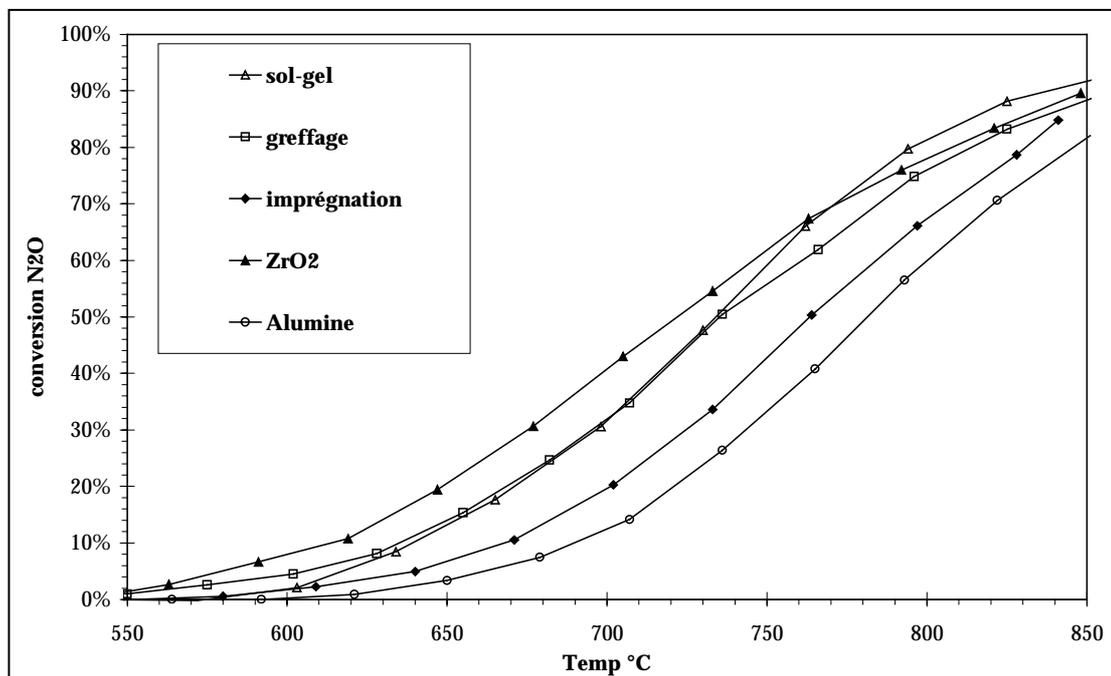
Les valeurs intermédiaires des températures de demi-conversion obtenues pour les catalyseurs ZrO₂/Al₂O₃ confirment l'absence d'effet de synergie, évoqué précédemment, sur l'activité en décomposition de N₂O. Notons que l'échantillon

le plus actif est celui pour lequel la valeur de l'aire spécifique et de la teneur en ZrO_2 est la plus grande. Le comportement du catalyseur ZrO_2 à partir de $700^\circ C$ est singulier, celui-ci devenant moins actif que ZrO_2/Al_2O_3 (GRE). Au-delà de $800^\circ C$, l'activité de ZrO_2 est inférieure à celle de ZrO_2/Al_2O_3 (SOL) et ZrO_2/Al_2O_3 (IMP).

2-2. En présence de NO, O₂ et H₂O

L'étude de la décomposition de N_2O , en présence de 1% d'oxygène et 15 % H_2O , a été menée dans les mêmes conditions que précédemment. L'examen des courbes de conversion en fonction de la température sur la figure IV-3 montre que le classement d'activité établi précédemment en absence d'eau, reste inchangé.

Figure IV-3: Montée de température ; mélange réactionnel complet. Débit 10 L/h masse de catalyseur 0,3 g.



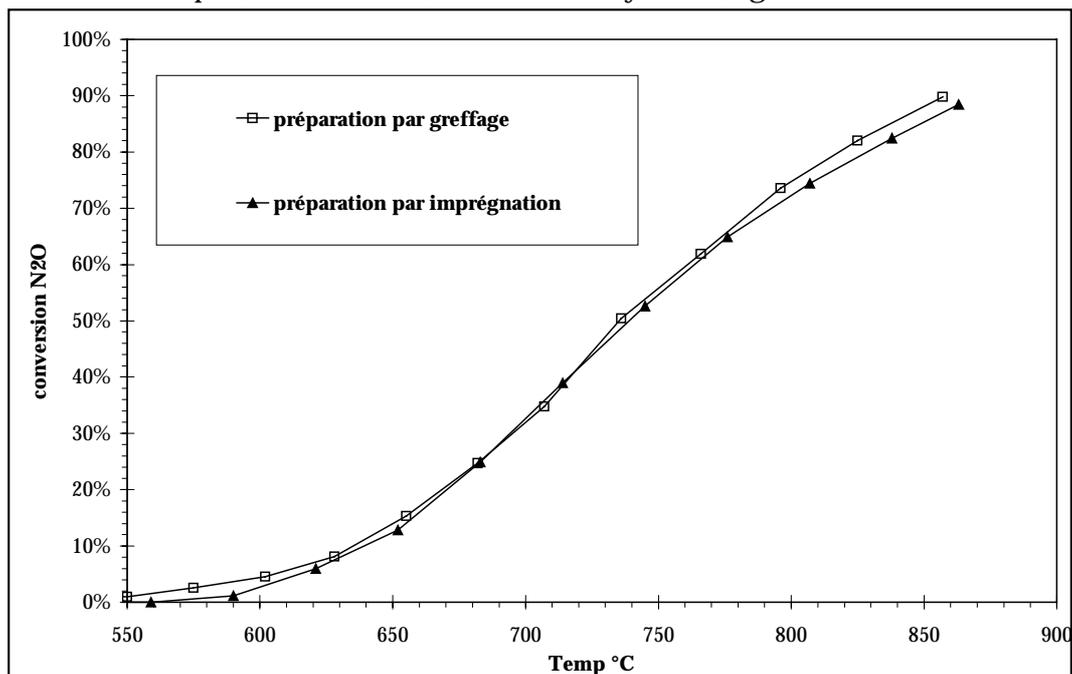
En revanche les valeurs de températures de demi-conversion, reportées dans le tableau IV-3, sont déplacées vers de plus hautes températures, confirmant l'effet néfaste de l'eau remarqué précédemment sur ZrO_2 . Les écarts entre les températures de demi conversion, enregistrés avec et sans présence de H_2O et O_2 ,

sont accentués sur ZrO_2 et Al_2O_3 suggérant que l'effet inhibiteur de l'eau sur la vitesse de décomposition serait moins intense dans le cas des catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 . Par ailleurs on constate que l'inversion des courbes de conversion de ZrO_2 et ZrO_2/Al_2O_3 (SOL) observées précédemment à $700^\circ C$, en absence d'eau et d' O_2 , intervient à plus haute température vers $770^\circ C$ en présence de 15% d'eau.

2-3. Influence de la méthode de préparation

Les courbes de conversion de N_2O à différentes températures, obtenues sur des catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 contenant la même quantité de ZrO_2 mais préparés selon différents protocoles, sont comparées dans les figures IV-4 à IV-6.

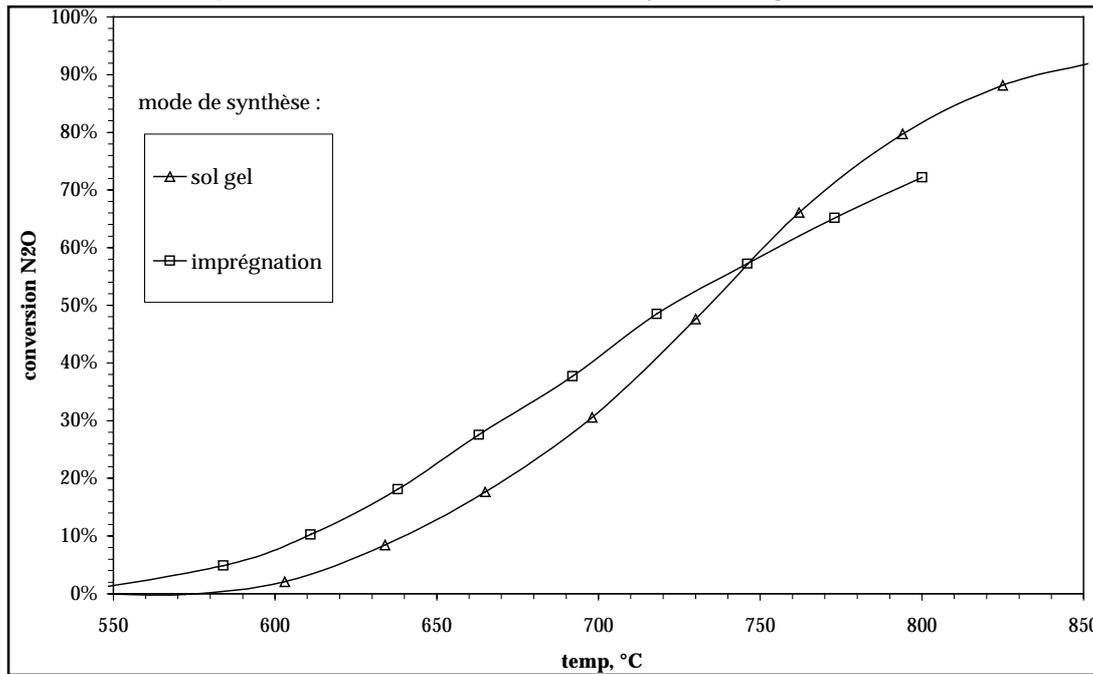
Figure IV-4 : Comparaison des tests catalytiques. Catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 avec la même teneur massique (16%) en ZrO_2 mais préparés par imprégnation et greffage. Mélange réactionnel complet, débit 10 L/h, masse de catalyseur 0,3 g.



Dans le cas de la teneur en ZrO_2 égale à 16%, les courbes de conversion obtenues sur les solides préparés par imprégnation et greffage, présentant des aires spécifiques respectivement égales à $126\text{ m}^2/\text{g}$ et $294\text{ m}^2/\text{g}$, se superposent. La méthode de préparation par greffage ne permet pas d'obtenir un gain de conversion en dépit d'une aire spécifique plus importante.

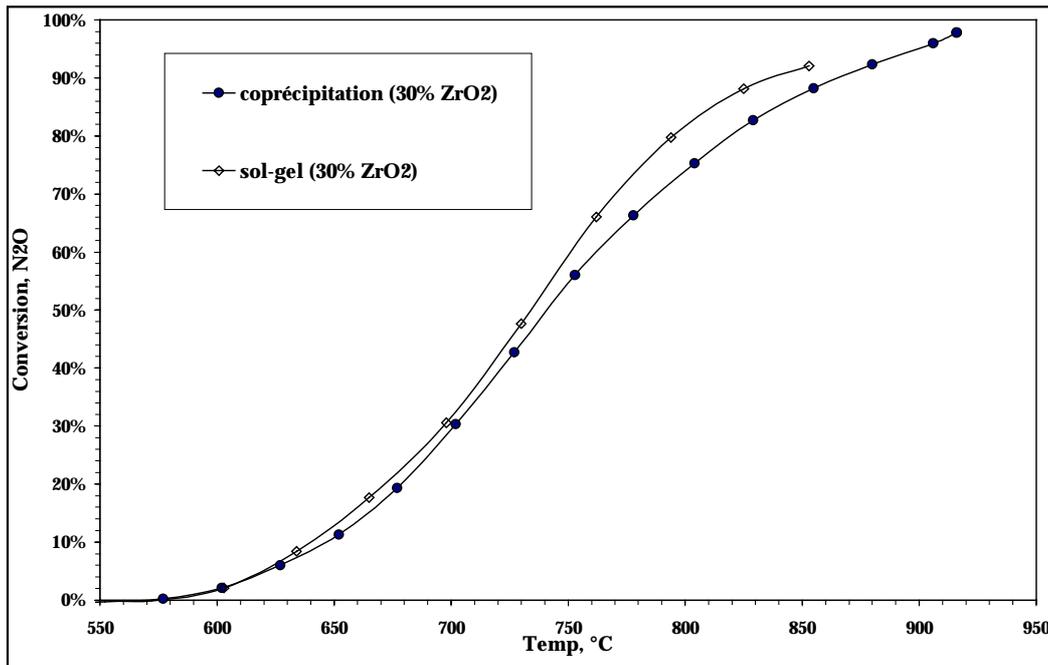
Les catalyseurs, contenant 30% de ZrO_2 préparés par sol gel et imprégnation, se comportent différemment. Le catalyseur imprégné convertit plus de N_2O à basse température en dépit d'une surface spécifique plus faible que celle du catalyseur préparé par voie sol gel. Au-delà de $750^\circ C$, la tendance inverse est observée.

Figure IV-5: Comparaison des tests catalytiques. Catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 avec la même teneur massique (30%) en ZrO_2 mais préparés par imprégnation et sol-gel. Mélange réactionnel complet, débit 10 L/h, masse de catalyseur 0,3 g.



La comparaison des courbes de conversion de N_2O , présent dans un flux réactionnel complet, pour les solides préparés par coprécipitation et sol-gel, montre un gain d'activité pour le solide préparé par sol-gel au-delà de $750^\circ C$ (figure IV-6).

Figure IV-6 : Comparaison des tests catalytiques. Catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 avec la même teneur massique (30%) en ZrO_2 mais préparés par sol gel et coprécipitation. Mélange réactionnel complet, débit 10 L/h, masse de catalyseur 0,3 g.



3. Test de stabilité à température constante 746°C

Les oxydes mixtes ZrO_2/Al_2O_3 préparés par imprégnation (2% IMP), greffage (GRE 16%), sol gel (SOL 30%) ainsi que les oxydes seuls, Al_2O_3 et ZrO_2 , ont été vieillis en laboratoire afin de suivre la stabilité catalytique de la conversion de N_2O des échantillons testés. Après l'étude de la réaction en montée de température jusqu'à 850-900°C, la température de réaction est abaissée à 746°C puis maintenue sur une durée allant de 30 à 50 heures. Les courbes de conversion en fonction du temps sont représentées sur la figure IV-7, on observe globalement les mêmes tendances que précédemment en ce qui concerne la séquence d'activité.

On constate une diminution continue de la conversion en fonction du temps pour l'ensemble des catalyseurs à l'exception de l'alumine qui conserve une conversion stable dans l'intervalle de temps étudié. Par contre la zircone, initialement la plus active, subit une désactivation significative (tableau IV-4).

Figure IV-7 : Test de stabilité, Température du test 746°C, flux réactionnel complet, débit 10 L/h, masse de catalyseur 0,3 g.

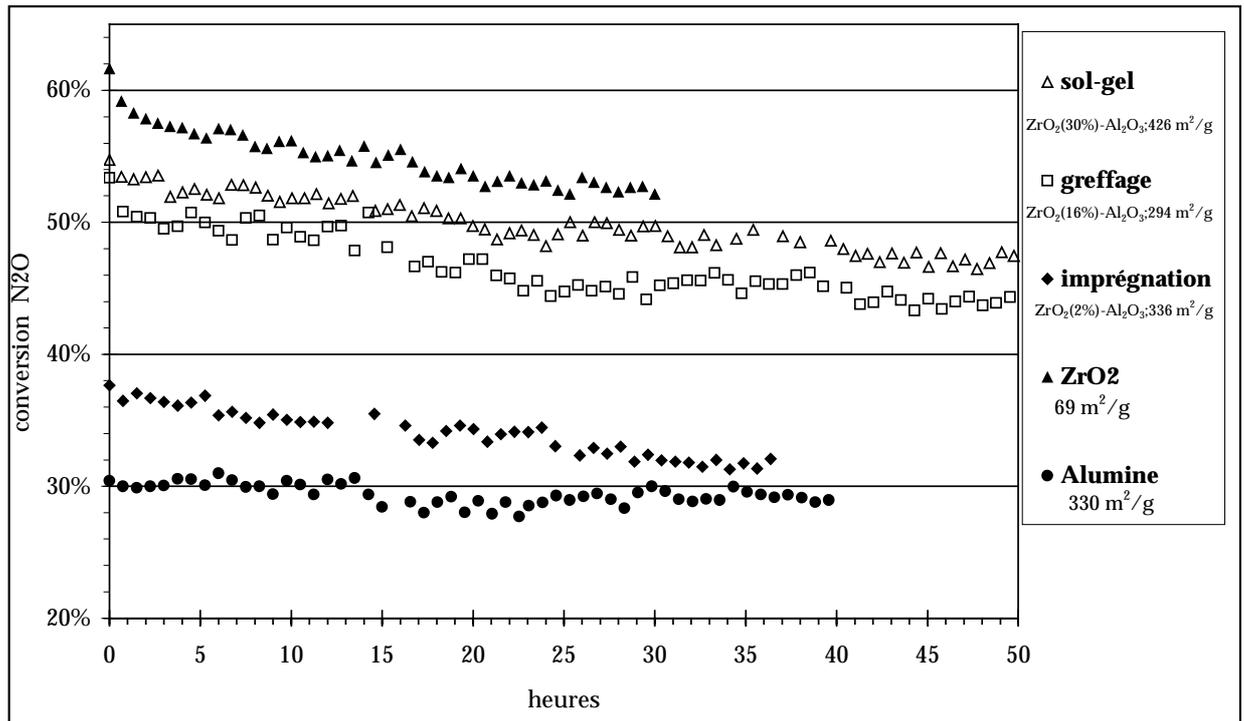


Tableau IV-4 : Désactivation observée au cours du test de stabilité à température constante (746°C).

Catalyseur	Conv. % à T=746°C		Perte d'activité %
	T=0	t= 30 h	
ZrO ₂	61,5	52	15,5
(30%)ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (SOL)	54,5	49,5	9,2
(16%)ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (GRE)	53,2	44,5	16,3
(2%)ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (IMP)	37	31,5	15,5
Al ₂ O ₃	30	29,5	1,7

Cependant il est difficile de dégager des tendances claires quant à l'influence du mode d'insertion du zirconium sur la stabilité du catalyseur. Les pertes d'activité enregistrées sur les catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 pourraient résulter de modifications physico-chimiques subies par la phase ZrO_2 dispersée sur l'alumine. Notons néanmoins que les catalyseurs préparés par voie sol-gel subit une désactivation initiale moins conséquente que les autres catalyseurs.

III. Evolution des propriétés physico-chimiques des catalyseurs après réaction

1. Détermination de la structure par DRX

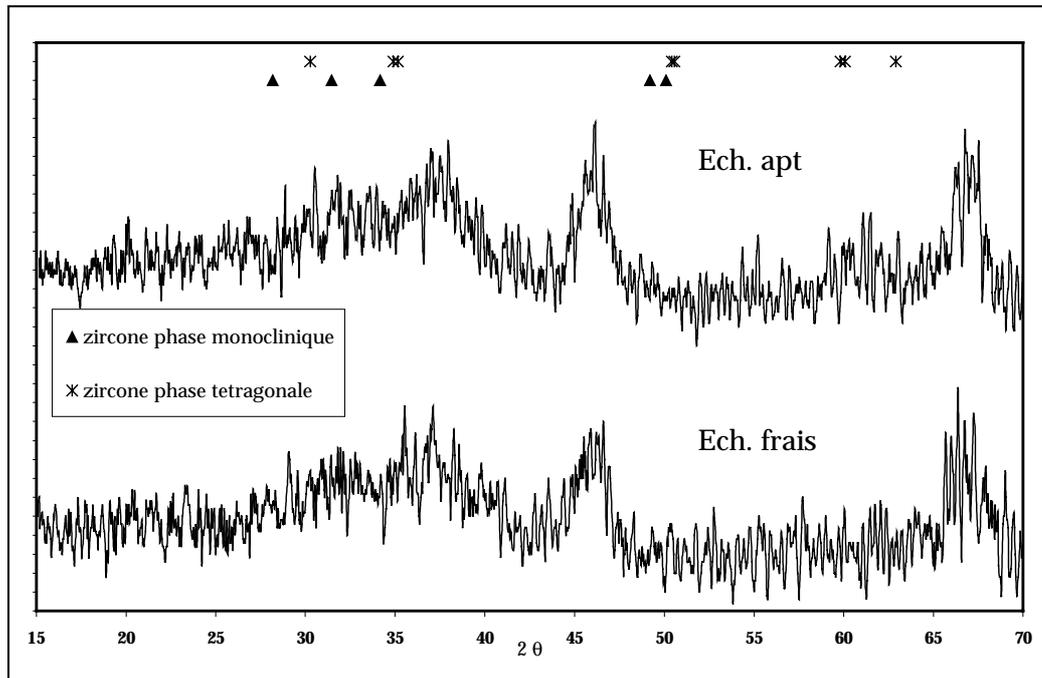
L'étude par DRX a été menée sur l'ensemble des catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 étudiés, initialement calcinés à 500°C, puis vieillis à 746°C dans le cas des catalyseurs préparés par sol gel, imprégnation et greffage ou après les tests en programmation en montée de température jusqu'à 850°C dans le cas de la série de catalyseurs imprégnés sur $\gamma-Al_2O_3$ et ZrO_2/Al_2O_3 (COP).

La structure initialement observée sur tous les échantillons est de type amorphe avec des élargissements importants pour les raies les plus intenses caractéristiques de l'alumine γ aux valeurs d'angle $2\theta = 46^\circ$ et 67° . Les raies de diffraction les plus intenses relatives à la zirconite monoclinique ($2\theta = 28,1^\circ$ et $31,5^\circ$) et quadratique ($2\theta = 30,2^\circ$) ne sont pas discernables à l'exception du catalyseur préparé par greffage où apparaît une raie à $2\theta = 30,2^\circ$, caractéristique de la zirconite quadratique. Dans le cas de la série des catalyseurs imprégnés de zirconite, les raies de diffraction sont larges et de faible intensité. Dans ces conditions il est difficile de faire des attributions précises. Le signal résulte probablement de la contribution de l'alumine γ amorphe et de celles de la zirconite, quadratique et monoclinique, mal cristallisées.

Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons après réaction présentent un affinement des raies indiquant une cristallisation de la zirconite quadratique. Par contre le solide imprégné à 2% conserve sa structure amorphe.

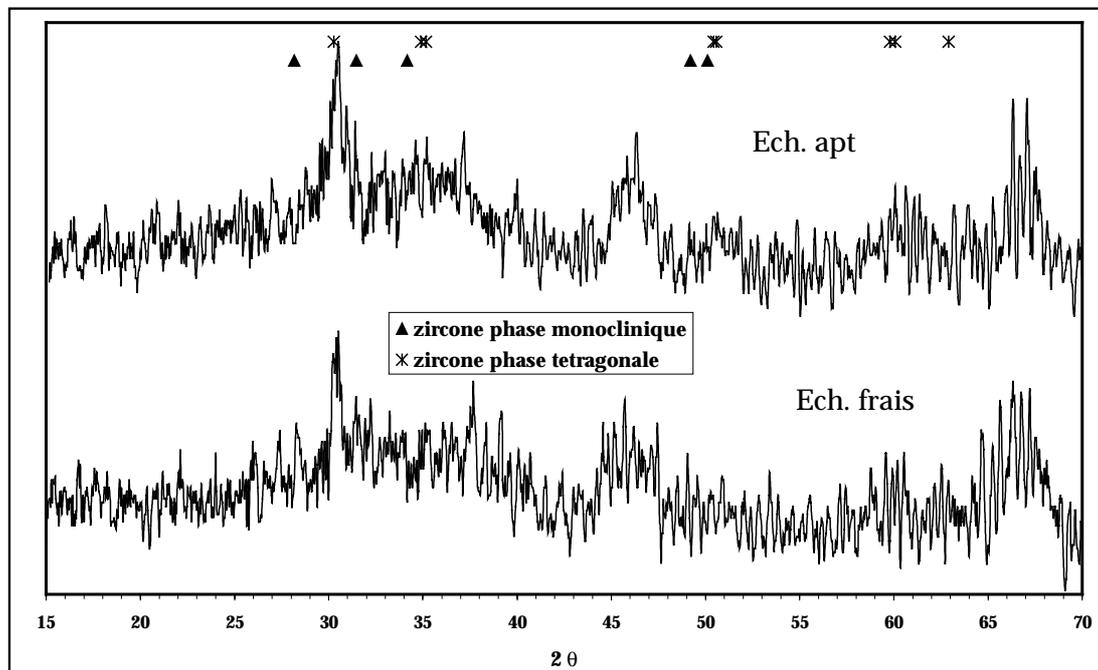
L'ensemble de ces observations montre des évolutions moins importantes que dans le cas du solide de référence ZrO_2 où on observe une structure bien cristallisée et la disparition de la phase quadratique au profit de la phase monoclinique après réaction (figure IV-8 à 12).

Figure IV-8 : Diffractogrammes $ZrO_2-Al_2O_3$ préparé par imprégnation (2% en masse de zircon).



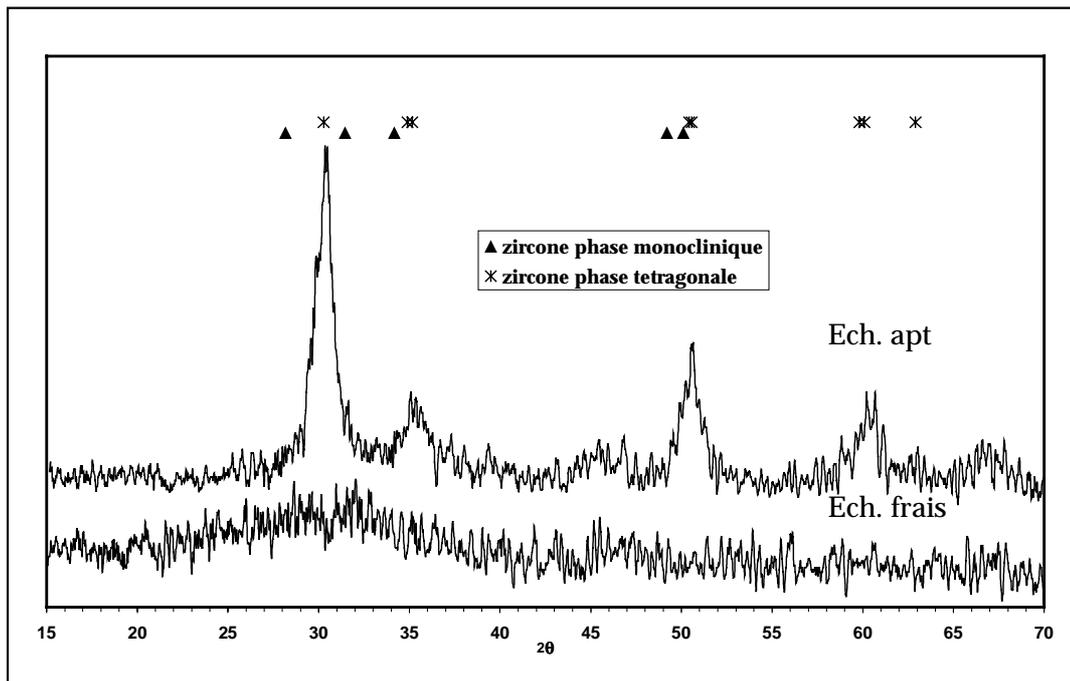
apt* : type de test catalytique : test en montée de température sous flux réactionnel complet suivi du test de stabilité à 746°C.

Figure IV- 9: Diffractogrammes $ZrO_2-Al_2O_3$ préparé par greffage (16% en masse de zircon).



Apt* : type de test catalytique : test en montée de température sous flux réactionnel complet suivi du test de stabilité à 746°C.

Figure IV-10 : Diffractogrammes $ZrO_2-Al_2O_3$ préparé par sol-gel (30% en masse de zircane).



Apt * : type de test catalytique : test en montée de température sous flux réactionnel complet suivi du test de stabilité à 746°C.

Figure IV-11 : Diffractogrammes, $ZrO_2-Al_2O_3$ préparé par coprécipitation.

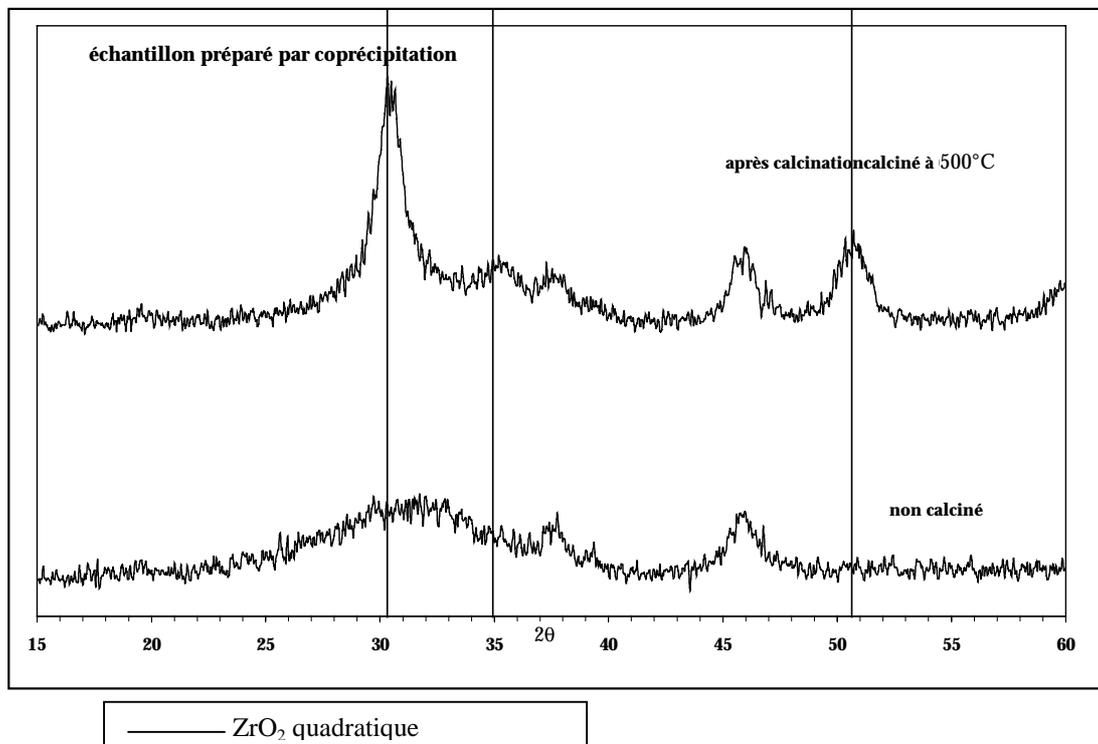


Figure IV-1 : Diffractogrammes des oxydes mixtes $ZrO_2-Al_2O_3$ préparés par imprégnation après calcination à 500°C.

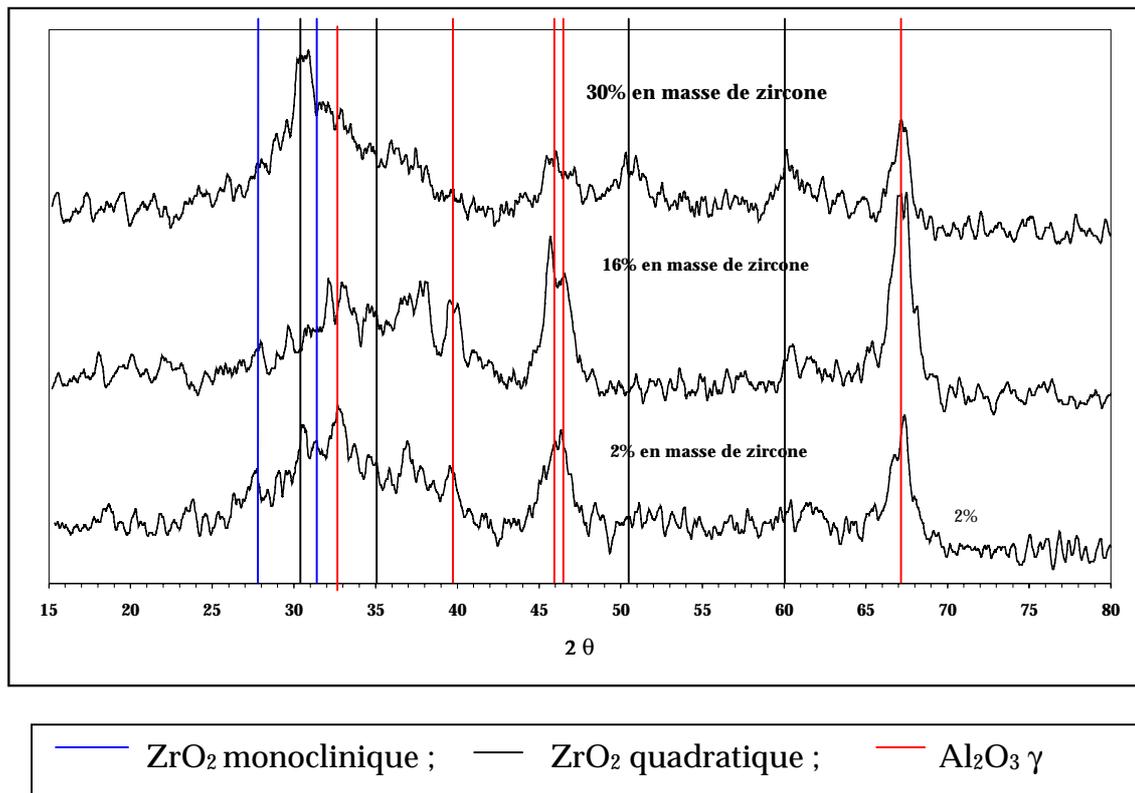
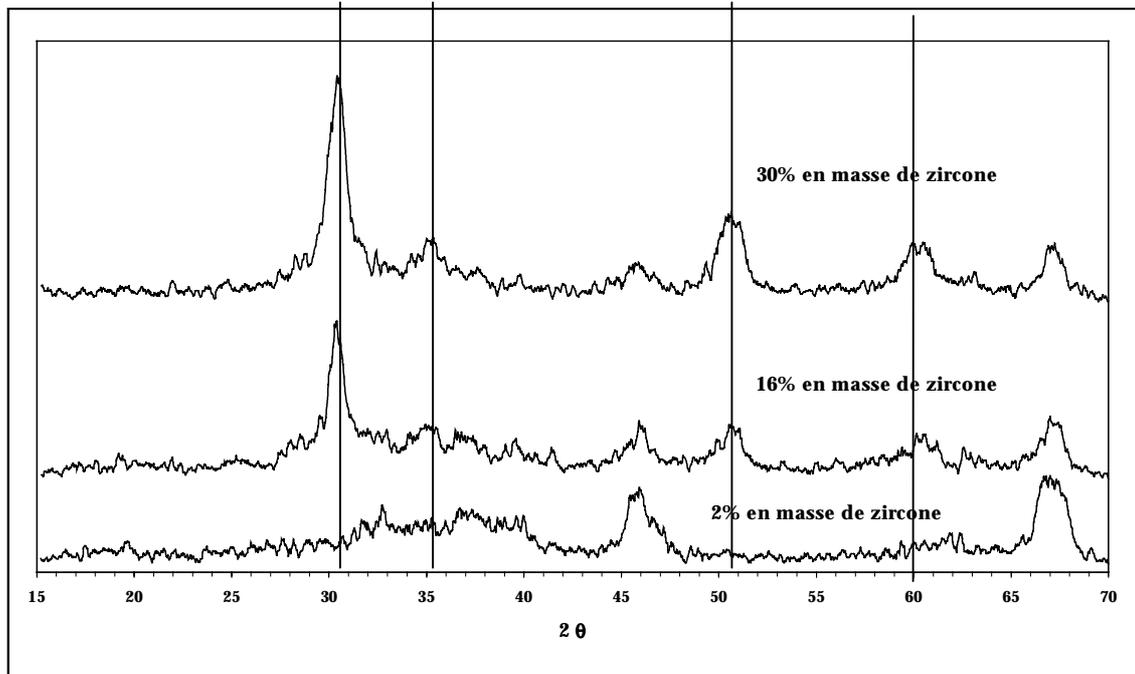


Figure IV-13 : Diffractogrammes des oxydes mixtes $ZrO_2-Al_2O_3$ préparés par imprégnation après test catalytique (montée de température sous mélange réactionnel complet: N_2O (0,2%) + NO (1,4%) + O_2 (1%) + H_2O (15%).



2. Evolution de la texture

Les propriétés de la texture des solides ont été étudiées par adsorption d'azote sur les échantillons après calcination et après le test en isotherme à 746°C.

Les isothermes obtenus sur les catalyseurs initiaux sont représentées sur les figures IV-14 à 16. Ils se caractérisent par une courbe en hystérésis. L'existence et la forme de l'hystérésis sont associées à la dimension et à la forme des pores. Dans le cas présent il est difficile de classer les isothermes dans une catégorie définie dans la classification BDDT en raison vraisemblablement de la présence de différents types de pores. Les courbes obtenues pour le solide sol-gel sont caractéristiques du type II associé généralement à des solides macroporeux ce qui correspond à des diamètres de pores supérieurs à 500 Å. La condensation capillaire ne commence qu'à une pression relative de 0,7 ce qui indique également la présence de mésopores mais de taille élevée ; de plus l'absence de plateau vers les hautes pressions indique la présence de macropores. La texture de cet échantillon est donc composée de mésopores et de macropores. La forme de l'hystérésis (Type A) implique la présence de pores de forme essentiellement cylindrique.

Dans le cas des solides préparés par greffage (figure IV-15) et imprégnation (figure IV-16) le domaine de répartition des pores (entre 20 et 200 Å) est plus restreint. On caractérise des solides essentiellement mésoporeux, leurs caractéristiques texturales sont voisines de celles de l'alumine, ayant servi de support. Les isothermes d'adsorption et de désorption peuvent être classées dans le type IV qui correspond à des diamètres de pores compris entre 25 et 500 Å. La condensation capillaire commence pour une pression relative de 0,55 pour l'échantillon imprégné et 0,5 pour le solide préparé par greffage. Pour la courbe en désorption, on constate une rupture de la pente pour une pression relative de 0,8 ce qui correspondrait à un solide mésoporeux de taille de pore élevée mais inférieure à celle du solide préparé par sol-gel.

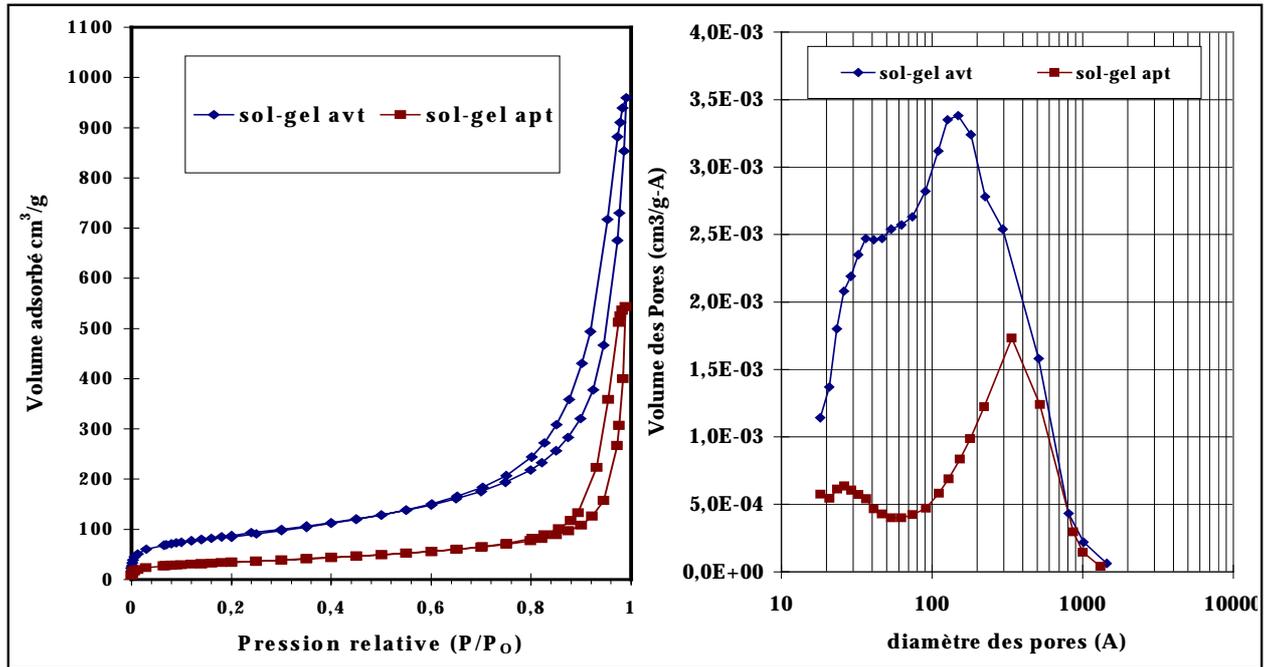
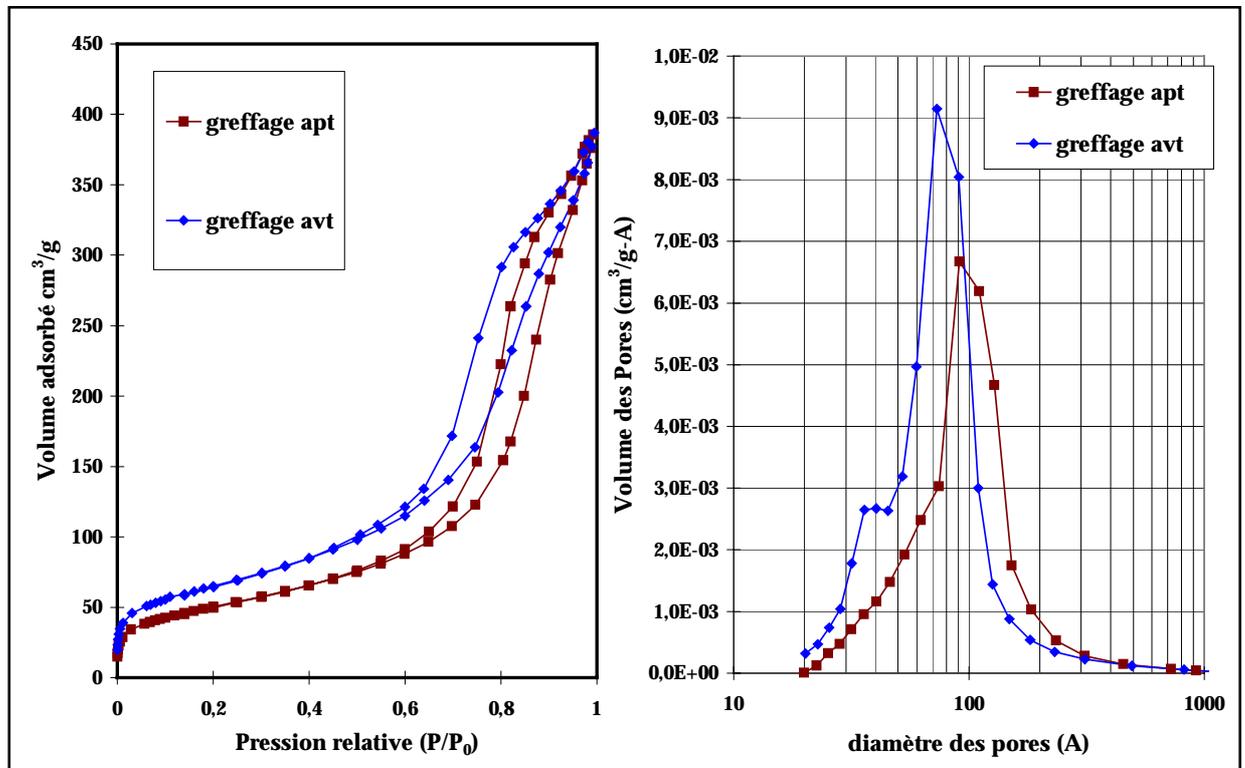
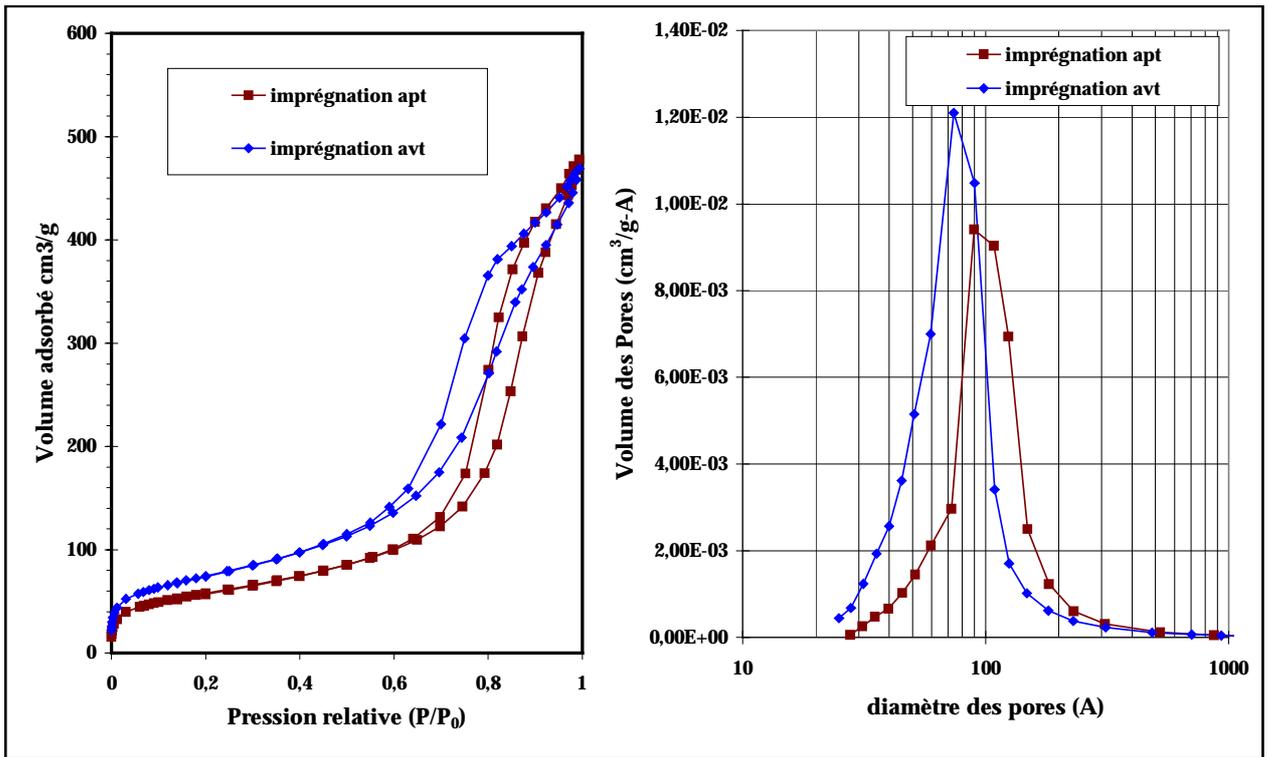
Figure IV-14 : Evolution de la texture de l'échantillon $ZrO_2-Al_2O_3$ sol-gel.Figure IV-15 : Evolution de la texture de l'échantillon $ZrO_2-Al_2O_3$ greffage

Figure IV-16: Evolution de la texture de l'échantillon $ZrO_2-Al_2O_3$ imprégnation.

Les valeurs des surfaces spécifiques, du volume cumulé des pores et des diamètres moyens de ces échantillons après calcination et après test catalytique sont reportés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Caractéristiques texturales avant et après le test de stabilité.

Catalyseur	Aire spécifique. (m ² /g)		Durée du test (heures)	Volume poreux (cm ³ /g)		Diamètre moyen des pores (Å)	
	Av. test	Ap. test		Av. test	Ap. test	Av. test	Ap. test
(2%) $ZrO_2-Al_2O_3$ (IMP)	336	208	37	0,7	0,7	78	103
(16%) $ZrO_2-Al_2O_3$ (GRE)	294	182	63	0,6	0,59	78	100
(30%) $ZrO_2-Al_2O_3$ (SOL)	426	124	57	1,49	0,84	163	244
ZrO_2	69	14	30	0,099	0,038	72	207
Al_2O_3	330	..	60

type de test : test en montée de température sous flux réactionnel complet [$N_2O(0,2\%) + NO(1,4\%) + O_2(1\%) + H_2O(15\%)$] suivi du test de stabilité.

Les expériences de caractérisation de la texture répétées sur les solides vieillis en isotherme à 746°C montrent de profondes modifications dans le cas ZrO_2/Al_2O_3

(SOL) qui perd environ 71% de sa surface initiale et 56% de son volume poreux. Une distribution différente des pores est également observable avec une perte importante des mésopores, alors que les macropores semblent être conservés. Bien que l'amplitude de ces modifications soit moins importante sur les solides greffé et imprégné, on distingue les mêmes tendances correspondant à un accroissement de la taille des pores et une diminution de l'aire spécifique, par contre le volume poreux ne varie pas.

3. Evolution des propriétés de surface (XPS)

La composition de surface des solides, avant et après test a été étudiée par XPS (tableau IV-6). Les énergies de liaison du niveau Zr 3 d_{5/2} varient entre 182,2 et 183,1 eV. Leur comparaison avec les valeurs reportées dans la littérature [1,2], comprises entre 181,7 et 183,2 eV pour Zr⁴⁺, montre que cette espèce est prédominante dans tous les catalyseurs étudiés. Cependant on observe des variations significatives, les valeurs les plus élevées observées pour les échantillons de faible teneur (2%), montrent que la densité électronique sur le zirconium est plus importante que dans le cas des catalyseurs contenant 16% et 30% de ZrO₂. En revanche peu de perturbation sur la valeur des énergies de liaison résulte du choix de la méthode de préparation.

La comparaison des compositions de surface et massique montre un enrichissement superficiel en ZrO₂ particulièrement pour les échantillons préparés par imprégnation, alors que la tendance inverse est observée pour le catalyseur ZrO₂/Al₂O₃(SOL).

Tableau IV-6 : Résultats analyse XPS.

Catalyseur	Composition massique en ZrO ₂ (%)	En. de liaison (eV).		Comp. massique superficielle en ZrO ₂	
		Av. test	Ap. test	Av. test	Ap. test
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (IMP)	1,9	183,2	183,3	2,8	2,6
(2%)ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	2	183,1	..	4,8	..
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (GRE)	16,2	182,3	182,8	18,7	14,5
(16%)ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	16	182,5	..	27,9	..
ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (SOL)	29,9	182,2	182,4	21	25,3
(30%)ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	30	182,6	..	45,8	..

Type de test : test en montée de température sous mélange réactionnel complet suivi du test de stabilité.

^a catalyseurs préparés par imprégnation.

Les énergies de liaison obtenues sur les échantillons vieillis sont comparables aux valeurs initiales prenant en compte l'erreur expérimentale.

Nous pouvons conclure que l'environnement chimique du zirconium n'évolue pas au cours de la réaction. En revanche, on observe des modifications de composition de surface, un enrichissement de zircone en surface est observé sur le catalyseur préparé par sol-gel alors que la tendance inverse se produit dans le cas des solides préparés par greffage (GRE) et imprégnation (IMP).

Des analyses supplémentaires par spectroscopie de retrodiffusion des ions secondaires ont été effectuées. La méthode consiste à bombarder la surface d'un solide à l'aide d'un faisceau d'ions, puis d'analyser en énergie les ions retrodiffusés. Contrairement à l'analyse XPS qui analyse sur une épaisseur comprise entre 50 et 100 Å, cette technique est sensible à la première couche, celle qui est directement impliquée dans le processus catalytique. Nous avons comparé dans le tableau IV-7 les rapports d'intensité I_{Zr}/I_{Al} mesurés sur chaque oxyde avant et après réaction. Les résultats de l'analyse ISS montrent les mêmes tendances que celles observées par XPS.

Tableau IV-7 : Comparaison des analyses par XPS et ISS

Catalyseur	Composition massique en ZrO_2 (%)	Rapport d'intensité des pics Zr/Al (Résultats ISS)		Comp. massique superficielle en ZrO_2 (résultats par XPS)	
		Av. test	Ap. test	Av. test	Ap. test
ZrO_2/Al_2O_3 (IMP)	1,9	0,13	0,09	2,8	2,6
ZrO_2/Al_2O_3 (GRE)	16,2	0,69	0,56	18,7	14,5
ZrO_2/Al_2O_3 (SOL)	29,9	0,79	0,92	21	25,3

IV. Discussion

1. Propriétés physico-chimiques et catalytiques du solide ZrO_2/Al_2O_3 , tentative de corrélations

L'objectif de cette étude était d'améliorer les performances catalytiques de la zircone, principalement son activité et sa stabilité, en la dispersant sur un support conventionnel tel que l'alumine. Par ailleurs la nature de l'interaction entre la zircone et l'alumine peut jouer un rôle déterminant dans les propriétés catalytiques de la phase active.

Les performances des catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 , préparés selon quatre méthodes (coprécipitation, sol-gel, greffage et imprégnation) ont été évaluées à différentes températures aux cours d'expériences en programmation de température et comparées à celles obtenues sur les oxydes de référence ZrO_2 et Al_2O_3 . L'alumine convertit N_2O dans le domaine de température de l'étude cependant elle est intrinsèquement moins active que ZrO_2 . Les activités intermédiaires obtenues sur les catalyseurs ZrO_2/Al_2O_3 ne montrent pas d'effet de synergie sur la vitesse globale de transformation de N_2O . Néanmoins les propriétés de surface de ZrO_2 dispersée sur l'alumine sont modifiées. En effet la perte d'activité observée lors de l'introduction d'eau et d'oxygène sur ZrO_2/Al_2O_3 est beaucoup moins importante que celle observée sur ZrO_2 . L'amplitude des variations des températures de demi-conversion semble indépendante de la méthode de préparation employée. Ainsi la compétition d'adsorption entre N_2O , NO , O_2 et H_2O serait en faveur de N_2O sur ZrO_2/Al_2O_3 principalement à basse température. Cette interaction laisse soit supposer une modification des propriétés d'adsorption de ZrO_2 lorsqu'elle se retrouve dispersée sur l'alumine.

Nous avons tenté d'estimer l'activité en décomposition de N_2O exprimée par m^2 de ZrO_2 en prenant en compte les résultats obtenus lors de l'analyse de la texture et de la surface par XPS. L'analyse XPS donne une composition moyenne sur une épaisseur de l'ordre de 50 à 100 Å (environ 10 monocouches), qui n'est pas forcément représentative de la composition de la surface, cependant nous ferons

l'hypothèse dans les calculs que la composition de surface est voisine de celle correspondant à l'épaisseur de la couche analysée par XPS.

Nous observons des variations d'activité intrinsèque importantes sur les oxydes ZrO_2/Al_2O_3 préparés selon différentes méthodes plus particulièrement en fonction de la teneur en zirconium (tableau IV-8).

Tableau IV-8 : Variation des activités intrinsèques en fonction de la teneur en zirconium des catalyseurs.

catalyseur	Teneur massique en ZrO_2 (%)	Mode d'introduction du zirconium	Aire spécifique	Comp. Massique Superficielle en ZrO_2 (%)	Activité intrinsèque à $750^\circ C$ ($mol/(h \times m^2) \times 10^6$)
ZrO_2	100	/	69	100	31,7
ZrO_2/Al_2O_3	30	Sol-gel	426	21	21,4
ZrO_2/Al_2O_3	30	Imprégnation*	117	45,8	30,6
ZrO_2/Al_2O_3	16	Greffage	294	18,7	28,3
ZrO_2/Al_2O_3	16	Imprégnation*	126	27,9	43,5
ZrO_2/Al_2O_3	2	Imprégnation	336	2,8	139,4
ZrO_2/Al_2O_3	2	Imprégnation*	130	4,8	140,1

* imprégnation d'une alumine γ ($110 m^2/g$).

L'activité calculée pour les solides ZrO_2/Al_2O_3 contenant 16 et 30% sont comparables et du même ordre de grandeur que l'activité du solide ZrO_2 de référence. En revanche l'activité développée par l'alumine imprégnée à 2% de ZrO_2 est environ quatre fois plus grande. Cette comparaison suggère que l'environnement chimique du zirconium pour les solides de faible teneur soit différent, comparé aux teneurs plus élevées. Cette explication est d'ailleurs en bon accord avec les mesures XPS qui montrent des variations significatives sur les valeurs des énergies de liaison du niveau $Zr 3d_{5/2}$ pour les solides contenant 2% de ZrO_2 alors qu'on retrouve dans le cas des solides contenant 16% et 30% de ZrO_2 des valeurs proches de celles obtenues lors de l'analyse de ZrO_2 massique. Enfin notons que la nature du support alumine ($330 m^2/g$) et γ alumine ($110 m^2/g$) n'influence pas les propriétés catalytiques de la phase de ZrO_2 supportée. L'activité des catalyseurs à haute température (au-dessus de $700^\circ C$) en présence d'eau n'est pas affectée par la méthode d'introduction du zirconium. Il est cependant difficile de conclure de façon définitive compte tenu des conditions diverses d'utilisation des catalyseurs où leurs propriétés de surface peuvent évoluer rapidement.

2. Evolution des propriétés catalytiques et physico-chimiques

Seuls les catalyseurs préparés par greffage, sol-gel et par imprégnation à 2% sur une alumine présentant une aire spécifique de $330 \text{ m}^2/\text{g}$ ont fait l'objet d'une étude détaillée concernant l'effet du vieillissement sur leurs propriétés physico-chimiques. Les courbes de conversion mesurées à 746°C en fonction du temps montrent que sur une durée de 30 heures les variations d'activité varient entre 9 et 15% selon la méthode de préparation ; seule l'alumine se singularise par sa faible perte d'activité voisine de 1,7%. La durée du vieillissement n'est pas identique pour tous les échantillons étudiés (tableau IV-9). Nous avons tenté d'établir des corrélations entre la perte d'activité observée sur la période considérée avec les évolutions des propriétés physico-chimiques (structure, texture et composition de surface) obtenues après caractérisation des échantillons vieillis.

Tableau IV-9 : Corrélation entre perte d'activité et évolutions des propriétés physico-chimiques.

Catalyseur	Durée du vieillissement	Perte d'activité (%)	Perte de surface spécifique (%)	Perte de volume poreux	Composition de surface en ZrO_2	
					Av. test	Ap. Test
ZrO_2	30	15	80	37
ZrO_2/Al_2O_3 (SOL)	57	14,7	71	43,6	21	25,3
ZrO_2/Al_2O_3 (GRE)	63	16,8	38	1,7	18,7	14,5
ZrO_2/Al_2O_3 (IMP)	37	16	38	0	2,8	2,6

Les évolutions catalytiques et texturales sont contradictoires et ne permettent pas de conclure sur une perte d'activité liée à une perte de surface spécifique. En fait les variations complexes de l'activité résultent de la combinaison de la perte de surface spécifique et de la modification de composition de surface en ZrO_2 , ceci est plus particulièrement vrai dans le cas du catalyseur préparé par voie sol-gel où malgré la perte importante d'aire spécifique (71% de perte de surface spécifique contre 38% pour les solides greffés et imprégnés) la perte d'activité est moindre que dans le cas des ZrO_2/Al_2O_3 préparés par greffage et imprégnation. L'enrichissement de surface au cours de la réaction produit un effet de compensation qui atténue cette désactivation, ZrO_2 étant plus actif que Al_2O_3 .

Dans le cas des catalyseurs préparés par greffage et par imprégnation on n'observe pas d'enrichissement superficiel en ZrO₂, un enrichissement en alumine étant même perceptible dans le cas du solide greffé, cependant la perte de surface spécifique est environ deux fois moins importante.

La combinaison de zircone et alumine γ permet d'augmenter la surface spécifique du solide formé, malheureusement après trois mois de vieillissement dans le réacteur de production l'acide nitrique les propriétés ne se conservent pas (les résultats sont présentés en annexe 1 à 1-3) l'alumine γ (330 m²/g) imprégnée à 30% en masse de zircone subit une transition de phase cristalline $\gamma \rightarrow \alpha$ qui s'accompagne d'une importante perte de surface spécifique et d'une désactivation.

En présence de vapeur d'eau et à haute température il apparaît que l'alumine γ ne permet pas de stabiliser les propriétés mécaniques du système catalytique, inversement si on imprègne initialement une alumine α (stable avec une faible surface) elle présente une faible activité en conversion de N₂O, d'où l'importance de trouver un compromis entre la stabilité et l'activité du système catalytique.

Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que l'alumine convertit N_2O mais reste intrinsèquement moins active que ZrO_2 . L'objectif de cette étude était d'examiner les effets produit par l'interaction entre l'alumine et la zircone d'une part sur l'activité en décomposition de N_2O et d'autre part sur la stabilité. Les résultats sont contrastés, la zircone en interaction avec l'alumine n'aboutit pas à une exaltation de l'activité. Globalement on constate que l'activité résulte essentiellement de la zircone présente en surface. Pour de faibles teneurs en zircone l'environnement chimique du zirconium est différent de celui observé pour les échantillons de fortes teneurs et pour ZrO_2 corrélativement une meilleure activité est observée.

En ce qui concerne la stabilité des catalyseurs, l'alumine présente une bonne stabilité sur des essais menés en laboratoire à $746^\circ C$ sur une période de 50 heures, supérieure à celle de ZrO_2 . Cependant dans les conditions réelles de fonctionnement de l'installation à $900^\circ C$, l'alumine subit de profondes modifications texturales et structurales qui s'accompagnent d'une perte conséquente de son activité.

En conclusion le développement de catalyseurs à base d'alumine ne semble pas une bonne voie.

Références bibliographiques

- [1] D.D. Sarma, C.N.R. Rao. J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom. 20,25, 1980.
- [2] B.H Veal, D.J. Lam, D.G. Westake. Phys. Rev. B 19 2856 1979.2.

Chapitre V

Systemes $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Chapitre V

Systèmes $ZrO_2-Y_2O_3$.

Introduction rappels bibliographiques.

La littérature reporte qu'une stabilisation de la structure de la zirconne peut être obtenue par l'adjonction d'oxydes tels que Y_2O_3 , La_2O_3 , le meilleur stabilisant et le plus communément employé, de la structure et de la texture de la zirconne semblant être Y_2O_3 d'après P. Turlier et coll.[1], pour des teneurs inférieures à 10% [2,3].

Ce dopage permet de lutter contre le frittage de la zirconne, l'impureté introduite n'empêchant pas le frittage mais retardant son apparition qui se produit pour des températures supérieures [4]. L'introduction d'éléments tel que La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} influe sur les paramètres de maille de la structure de la zirconne a, b, c qui augmentent ainsi que le volume de la maille lorsque le rayon ionique du dopant croît selon les observations de Yashima [5].

L'introduction d'yttrium dans le réseau de zirconne devrait induire le moins de modifications des paramètres de maille car le rayon ionique de Y^{3+} est le plus proche de celui de Zr^{4+} (tableau V-1).

Tableau V-1 :Rayon ionique

Élément	Rayon ionique Å
Zr^{4+}	0,80
Ga^{3+}	0,62
Y^{3+}	0,93
La^{3+}	1,06

Par introduction d'impureté dans le réseau de zirconne on va substituer des atomes Zr^{4+} par des ions trivalents ce qui favorise la formation de sites vacants d'atomes d'oxygène à la surface de ZrO_2 par un mécanisme de compensation de charge afin de conserver la neutralité et de stabiliser la structure [6] (figure V-1).

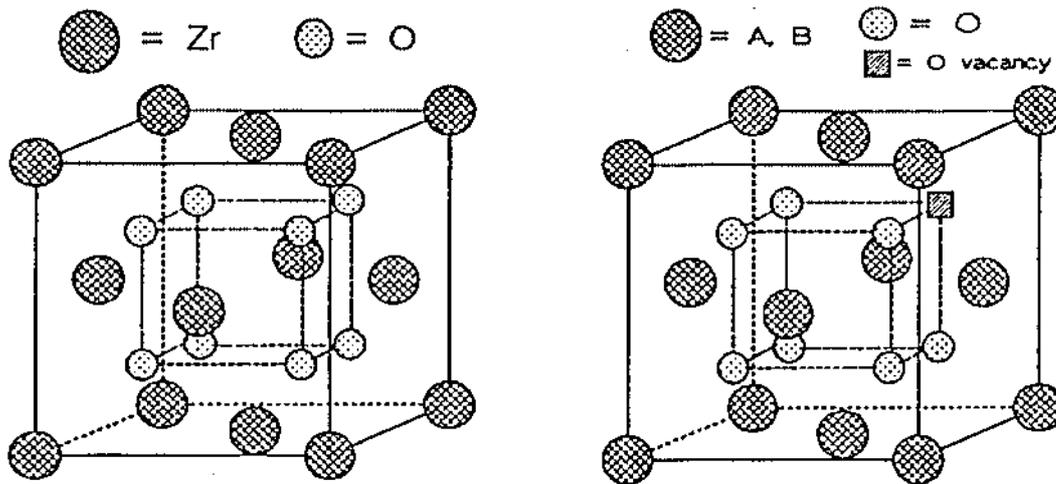


Figure V-1 : ZrO_2 de type fluorite (à gauche) et ZrO_2 dopé avec vacance anionique (à droite)

Les vacances anioniques ainsi formées permettent le transport et la mobilité des ions oxygènes O^{2-} à l'intérieur du réseau [7,8]. Ces solides sont connus dans la littérature comme conducteurs ioniques (ions O^{2-}) et sont utilisés comme électrolyte solide conducteur d'ions oxygène [9,10]. En catalyse l'augmentation des lacunes anioniques en surface apporter un gain dans l'activité du catalyseur. Par ajout de lanthanide au catalyseur Rh/ ZrO_2 , Centi et coll. [11] observent une amélioration de l'activité en conversion de N_2O .

Nous avons donc décidé d'étudier l'effet d'un ajout de Y_2O_3 à la zircone sur les propriétés des solides obtenus dans l'espoir d'améliorer la stabilité des catalyseurs dans les conditions industrielles de décomposition de N_2O .

L'influence de la quantité d'additifs sur les propriétés de texture et de structure a été étudiée. Nous avons tenté d'établir certaines corrélations entre les propriétés physico-chimiques et leurs propriétés catalytiques. Une attention toute particulière a été portée à leur désactivation.

I Catalyseurs à base de ZrO_2 imprégné d'oxyde d'yttrium

1. Préparation

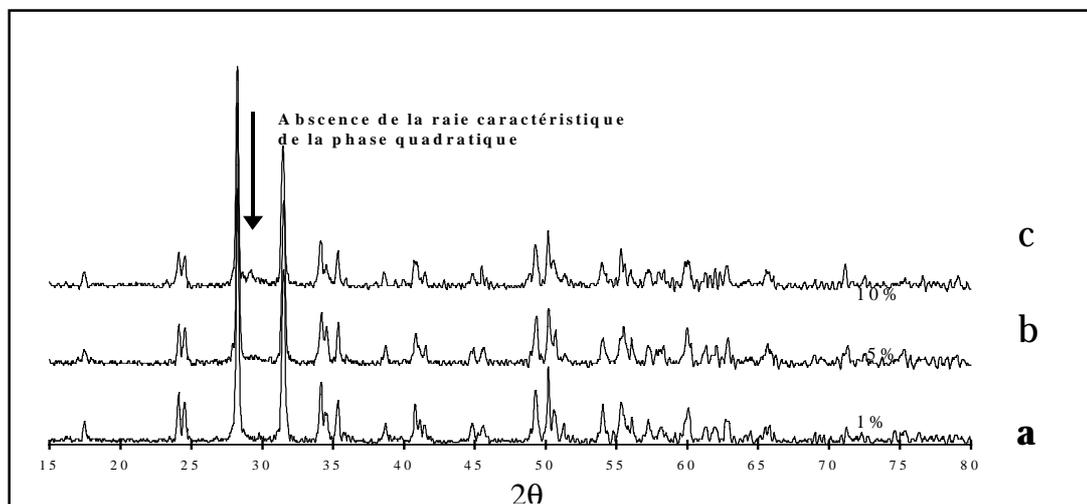
Un support oxyde de zirconium préparé au laboratoire (voir partie expérimentale), calciné à $900^\circ C$ et de $8,7 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique, a été imprégné par une solution de nitrate d'yttrium pour obtenir en fin de préparation des solides contenant 1, 5 et 10% en poids d'yttrium. Le solvant (eau) est évaporé à l'évaporateur rotatif puis la poudre est séchée à l'étuve à $120^\circ C$ avant d'être calcinée sous air au four à moufle à $900^\circ C$ pendant 16 heures. La température de calcination est atteinte par paliers de $100^\circ C$ les échantillons demeurent dans le four jusqu'à retour à température ambiante.

2. Caractérisations physico-chimiques

2-1. Structure

Les oxydes mixtes ont une aire spécifique d'environ $7 \text{ m}^2/\text{g}$ et leurs diffractogrammes (figure V-2) sont tous caractéristiques de la présence essentiellement de ZrO_2 monoclinique.

Figure V-2: Diffractogrammes obtenus après calcination à $900^\circ C$ de la zircone imprégnée par une solution de nitrate d'yttrium : (a) 1% d'Yttrium, (b) 5% d'Yttrium, (c) 10% d'Yttrium.



Aucune raie de ZrO_2 quadratique n'a été décelée. Il est remarquable que l'on n'observe pas non plus de phase Y_2O_3 , même pour la teneur la plus élevée en yttrium (10%), bien que les solides aient été calcinés à $900^\circ C$. Ce peut être l'indice, soit de la présence de très petites particules de Y_2O_3 non observables par DRX soit de la formation d'une phase oxyde mixte de Zr et Y.

2-2. Etude par XPS

Les propriétés de surface de ces solides ont été étudiées par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. A partir des valeurs des intensités relatives I_Y / I_{Zr} , il est possible de calculer la composition atomique relative en yttrium dans la couche analysée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V-2.

Tableau V-2: Composition de surface en yttrium pour les échantillons ZY préparés par imprégnation.

Catalyseur	Composition de surface en Yttrium (% atomique)	Composition massique en Yttrium (% atomique)
ZY 1%	7	0,9
ZY 5%	21	4,7
ZY 10%	32	11,5

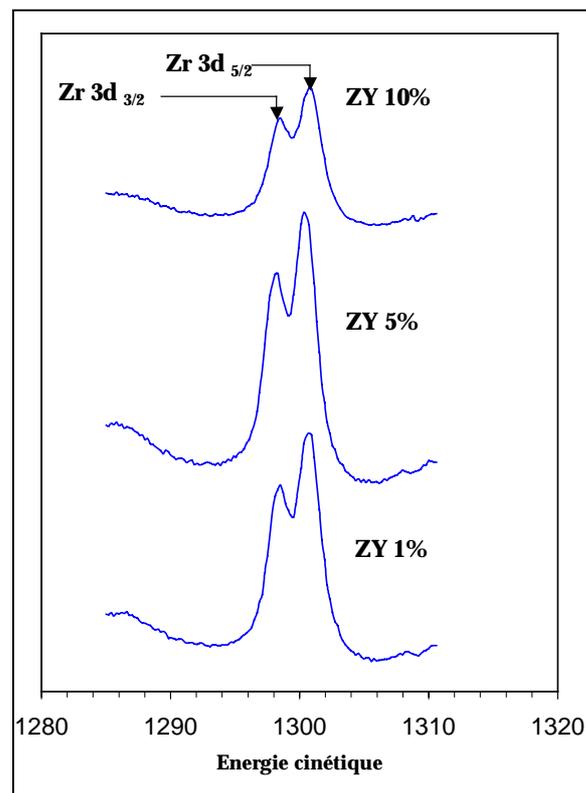
On observe que les couches de surface analysées par XPS sont beaucoup plus riches en Y que l'ensemble des solides, ce qui est parfaitement compatible avec le fait que les échantillons ont été préparés par imprégnation de la surface de ZrO_2 par une solution d'yttrium. L'yttrium se trouve donc essentiellement en surface, même si une partie a pu diffuser vers l'intérieur du solide lors du traitement à haute température.

Les photopics Zr 3d (figure V-3) sont tous semblables pour les trois échantillons, avec une même largeur à mi-hauteur.

Tableau V-3 : Caractéristiques des photopics du Zr et Y 3d dans les composés ZY préparés par imprégnation.

Catalyseur	E_L (eV.) Zr $3d_{5/2}$	Largeur du pic Zr $3d_{5/2}$ à mi-hauteur	E_L (eV.) Y $3d_{5/2}$	Largeur du pic Y3d à mi-hauteur	E_L (eV.) O $1s$	Largeur du pic O $1s$ à mi-hauteur
ZY 1%	182	2,1	157,6	4,3	529,9	2,4
ZY 5%	182	2,1	157,5	4,3	529,9	2,4
ZY 10%	182	2,2	157,3	4,3	529,9	2,4

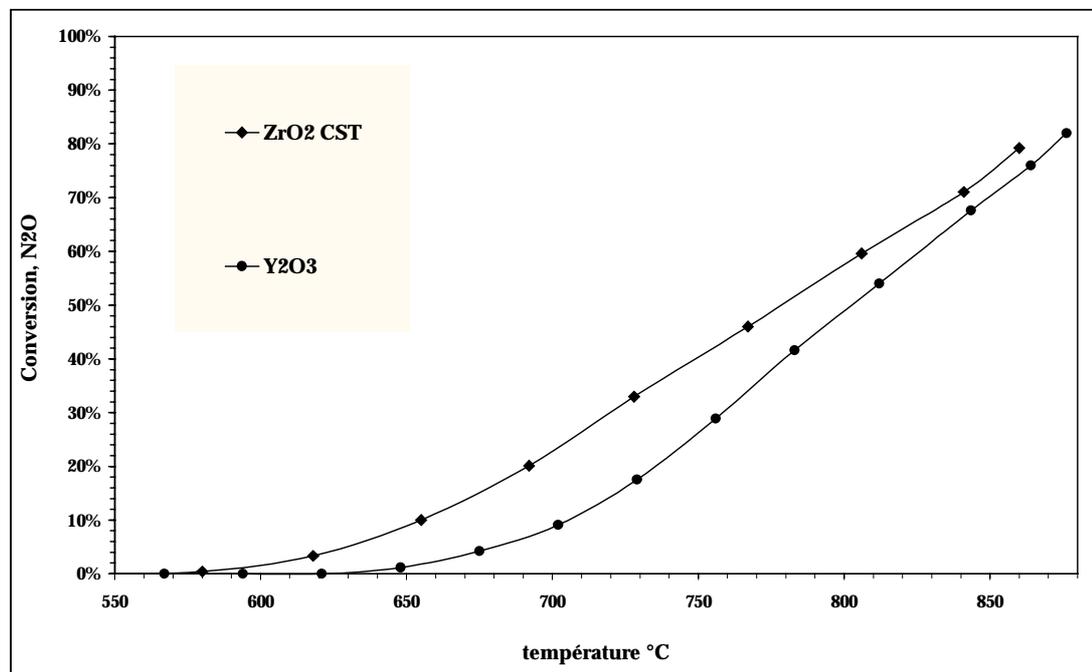
L'énergie de liaison pour Y $3d_{5/2}$ pour les trois échantillons est peu différente, cependant elle est légèrement supérieure aux valeurs reportées dans la littérature pour Y_2O_3 (157 eV) [12]. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant relatif aux solides préparés par co-précipitation.

Figure V-3 : Evolution du photopic Zr $3d_{3/2, 5/2}$ en fonction de la teneur en Y.

3. Propriétés catalytiques en décomposition de N_2O .

Nous avons dans un premier temps comparé les performances de ZrO_2 ayant servi de support et d'un échantillon de Y_2O_3 (Alfa Aesar pureté 99,99%, surface spécifique 11 m^2/g) dans des expériences en programmation de température avec le mélange réactionnel : N_2O (0,2%), NO (1,4%), O_2 (1%) H_2O (15%) (figure V-4) et 0,3 g de catalyseur et un débit de 10 L/h.

Figure V-4 : Tests catalytiques en programmation de température sur les oxydes ZrO_2 et Y_2O_3 .

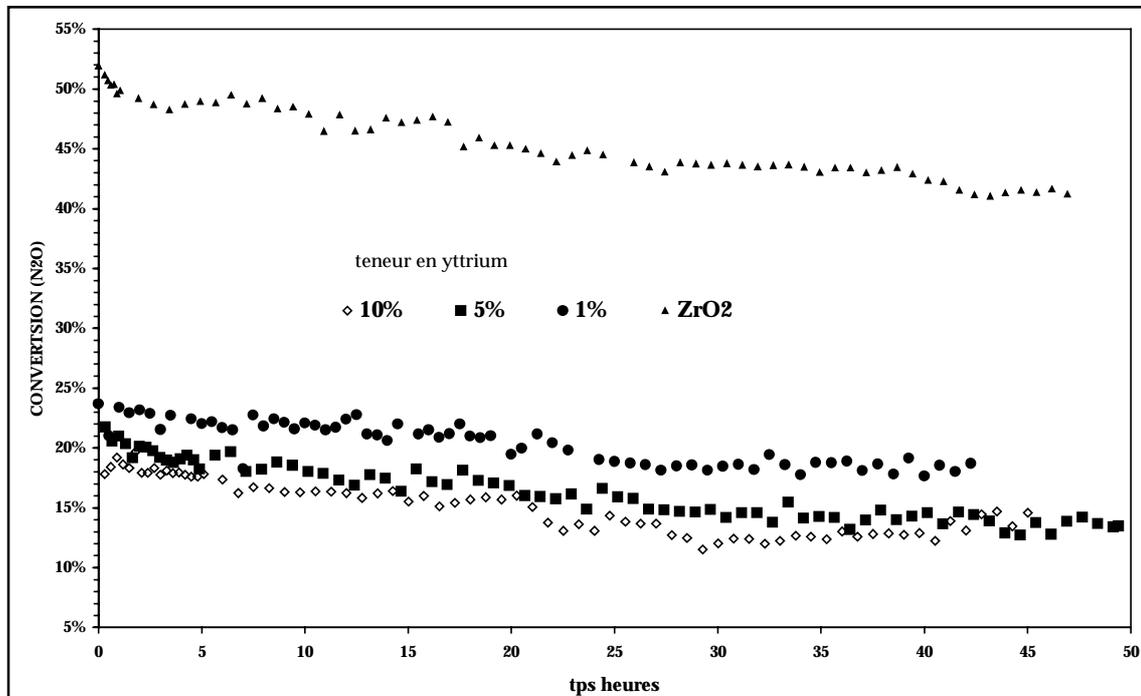


Il est clair que l'activité de ZrO_2 est supérieure à celle de Y_2O_3 , à haute température, même en tenant compte de la différence d'aire spécifique (par exemple à 700°C, on trouve respectivement $7,4 \times 10^{-5}$ et $2,1 \times 10^{-5}$ $mol/h \times m^2$ pour ZrO_2 et Y_2O_3).

Les trois oxydes mixtes et ZrO_2 ont été testés dans les expériences de longue durée (40 à 50 heures) à une température de 746°C afin d'étudier à la fois leur activité et leur stabilité. La figure V-5 montre que tous les oxydes mixtes sont

beaucoup moins actifs que ZrO_2 seul, la conversion (pour une même VVH de 35 000 h^{-1} pour tous les solides) diminuant lorsque la teneur en Y augmente.

Figure V-5: Comparaison des tests en isotherme (746°C) sur les catalyseurs ZY imprégnés et ZrO_2 coprécipité.



Cependant cette diminution d'activité est relativement peu importante, comme on peut l'observer (tableau V-4).

Tableau V-4 : Comparaison des vitesses intrinsèques.

Catalyseur	% conversion (t=35 h)	BET (m^2/g)		Vitesse intrinsèque $\times 10^5$ Mol/(h \times m 2) à 746°C
		Av.test	ap test	
ZrO_2 - Y_2O_3 imp (1%)	20	7	3	7,8
ZrO_2 - Y_2O_3 imp (5%)	17	7	2	6,6
ZrO_2 - Y_2O_3 imp (10%)	15	7	3	5,8
ZrO_2	45	8,7	8,5	14,1

Ces résultats semblent cohérents avec le fait que Y doit se trouver essentiellement en surface de ZrO_2 , donc masquer la surface de la phase active, l'oxyde d'yttrium étant beaucoup moins actif que ZrO_2 . Le peu de différence d'activité avec la teneur en Y semble montrer que, même avec 1% en poids de Y_2O_3 , la surface du

solide doit essentiellement être recouverte de Y_2O_3 . Ceci est confirmé par les résultats du tableau V-4 qui montrent que l'activité intrinsèque des trois oxydes est assez semblable, compte tenu de l'incertitude sur les aires spécifiques.

Pour mieux suivre l'évolution de l'activité au cours du temps, nous avons tracé les courbes τ/τ_0 (conversion à un temps t sur conversion initiale) en fonction du temps (figure V-6) et calculé la pente de ces courbes ($\Delta(\tau/\tau_0) / \Delta t$) en les assimilant à des droites (tableau V-5).

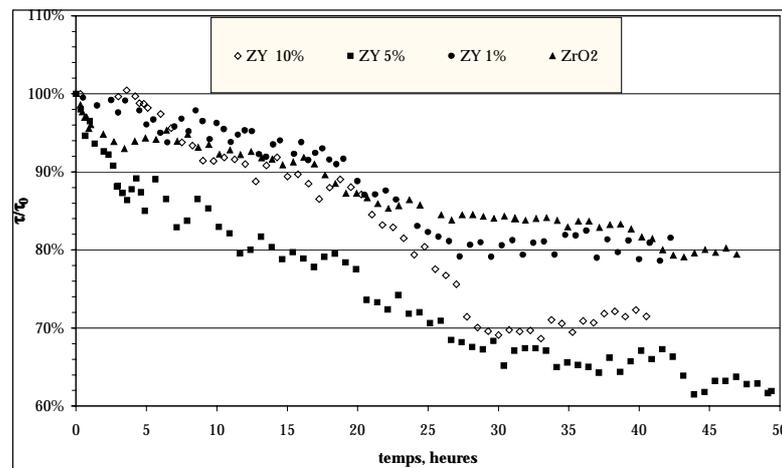


figure V-6: Représentation des courbes τ/τ_0 en fonction du temps pour la série de catalyseurs ZY préparés par imprégnation et ZrO_2 .

catalyseur	Pente $\Delta(\tau/\tau_0) / \Delta t$
ZrO_2	-0,38
ZY 1%	-0,53
ZY 5%	-0,77
ZY 10%	-0,78

Tableau V-5 : Pente des courbes.

Il semble que les solides imprégnés se désactivent un peu plus que ZrO_2 seul, et d'autant plus que leur teneur en Y est élevée. Par conséquent Y_2O_3 semble se fritter davantage que ZrO_2 , ce qui semble être confirmé par les valeurs des aires

spécifiques après ces tests catalytiques. L'imprégnation de la surface de ZrO_2 par un oxyde d'yttrium ne présente donc pas d'intérêt.

II. Catalyseurs préparés par coprécipitation

On vient de vérifier que Y_2O_3 est beaucoup moins actif que ZrO_2 et si on imprègne ZrO_2 par Y_2O_3 , ce dernier se trouve essentiellement en surface ce qui entraîne une réduction importante de l'activité. L'ajout d'yttrium à la zircone, étant souvent connu pour stabiliser cette dernière, une méthode de préparation par coprécipitation susceptible d'incorporer Y dans le réseau de l'oxyde de façon homogène, est sans doute plus adaptée pour obtenir l'effet recherché.

Nous avons donc préparé trois échantillons d'oxydes mixtes 1 %, 5% et 10% en masse de Y_2O_3 ainsi qu'un échantillon de ZrO_2 pour comparaison.

1. Préparation

L'oxyde ZrO_2 a été préparé par précipitation d'une solution de chlorure de zirconyle ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) versée goutte à goutte dans une solution tampon constituée d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium (pH = 9,2).

2. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs neufs

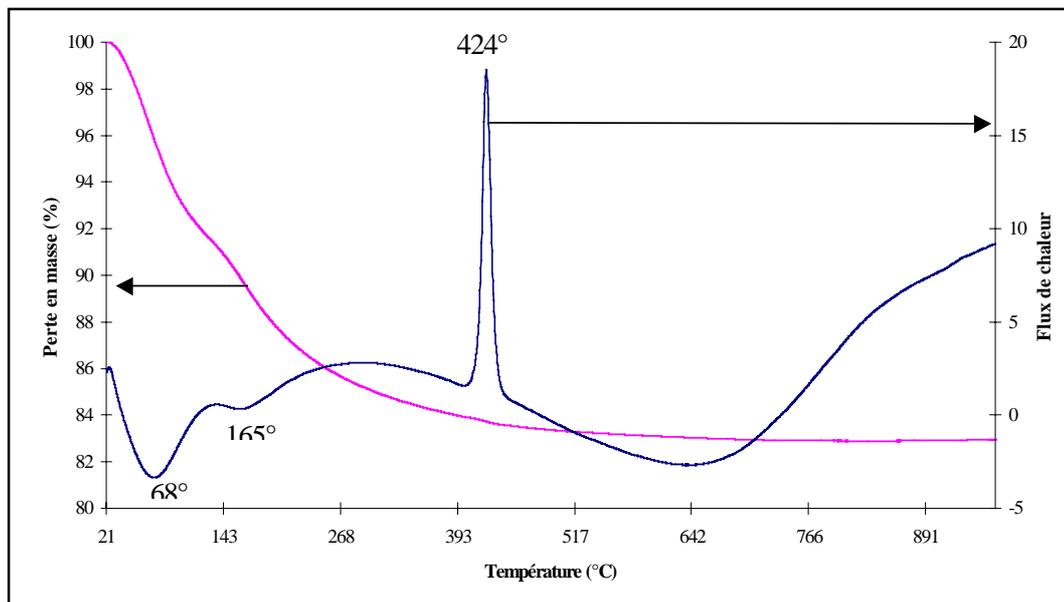
2-1. ZrO_2 précurseur hydroxyde de la zircone

2-1-1. Analyse TG-ATD

Le précurseur hydroxyde de la zircone préparé par précipitation à pH constant est étudié par analyse thermique et thermogravimétrie. La figure V-7 montre le

signal enthalpique enregistré au cours de l'expérience, de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Deux signaux endothermiques apparaissent distinctement à 68°C et 165°C auxquels correspondent des pertes de masse significatives. Ces processus sont associés à des pertes de molécules d'eau plus ou moins fortement liées. La première perte de masse correspond à la transformation de $Zr(\text{OH})_4$ en $ZrO_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la seconde est reliée à la déshydratation du produit en ZrO_2 .

Figure V-7 : Couplage analyse enthalpique différentielle et thermogravimétrie sur les précurseurs hydroxydes de la zircone préparée à pH constant.



Vers 420°C un signal très exothermique apparaît distinctement, il ne s'accompagne pas d'une variation significative de la masse de l'échantillon. Ce processus déjà observé a été interprété dans la littérature [13-20] par des modifications de la structure, correspondant au passage d'une phase amorphe à une phase bien cristallisée. Selon le mode de préparation, des variations du maximum de température peuvent être observées [22-22].

La perte totale de masse est voisine de 17%. La formule stoechiométrique de l'hydroxyde initial peut être déduite de la perte de masse en admettant qu'on aboutit à la formation de ZrO_2 [6] (tableau V-6). Le précurseur de type β $ZrO_{0,5}(\text{OH})_3$ semble le plus vraisemblable.

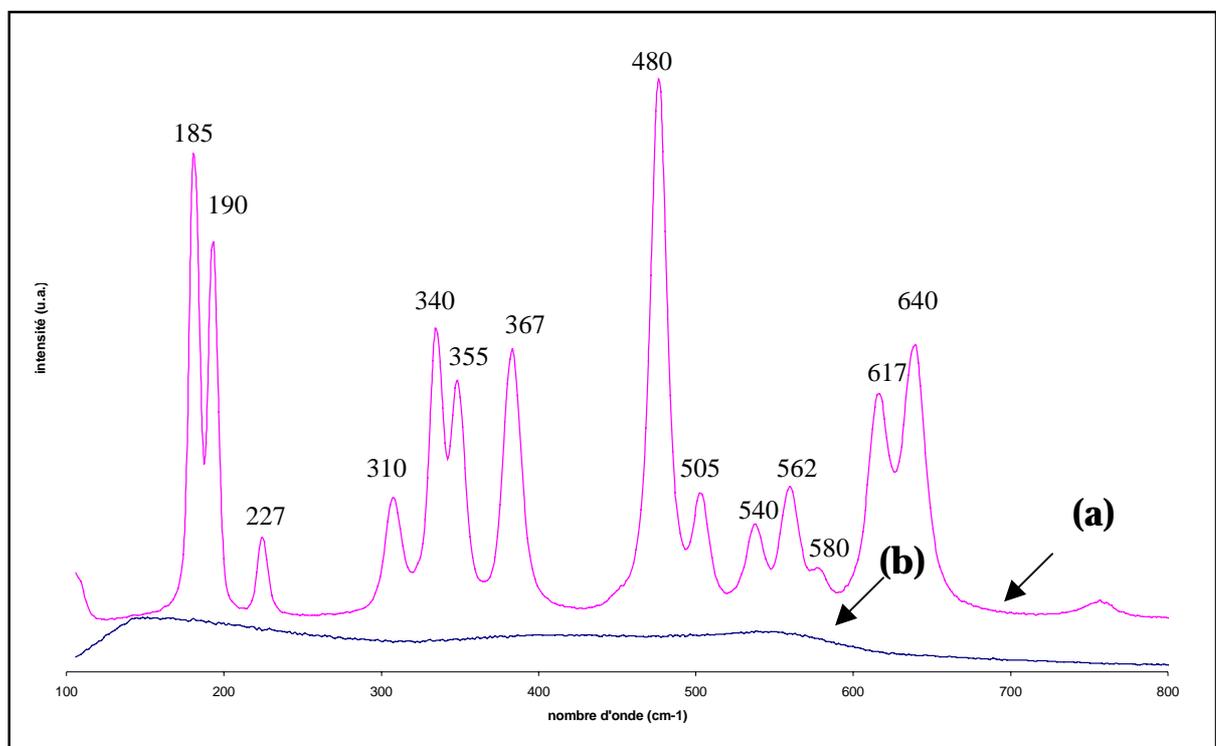
Tableau V-6 : Pertes de masse théoriques lors de la calcination d'hydroxydes de zirconium.

2-2. Influence de la calcination sur la structure et la texture de ZrO_2

L'identification par spectrométrie Raman des différentes phases a été effectuée par comparaison aux spectres de la littérature. On a déjà mentionné que la phase stable de la zirconne en dessous d'une température d'environ 1170°C est de type monoclinique : le groupe d'espace est $\text{P}21/\text{c}$ et 18 modes de vibration peuvent être observés ($9\text{A}_g + 9\text{B}_g$). Pour des températures plus élevées (ou pour la phase métastable), elle est de type quadratique : groupe d'espace $\text{P}42/\text{nmc}$ avec 6 modes actifs en Raman ($\text{A}_{1g} + 2\text{B}_{1g} + 3\text{E}_{2g}$) [23]. Enfin il existe une phase de type cubique : groupe d'espace ($\text{Fm}3\text{m}$) avec un seul mode actif en Raman (F_{2g}) centré autour de 490 cm^{-1} et de forte intensité [24-25]. Il faut signaler que la phase cubique est difficile à stabiliser dans nos conditions de travail.

Figure V-8 : Spectre Raman du précurseur $\beta\text{ZrO}_{0.5}(\text{OH})_3$ précipité en milieu tampon et de ZrO_2 calciné à 900°C (phase monoclinique).

(b) : Spectre Raman du précurseur $\beta\text{ZrO}_{0.5}(\text{OH})_3$; (a) : spectre Raman ZrO_2 calciné



La figure V-8 montre les spectres Raman obtenus sur le précurseur $\beta \text{ZrO}_{0.5}(\text{OH})_3$ précipité en solution tampon et après calcination au four à moufle à 900°C pendant 16 heures. Le spectre (b) mal résolu obtenu sur le précurseur ne permet pas d'identifier la phase présente. L'élargissement des raies est vraisemblablement dû à la présence d'une phase amorphe. En revanche après calcination on observe un spectre (a) bien résolu témoignant de la présence d'une phase ZrO_2 monoclinique.

Les conclusions des analyses par DRX (figure V-10 page 103) coïncident avec l'analyse par spectroscopie Raman, nous observons les raies de diffraction, dont les plus intenses sont centrées aux valeurs $2\theta = 28,2^\circ$ et $31,5^\circ$ caractéristiques de la phase monoclinique de la zirconne.

Le diagramme de distribution du volume poreux (figure V-11) montre que que la taille des pores varie entre 150 et 750 Å. L'échantillon présente une texture essentiellement mésoporeuse avec également la présence de macropores (diamètre supérieur à 500 Å). La surface spécifique de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ est obtenue après calcination à 900°C pendant 16 heures.

Nous avons précisé en introduction du chapitre sur la zirconne (échantillon de référence) que la proportion de phase cristalline quadratique transformée en phase monoclinique s'accroît avec la température de calcination. La température

de calcination semble être un facteur déterminant de la structure finale de la zircone. Après calcination pendant 16 heures à 900°C, les analyses par DRX et Raman nous indiquent que la structure de notre échantillon est de type monoclinique. Ces conditions de traitement thermique favorisent la phase monoclinique. Par contre au cours de la montée en température réalisée lors de l'analyse thermique et thermogravimétrique il n'est pas possible de préciser le type de structure obtenu lors de la cristallisation de la zircone à 424°C. Ainsi que le montrent quelques résultats reportés dans la littérature, au cours de leur analyse par TG/ATD entre 25 et 900°C de leur précurseur hydroxyde de zirconium, Mishra et coll. [18] observent un seul pic exothermique à 420°C attribué à la cristallisation du solide, alors que l'analyse par DRX après calcination à 450°C pendant 5 heures de l'échantillon indique un mélange de deux phases quadratique et monoclinique, la phase quadratique étant majoritaire. Ali et coll. [16] obtiennent le même résultat mais lorsque l'échantillon est calciné à des températures supérieures, la proportion de phase quadratique diminue au profit de la phase monoclinique ; après calcination à 1100°C la phase monoclinique est majoritaire.

L'ensemble de ces résultats semble montrer que lors de la décomposition du précurseur se forme majoritairement la phase quadratique ; celle-ci, au cours d'un traitement de calcination suffisamment long et à température élevée, se transforme en phase monoclinique, stable à température ambiante.

3. Les oxydes mixtes ZrO_2 - Y_2O_3 .

3-1. Préparation par coprécipitation

La solution contenant les sels précurseurs est versée goutte à goutte dans une solution tampon pH = 9,2. Le précipité est lavé à l'eau déminéralisée puis séché à l'étuve pendant la nuit et calciné à 900°C pendant 16 heures. Trois oxydes mixtes ZrO_2 - Y_2O_3 sont préparés selon ce protocole avec des teneurs massique en yttrium

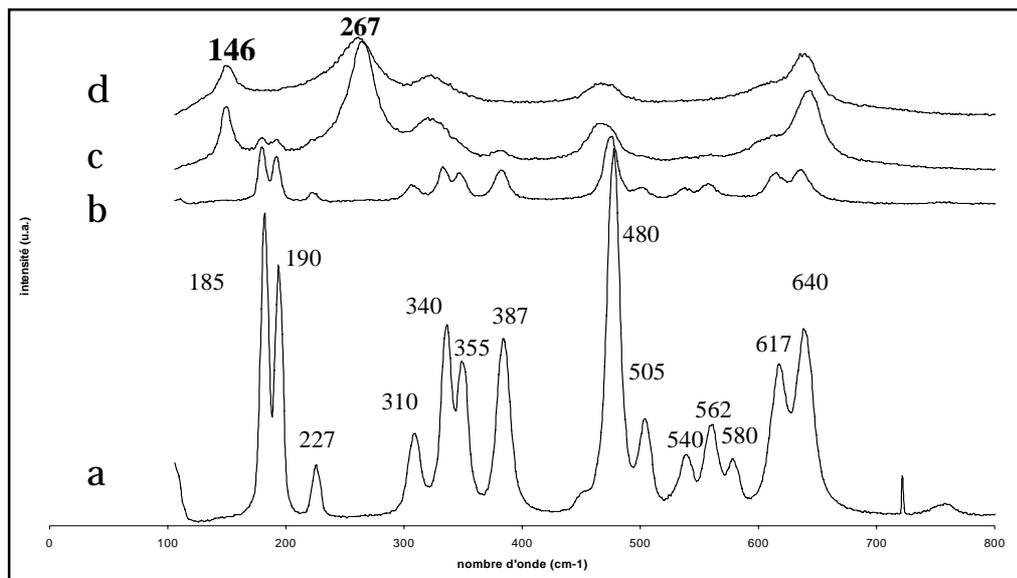
de 1, 5 et 10%. La même série de catalyseur a été préparé à pH variable (on verse une solution d'ammoniaque (0,7M) dans la solution contenant les sels précurseurs. Globalement les catalyseurs préparés à partir de cette procédure présentent des performances catalytique moins bonnes que ceux préparés à pH constant. Nous avons choisi de développer dans ce chapitre les résultats obtenus sur cette dernière série de catalyseur. Quant aux catalyseurs préparés à pH variable leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques sont résumées en annexe de ce manuscrit (voir annexe 3).

3-2. Structure et texture

L'analyse des précurseurs par spectroscopie Raman n'apporte pas d'éléments supplémentaires. Les spectres présentent tous une allure comparable à celui enregistrée pour la zircone amorphe. Des modifications importantes sur l'allure des spectres après calcination à 900°C ont lieu, la figure V-9 illustre ces modifications.

Figure V-9 : Spectres Raman des solides après calcination à 900°C .

a : ZrO_2 ; b : ZY(1%) ; c : ZY(5%) ; d : ZY(10%)

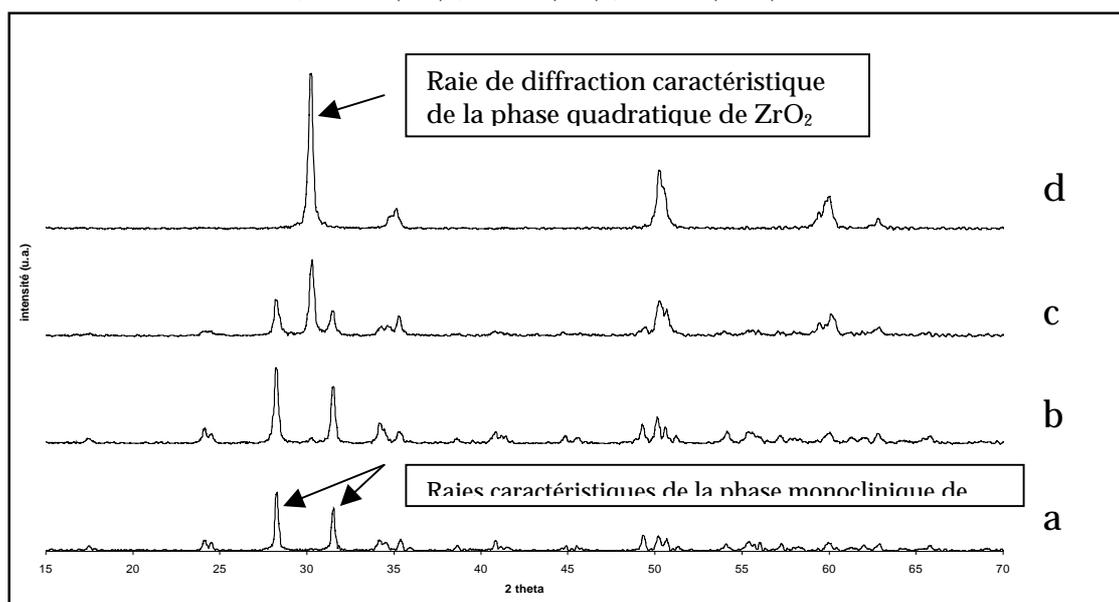


L'importance de ces modifications peut être corrélée à la teneur croissante en yttrium. Bien que le spectre ZY(1%) soit moins intense que celui de ZrO_2 , il est caractéristique de la phase monoclinique. En revanche l'allure du spectre est complètement bouleversée pour ZY(5%). Les bandes de vibrations relatives à la phase monoclinique s'atténuent et deviennent plus larges, de nouvelles bandes apparaissent à 146 et 267 cm^{-1} caractéristiques de la phase quadratique [24]. Ces tendances s'accroissent sur ZY(10%) où on ne distingue plus les bandes de vibration de la phase monoclinique. Parallèlement on observe un élargissement des bandes de vibration associées à la phase quadratique.

Il semble qu'il existe une correspondance entre la teneur en yttrium et la formation de la phase quadratique mise en évidence par les bandes de vibration à 267 et 146 cm^{-1} . L'intensité de cette bande croît avec l'augmentation de la teneur en yttrium. Bien que ces résultats ne peuvent être discutés en termes quantitatifs, il apparaît clairement que la présence d'yttrium stabilise la phase quadratique et que cette stabilisation est favorisée pour les plus fortes teneurs en yttrium et principalement pour ZY(10%).

L'analyse DRX (figure V-10) des oxydes mixtes ZY confirme cette tendance. Nous avons déjà attribué sans ambiguïté les raies aux valeurs $2\theta = 28,2^\circ$ et $31,5^\circ$ à la phase monoclinique. On constate que l'introduction d'yttrium même à de faibles teneurs, s'accompagne de l'apparition d'une raie supplémentaire localisée à environ $2\theta = 30^\circ$. Son intensité croît lorsque la teneur en yttrium augmente. Cette raie de diffraction ne correspond pas à l'apparition d'un oxyde Y_2O_3 bien qu'elle soit commune à son diffractogramme. La présence de Y_2O_3 monoclinique devrait s'accompagner de plusieurs raies supplémentaires très intenses aux valeurs d'angle $2\theta = 28,6^\circ$; $29,7^\circ$; 32° et 33° . En fait, la raie sur ZY(10%) est caractéristique de la phase ZrO_2 quadratique. Il semble donc qu'il y ait coexistence des deux phases dans tous les oxydes mixtes, en proportion variable selon la teneur en yttrium.

Figure V-10 : Diffractogrammes des solides préparés à pH constant après calcination à 900°C.
 a : ZrO_2 ; b : ZY(1%) ; c : ZY(5%) ; d : ZY(10%).



La stabilisation de cette phase quadratique serait due au remplacement partiel des ions Zr^{4+} par Y^{3+} , leurs rayons ioniques étant très proches, (respectivement de 0,8 et 0,9 Å). D'après la littérature [20] la structure quadratique ne peut exister pure que pour des particules de taille inférieure à 30 nm.

Les caractéristiques de la texture des oxydes mixtes ZY sont rassemblées dans le tableau V-7.

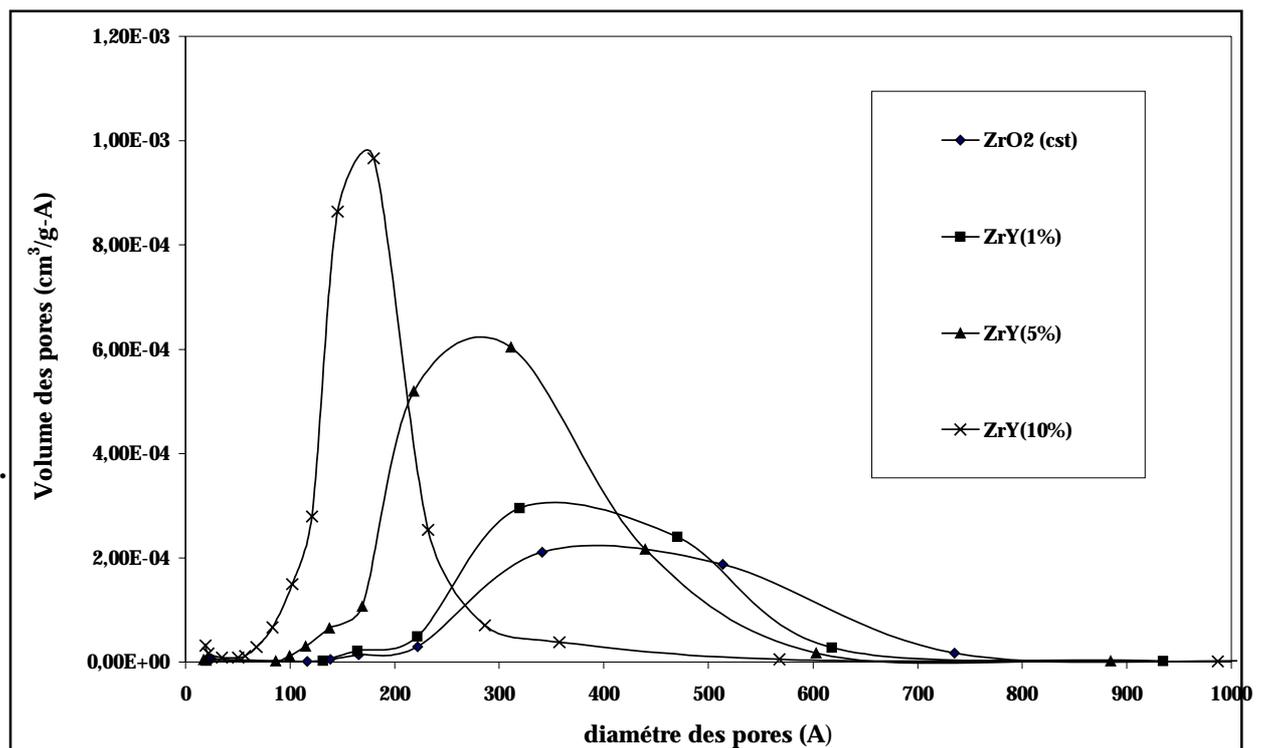
Tableau V-7 : Caractéristiques de la texture des oxydes mixtes ZY préparés par coprécipitation.

Catalyseurs	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
ZrO_2	8,7	0,0880	334
ZY(1%)	12,8	0,1241	317
ZY(5%)	18,5	0,1358	250
ZY(10%)	18	0,0910	158

L'introduction d'yttrium entraîne un accroissement du volume poreux et de la surface spécifique des oxydes mixtes. Cet effet bénéfique sur la porosité des solides n'entraîne pas de formation supplémentaire notable de micropores. L'examen de la répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores (figure V-11) montre que les oxydes ZY sont principalement mésoporeux. D'autre

part, il apparaît clairement une relation entre la taille des pores et la teneur en yttrium. L'ajout d'yttrium s'accompagne d'une diminution de la taille des pores. Ce résultat suggère qu'il existe une corrélation entre la structure et la texture du solide. L'apparition de la phase quadratique s'accompagne d'un rétrécissement de la taille des pores

Figure V-11 : Répartition du volume poreux pour les oxydes (frais) préparés par co-précipitation.



3-3. Analyse par XPS

Les résultats de l'analyse XPS sont rassemblés dans le tableau V-8. La comparaison des colonnes 2 et 3 indique un enrichissement superficiel en yttrium

pour les plus faibles teneurs à 1 et 5%. Signalons que cet enrichissement est nettement plus faible que celui observé pour les zircones imprégnées par une solution d'yttrium, ce qui est tout à fait cohérent avec le fait que pour ces derniers échantillons préparés par coprécipitation, l'yttrium est sans doute plus uniformément réparti dans la masse du solide.

TableauV-8: Analyse XPS des catalyseurs ZY après calcination, préparés par coprécipitation.

catalyseur	Composition de surface en Yttrium (% atomique)	Composition massique en yttrium (% atomique)	ΔE cinétique Zr 3d et Y3d	E_{liaison} Y3d _{5/2}	Ecart d'énergie en eV pour Y3d (*)
ZY 1%	2,9	0,9	23,9	158,1	+1,1
ZY 5%	8,3	4,7	24,2	157,8	+0,8
ZY 10%	11,5	11,5	24,9	157,1	+0,1

(*) écart entre l'énergie de liaison de l'élément Y dans ZY par rapport à l'énergie de liaison mesurée dans l'oxyde seul (Y₂O₃)

La colonne 4 qui reporte la différence des énergies cinétiques correspondant aux niveaux Zr 3d et Y 3d, montre une évolution régulière de cette différence avec la teneur en yttrium. Ceci indique une évolution des propriétés électroniques, mais il est difficile de préciser si cette évolution concerne l'un ou l'autre de ces éléments ou les deux. Nous avons calculé la valeur des énergies de liaison correspondant au niveau Y 3d_{5/2} en supposant que celle de Zr 3d_{5/2} conserve une valeur de 182 eV généralement reportée dans la littérature [12]. Cette valeur décroît régulièrement lorsque la teneur en yttrium augmente pour atteindre une valeur proche de 157 eV, caractéristique Y₂O₃ pur [12].

Dans la dernière colonne du tableau, nous avons reporté la différence d'énergie de liaison pour Y 3d_{5/2} mesuré par XPS dans l'oxyde mixte ZY par rapport à l'énergie de liaison de Y 3d_{5/2} dans l'oxyde seul Y₂O₃. Lorsque la teneur en Y est faible (1% et 5%) dans l'oxyde mixte ZY, on constate un écart de 1,1 eV entre l'énergie de liaison de Y 3d_{5/2} dans l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde seul. Pour des teneurs plus importantes (10%) l'énergie de liaison se rapproche de celle rencontrée pour l'oxyde seul. Ces observations pourraient s'expliquer par l'hypothèse suivante : l'élément dopant pourrait exister sous deux formes dans l'oxyde mixte.

- i) Dans la première forme les atomes d'yttrium sont en forte interaction avec les atomes de Zr et correspond à une énergie de liaison élevée.
- ii) Dans la deuxième forme les atomes d'yttrium se trouvent plutôt sous forme d'oxyde Y_2O_3 sans interaction particulière avec ZrO_2 .

Les deux formes seraient en proportion variable selon la teneur en yttrium : pour les faibles teneurs, la première forme serait majoritaire tandis que pour les plus fortes teneurs ce serait la seconde forme. Pour les teneurs intermédiaires (5%) on aurait des proportions sensiblement équivalentes des deux formes. Ceci suggère, que la première forme apparaîtrait prioritairement dans la formation, peut être d'un oxyde mixte de Zr et Y. Lorsque la phase mixte atteindrait une composition limite, alors l'yttrium supplémentaire apparaîtrait plutôt sous forme Y_2O_3 .

Il est logique de penser que l'énergie de liaison du niveau Zr $3d_{5/2}$ est également modifiée pour les ions en forte interaction avec l'yttrium, cependant, étant donné la faible proportion d'yttrium dans cette phase mixte, cette variation serait faible. La variation de l'énergie de liaison va induire des différences des propriétés électroniques des solides et parallèlement des propriétés catalytiques de ces matériaux.

4. Tests catalytiques

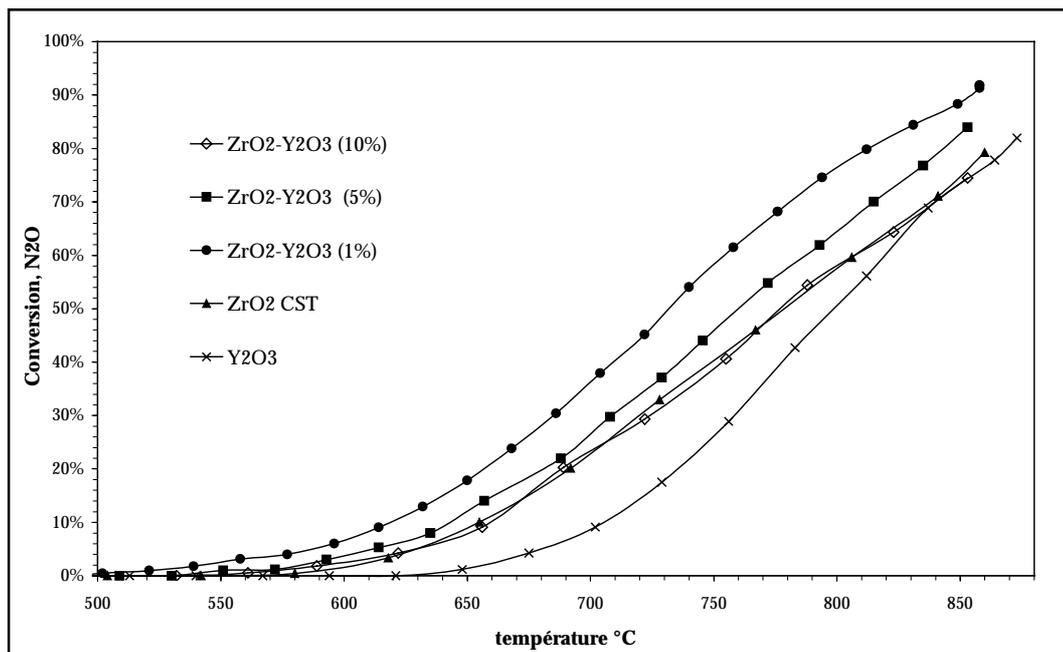
4-1. Tests en programmation de température

L'étude a été réalisée sur 0,3 g de catalyseur avec un débit total de 10 L/h et le mélange réactionnel complexe composé de N_2O (0,2%), NO (1,4%), O_2 (1%), H_2O (15%) conformément au protocole expérimental établi précédemment. L'étude des catalyseurs a été menée soit en programmation de montée en température,

pour évaluer rapidement leur performance catalytique soit en isotherme pour étudier leur stabilité.

La figure V-12 montre les courbes de conversion de N_2O en fonction de la température sur les oxydes mixtes ZY et oxydes seuls ZrO_2 et Y_2O_3 . L'ajout de 1% de dopant à un effet positif sur l'activité, la température pour obtenir 50% de conversion avec l'oxyde mixte ZY(1%) est déplacée de $30^\circ C$ vers les températures inférieures par rapport à celle de l'oxyde de zircon. Cependant pour des teneurs supérieures l'effet sur l'amélioration de l'activité est progressivement moindre.

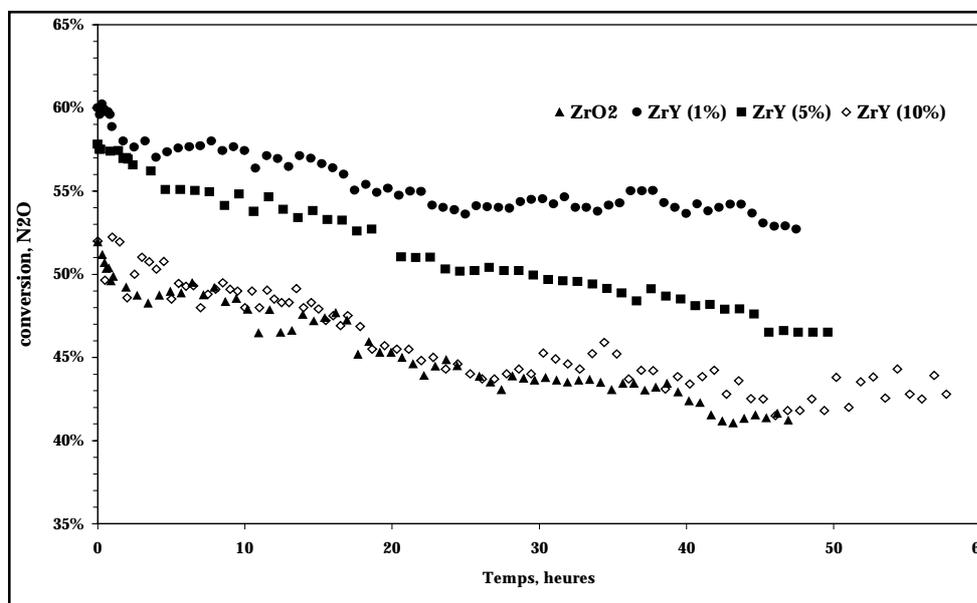
Figure V-12 : Comparaison des tests catalytiques en programmation de température sur Y_2O_3 , ZrO_2 et ZY (1% ; 5% et 10%).



4-2. Tests de stabilité à température constante (746 $^\circ C$)

On retrouve bien sûr le même ordre d'activité comme observé précédemment, le catalyseur à 1% en yttrium étant le plus actif, tandis que l'activité du solide à 10% en yttrium est sensiblement la même que celle de ZrO_2 .

Figure V-13 : Test en isotherme (746°C) catalyseurs ZY et ZrO_2 coprécipités.



Les surfaces spécifiques de ces solides étant sensiblement différentes (tableau V-8) nous avons calculé les activités intrinsèques (après une heure de test) pour mieux comparer les performances de ces solides (tableau V-9).

Tableau V-9 : Comparaison des activités intrinsèque.

catalyseur	Activité intrinsèque (mol/ (h×m ²) ×10 ⁵)	
	à 746°C test de stabilité	à 700°C test prog. T.
ZrO2	15	7,2
ZY 1%	12,6	7,7
ZY 5%	8,4	3,8
ZY 10%	7,5	3,5

Les conversions à 746°C étant peu élevées pour être vraiment proportionnelles aux activités, nous avons calculé également les activités intrinsèques à 700°C à partir des courbes en programmation de température. On observe que l'activité

intrinsèque n'est pratiquement pas modifiée par l'ajout de 1% d'yttrium. Par contre elle décroît quand la teneur en yttrium augmente.

Le gain en activité spécifique (par g de catalyseur) observé précédemment semble donc simplement dû à une augmentation de l'aire spécifique de l'échantillon. Il est vraisemblable que, la phase active étant essentiellement ZrO_2 , la décroissance de l'activité intrinsèque de l'échantillon serait provoquée par la présence d'oxyde d'yttrium en surface. La diminution beaucoup plus marquée pour les solides préparés par imprégnation de ZrO_2 semble en faveur de cette interprétation.

Ces tests apportent des informations intéressantes quant à la stabilité des catalyseurs. La figure V-14 où nous avons représenté les variations du rapport τ/τ_0 montre que le catalyseur à 1% en yttrium est nettement plus stable que les trois autres solides dont la désactivation au cours du temps est assez semblable. Ceci est quantifié et confirmé par le calcul des pentes $\Delta(\tau/\tau_0)/\Delta t$ dont les valeurs sont reportées dans le tableau V-10.

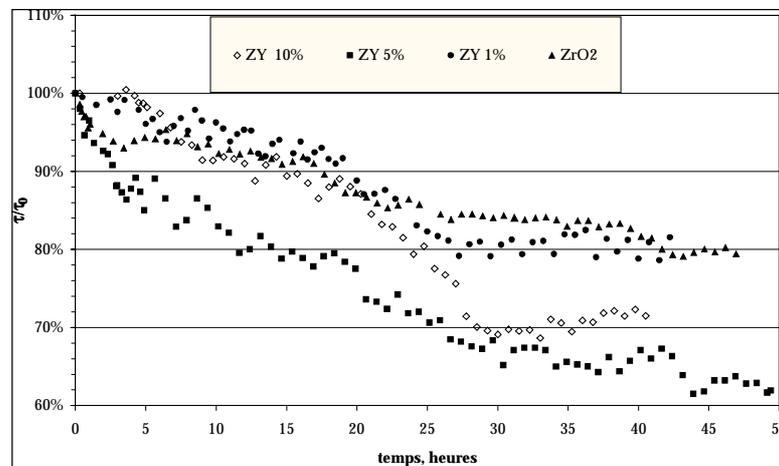


Figure V-14: représentation des courbes τ/τ_0 en fonction du temps pour la série de catalyseurs ZY préparés par coprécipitation et ZrO_2 .

catalyseur	Pente $\Delta(\tau/\tau_0) / \Delta t$
ZrO_2	-0,38
ZY 1%	-0,18
ZY 5%	-0,37
ZY 10%	-0,34

Tableau V-10 : Pente des courbes.

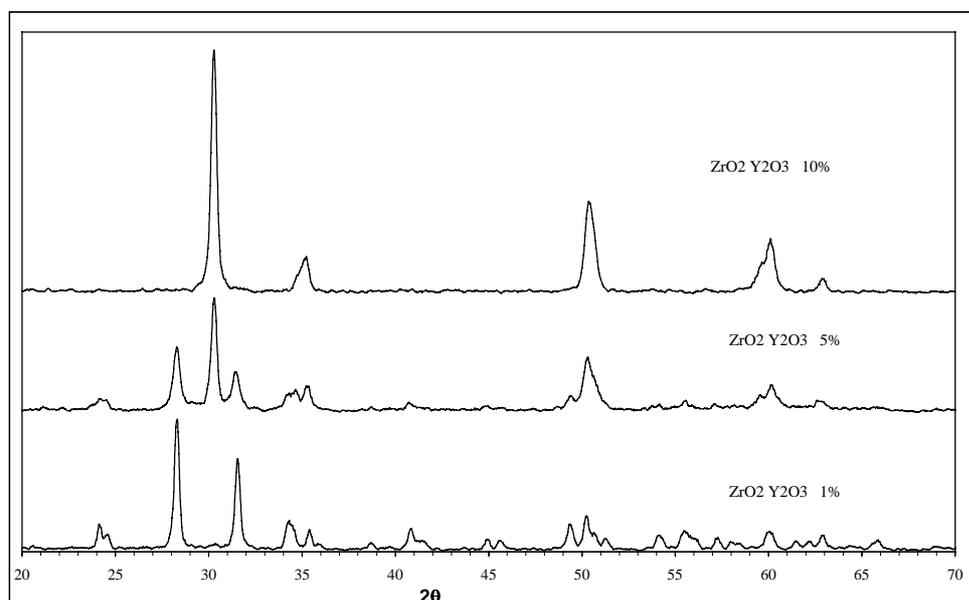
Il semblerait donc que le solide contenant 1% en yttrium et préparé par coprécipitation présente des performances catalytiques intéressantes : activité intrinsèque semblable à celle de ZrO_2 , mais meilleure activité spécifique grâce à sa plus grande aire spécifique et meilleure stabilité.

5. Caractérisations physico-chimiques après tests catalytiques

5-1. Structure

La structure des échantillons de zircons yttriés après vieillissement en laboratoire à $746^\circ C$ a été étudiée par diffraction de rayons X. Si on compare la structure avant et après test on constate qu'elle se conserve. La phase quadratique, qui disparaît dans l'échantillon de zircone commerciale, ici se conserve même après le vieillissement en usine (ZY 5%). Le dopant joue son rôle de stabilisateur de la phase quadratique. Puisque la structure se conserve, nous ne pouvons pas lier la perte d'activité à un changement ou une dégradation de la structure des solides.

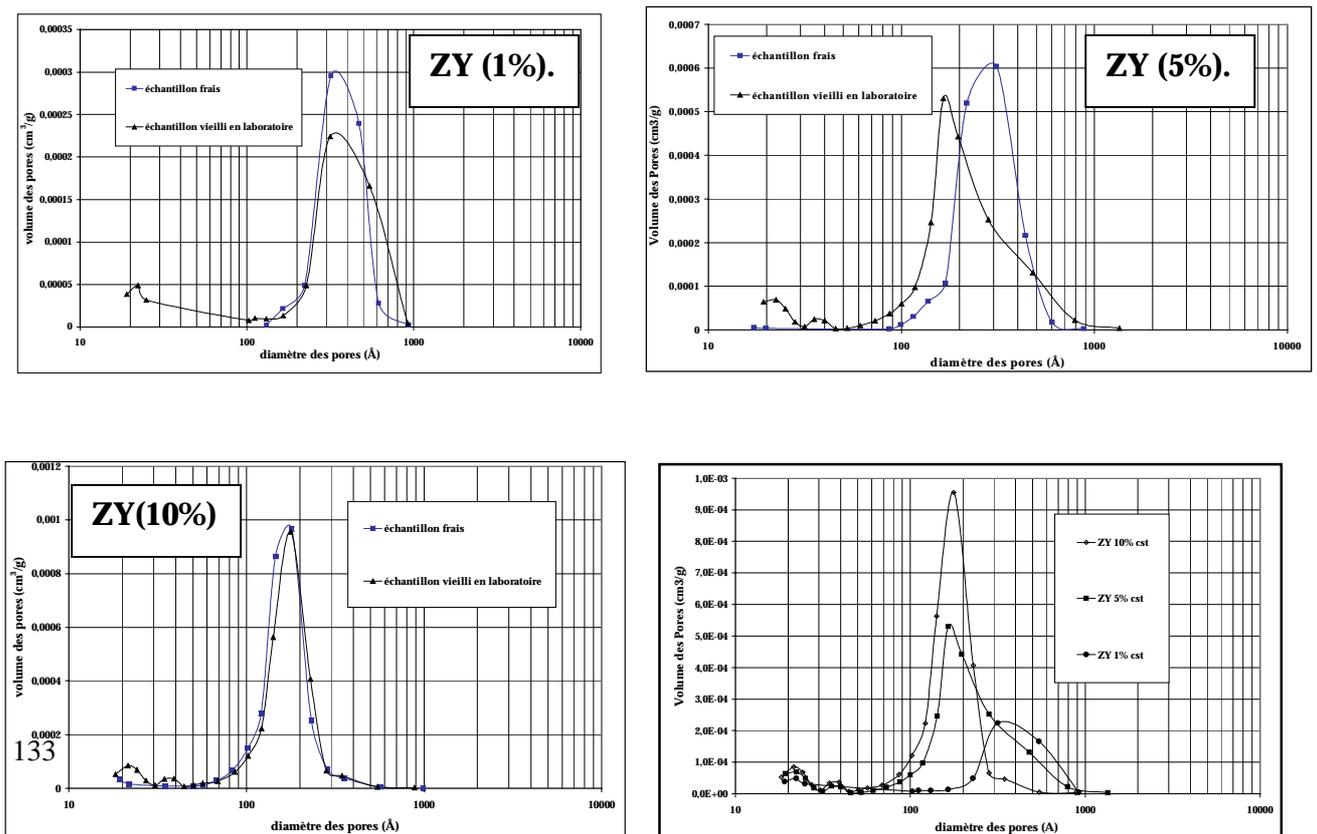
Figure V-15 : Diffractogrammes des solides ZY après test catalytique en isotherme à $746^\circ C$.



5-2. Texture

Pour chaque échantillon (frais, vieilli en laboratoire) nous avons représenté (figure V-16) la répartition des volumes des pores en fonction des diamètres des pores. Ce qui permet de suivre la variation du volume poreux en fonction du traitement de vieillissement. Pour les trois catalyseurs, après la phase de vieillissement en laboratoire, on observe une légère diminution du volume poreux, la texture reste essentiellement sous forme de mésopores, le diamètre moyen des pores s'élargit. Ces modifications sont dues à l'effet de la température et à la vapeur d'eau présente dans le flux réactionnel, ces mêmes effets sont semblables à ceux observés sur les échantillons zircone-alumine.

Figure V-16 : Comparaison de la distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour les solides ZY neufs et après vieillissement en laboratoire.



Lors des tests en isotherme à 746°C la surface spécifique reste constante (Tableau V-11). La calcination à 900°C a permis de stabiliser les échantillons. Le test se déroulant à une température inférieure à celle de la calcination, la surface se conserve. Ceci montre que la désactivation ne peut pas s'expliquer simplement par une diminution de la surface spécifique.

Tableau V-11: Variation des activités et des surfaces spécifiques.

Catalyseur et surface spécifique initiale	Test en isotherme en laboratoire (50 heures)	
	S.Spécifique	Perte d'activité
ZrY (1%) 13 m ² /g	constant	11,7 %
ZrY (5 %) 18 m ² /g	constant	19%
ZrY (10%) 19,5 m ² /g	constant	20%

5-3. Etude par XPS

Les résultats obtenus sur les échantillons après test catalytique sont résumés dans le tableau V-13 où on a reporté également des résultats de l'analyse chimique et rappelé, dans le tableau V-12, les résultats obtenus sur les échantillons frais.

Tableau V-12 : Analyse XPS échantillons frais.

catalyseurs	Composition de surface en Yttrium (% atomique)	Composition massique en yttrium (% atomique)	Ecart d'énergie en eV pour Y3d (*)
ZY 1 %	2,9	0,9	+1,1
ZY 5%	8,3	4,7	+0,8
ZY 10%	11,5	11,5	+0,1

Tableau V-13 : Analyse XPS après vieillissement en laboratoire.

Catalyseurs	Composition de surface en Yttrium (% atomique)	Composition massique en yttrium (% atomique)	Ecart d'énergie en eV pour Y3d (*)
ZY 1 %	2,9	1	+1
ZY 5%	8,2	6,7	+0,7
ZY 10%	10,7	8,7	+0,1

(*) écart entre l'énergie de liaison de l'élément Y dans ZY par rapport à l'énergie de liaison mesurée dans l'oxyde seul (Y₂O₃)

On ne relève pas de variation significative de la composition chimique globale avant et après test de stabilité compte tenu de l'incertitude sur les analyses ce qui signifie que la désactivation ne peut être liée à la perte d'un élément chimique.

La composition de la couche analysée par XPS ne semble pas varier de manière significative. Néanmoins, il semblerait que l'énergie de liaison de Y 3d_{5/2} diminue très légèrement après test (0,1 eV) et se rapproche de la valeur obtenue pour Y₂O₃, ce qui pourrait être relié à une diminution de l'interaction entre Zr et Y dans la phase mixte par suite d'une ségrégation de Y₂O₃, la quantité d'yttrium en interaction avec Zr diminuant.

III. Discussion

Les résultats de l'analyse XPS des oxydes mixtes préparés par coprécipitation semblent donc montrer que l'yttrium se trouverait sous deux formes. La première apparaît dès l'ajout des premiers atomes Y, en forte interaction avec Zr, probablement sous forme d'une solution solide. Lorsque toutes les espèces Zr sont incluses dans cet oxyde mixte (dont la teneur en Y doit être faible et de l'ordre de 1% en poids), les espèces Y supplémentaires seraient plutôt incorporées dans une phase Y₂O₃ qui pourrait en partie se trouver à la surface du solide.

L'effet de l'ajout à ZrO₂ de ces deux formes d'yttrium est différent, pour ce qui concerne l'activité et la stabilité. La solution solide aurait une activité intrinsèque assez semblable à celle de ZrO₂, elle améliore surtout la stabilité du solide, à la fois sur le plan structural (stabilisation de la phase quadratique) et sur le plan de l'activité en décomposition de N₂O, ces deux derniers phénomènes étant vraisemblablement liés.

Au contraire Y_2O_3 aurait un effet néfaste sur l'activité, puisqu'il occupe une partie de la surface du solide et masque la surface de la phase active (ZrO_2 ou l'oxyde mixte à faible teneur en Y). Il ne semble pas avoir d'effet notable sur la stabilité de l'activité des échantillons. Il peut, a priori, sembler surprenant que l'effet stabilisant de la solution solide ne se retrouve pas pour les catalyseurs à 5% et 10% en poids d'yttrium, puisque cet oxyde mixte devrait cohabiter avec Y_2O_3 excédentaire. Il est possible que cet effet stabilisant soit lié à un plus fort recouvrement de la phase active par Y_2O_3 au cours du test (Y_2O_3 s'étalant davantage sur la surface de la phase active). Un tel effet, qui ne concernerait que les toutes dernières couches de surface, pourrait ne pas être détecté par XPS qui analyse au moins une dizaine de couches, ce qui pourrait expliquer le peu de variation de la composition superficielle observée par XPS. On peut signaler ici que les analyses effectuées après un vieillissement de 3 mois des échantillons en unité de synthèse d'acide nitrique (reportés en annexe à la fin de cet ouvrage) semblent bien montrer un tel enrichissement superficiel en Y après vieillissement. La désactivation des catalyseurs au cours des tests ne semble pas être reliée à une perte de surface totale puisque celle-ci semble relativement stable. Elle pourrait être reliée à cet enrichissement de la surface par la phase Y_2O_3 , peu active, non mise en évidence par l'analyse quantitative par XPS, trop peu précise et à cause de la trop grande profondeur de la couche analysée, mais qui peut être relié à la diminution de la quantité d'espèces yttrium en forte interaction avec Zr dans la solution solide (phase active) suggérée par l'évolution de l'énergie de liaison correspondant au niveau Y $3d_{5/2}$ reportée plus haut. Une telle évolution de l'énergie de liaison de Y $3d_{5/2}$ a également été observée sur les échantillons après vieillissement en usine, mais amplifiée (voir partie annexe).

Conclusion.

Les oxydes mixtes ZrO_2 - Y_2O_3 préparés par imprégnation de ZrO_2 , ne présentent pas d'intérêt particulier. Leur activité est inférieure à celle de la zircone à cause de la présence en surface de Y_2O_3 peu actif. Leur stabilité n'est pas améliorée par rapport à celle de ZrO_2 .

Au contraire, les solides préparés par coprécipitation avec une faible teneur en Y (1 et 5% en poids) ont une meilleure activité spécifique que celle de ZrO_2 seul, cette activité décroissant lorsque la teneur en Y augmente. Cette amélioration de l'activité spécifique semble essentiellement liée à une augmentation de la surface spécifique des échantillons (qui augmente avec la teneur en Y), car l'activité intrinsèque de ces solides diminue lorsque la teneur en Y augmente, celle du solide contenant 1% en poids d'yttrium étant sensiblement la même que celle de ZrO_2 seul. Cette décroissance de l'activité intrinsèque a été attribuée à un taux de recouvrement croissant de la phase active par la phase Y_2O_3 peu active.

La présence de Y stabilise la phase quadratique de la zircone, ainsi que l'activité catalytique en décomposition de N_2O (mais seulement à faible teneur en Y dans ce dernier cas)

Tous ces phénomènes ont été expliqués par la présence de Y sous deux formes : l'une en forte interaction avec Zr responsable d'une bonne activité catalytique et de la stabilisation de la structure ainsi que de l'activité catalytique au cours des tests à température élevée, l'autre, probablement Y_2O_3 , peu active et qui tendrait à recouvrir la phase active (sa proportion en surface augmentant avec la teneur en Y et au cours des tests), entraîne une diminution de l'activité du solide par masquage de la phase active.

En conclusion, l'ajout d'une faible quantité d'yttrium à l'oxyde de zirconium, améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs. Il existe cependant une teneur optimale en additif au-delà de laquelle les performances catalytiques se dégradent.

Références bibliographiques du chapitre V.

- [1] P. Turlier, J.A. Dalmon, G.A Martin, P. Vergnon, *Appl. Catal.* 29, (1987) 305.
- [2] C. H. Perry, D.W. Liu, *J. Am. Ceram. Soc* 68 (1985) 184.
- [3] C.H. Perry, A. Feinberg, *Solid State Communications* 36 (1980) 519.
- [4] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret, P. Nortier.,*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 3941.
- [5] M. Yashima T. Hirose, M. Kakihana, Y Suzuki M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [7] 171-175 1997
- [6] C.B. Azzoni, A. Paleari, *Solid State Ionics* 44 (1991) 483-488.
- [7] W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 483-488.
- [8] A. Dwivedi, A.N. Cornack, *Philosophical Magazine A* 61 (1990) 1-22.
- [9] A. J. Burggraf, *Adv. Solid State Chem* 1 (1989) 259-293.
- [10] A.S. Nowick, *Difusion in crystalline Solids*, Ed. G.E. Murch A.S. Nowick, p143 ,1984, Academic Press.
- [11] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, *Adv. in Env. Research* 4 (2000) 325-338.
- [12] J. Grimblot, *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques.* (édition Masson)
- [13] S. Rossignol, C. Especel, D. Duprez, *Studies in surface Science and Catalysis* 30 Grenade.
- [14] S. Rossignol, Y. Maldier, D. Duprez, *Cat. Today* 50 (1999) 261-27.
- [15] P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.S. Ross, *Appl. Catal.* 57 (1990) 127.
- [16] A.A.M. Ali, M.I. Zaki, *Termochimica Acta* 336 (1999) 17-25.
- [17] P.C. Rivas, J.A. Martinez, M. C. Caracoche, A.R. Lopez Garcia, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [5] (1995) 1329-34.
- [18] H.K. Mishra, K.M. Parida, *Appl. Catal. A : General* 184 (1999) 219-229.
- [19] M.L. Rojas- Cervantes, R.M. Martin Arenda, A.J. Lopez Peinado, J.D Lopez-Gonzalez, *J. Mat. Sci.* 29 (1997) 3743-3748.
- [20] G. Stephanic, I.I. Stephanic, S. Music, *Mat. Chem. Phys.* 65 (2000) 197-207.
- [21] J. Livage, K. Doi, C. Mozières, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 349.
- [22] R. Srinivasan, B.H. Davis, *J. Colloid Interface Sci.* 156 (1993) 400.
- [23] M. Yashima, K. H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067.

- [24] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2865.
- [25] V.G. Keramidis, W.B White, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 22.

Chapitre VI

Oxydes Mixtes $\text{ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$

Chapitre VI

Oxydes Mixtes ZrO_2 - CeO_2

Introduction

Nous avons étudié dans cette dernière partie les performances de ZrO_2 modifié par ajout de Cérium.

L'un des moyens de préparer des solides CeO_2 - ZrO_2 thermiquement stables est d'utiliser une méthode de fabrication des céramiques (calcination des sels à 1873 K) [1] mais cette méthode est peu intéressante en catalyse car on aboutit à des solides avec de faibles surfaces spécifiques. Les applications récentes des oxydes mixtes CeO_2 - ZrO_2 notamment en catalyse de post-combustion automobile [2,3] a nécessité une adaptation des méthodes de synthèse de ces matériaux. La préparation par imprégnation d'un support de cérine ou de zircone peut conduire à l'agglomération des particules en surface. Se pose alors le problème de l'homogénéité de l'échantillon. Les méthodes classiques de fusion des sels sont désormais remplacées par des méthodes sol-gel, et/ou par microémulsion [4,5,6].

La formation de solutions solides entre CeO_2 et ZrO_2 permet d'obtenir des oxydes mixtes bien homogènes. Par ailleurs, l'homogénéité du matériau contribue à stabiliser la surface spécifique [7,8]. La formation de solutions solides est à l'origine de propriétés physico-chimiques particulières de ces oxydes, par exemple l'insertion de Zr^{4+} dans le réseau de cérine entraîne une diminution de la température de réduction de 827°C pour la cérine à 627°C lorsqu'on forme les oxydes cérine zircone.

De nombreuses solutions solides ont été identifiées [8-17] en fonction de la composition en zirconium et cérium, certaines étant stables d'autres métastables. Cependant il ne semble pas avoir actuellement de consensus concernant le domaine de

stabilité de ces différentes phases selon la composition, même si certains auteurs ont tenté d'établir une classification de la structure de l'oxyde mixte en fonction de la teneur en Ce (Tableau VI-1) [9,13,15,18,19].

Tableau VI-1 : Influence de la méthode de préparation sur les caractérisations structurales des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

méthode	Précurseurs	Traitement (°C)	Composition $Ce_xZr_{1-x}O_2$	Structures	Réf.	
Sol-gel	$Zr(OC_3H_7)_4$, $Ce(NO_3)_3$	600	$x=0,16$	q	(15)	
			$0,5 \leq x \leq 0,75$	c + q		
			$x=0,75$	c		
			$0,75 \leq x \leq 1$	c		
	$Zr(O-C_4H_9)_4$	500	$x=0,5$	c + q	(13)	
			$0 \leq x \leq 0,2$	m		
			$0,2 \leq x \leq 0,4$	q		
			$0,4 \leq x \leq 0,65$	q'		
			$0,65 \leq x \leq 0,8$	q''		
			$0,8 \leq x \leq 1$	c		
Coprecipitation	$ZrOCl_2, CeCl_3$	500	$x < 0,2$	m	(19)	
			$0,2 < x < 0,5$	q		
				$0,5 < x$	c	
		$ZrO(NO_3)_2, ZrO(Cl)_2, Ce(NO_3)_3$	600	$x=0,16$	q	(18)
			$0,5 \leq x \leq 1$	c + q		
	$ZrO(NO_3)_2, Ce(NO_3)_3$	900	$0,07 \leq x \leq 0,15$	q	(9)	
				$0,5 \leq x \leq 0,8$		c + q
			$x \geq 0,8$	c		
			$x=0,8$	c	(9)	
			$x=0,68$	c		
			$x=0,5$	q''		
			$x=0,15$	q		
			$x=1$	c		

m : structure monoclinique ; c : structure cubique ; q q' q'' structure quadratique.

q'' est une phase métastable intermédiaire entre la phase quadratique et la phase cubique.

Nous avons reporté dans le tableau VI-2 les domaines d'existence des phases de l'échantillon $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en fonction de la teneur en cérium selon la classification de Yashima [17].

Tableau VI-2 : Structure de l'oxyde mixte $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en fonction de la teneur en cérium, classification proposée par Yashima.

Phase	Composition % mol CeO_2	Paramètre c/a
Monoclinique (m)	0-10	-
Tetragonal (q)	10-30	>1
Tetragonal (q')	30-65	>1
Tetragonal (q'')	65-80	1
Cubic (c)	80-100	1

a,c paramètres de maille

L'insertion de Zr dans le réseau de la cérium produit des déformations importantes du réseau cristallin de la cérium qui engendrent un affaiblissement de la liaison Ce-O et permet donc d'accroître la mobilité des espèces oxygène. Cette propriété est particulièrement importante en catalyse de post combustion automobile, l'amélioration de la capacité de stockage de l'oxygène des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ permettrait d'élargir la fenêtre de fonctionnement des catalyseurs trois voies [19-21].

D'autres applications catalytiques mettent en œuvre ce type de matériaux à base de cérium zircon, plus particulièrement la combustion catalytique du méthane. Un travail récent [22] montre que le solide de composition $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ présente un maximum de surface spécifique et surtout une meilleure résistance au cours d'un vieillissement hydrothermal à 1000°C.

Sur la base de ces considérations les solides de type cérium zircon sont potentiellement des matériaux intéressants pour décomposer N_2O à haute température. Nous avons sélectionné une méthode de préparation moins contraignante que celles évoquées précédemment. Il s'agit de coprecipiter les sels sous forme d'hydroxyde. Des études antérieures [23] montrent qu'il est possible d'obtenir par cette méthode simple à mettre en œuvre des zircons de grande surface spécifique (160 m^2/g) après calcination à 500°C.

Le pH de précipitation semble un paramètre important qui peut influencer les caractéristiques structurales de la zircon finalement obtenue après calcination du précurseur. Dans le cas d'oxydes mixtes le pH est un paramètre important dans la

mesure où selon les conditions choisies la ségrégation des phases ZrO_2 et CeO_2 pourrait intervenir au détriment de la formation de solutions solides.

Afin d'examiner l'influence des conditions de pH, deux séries de solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ont été préparées par coprécipitation à pH constant et à pH variable. L'influence des paramètres de la préparation sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques a été étudiée.

I. Influence des conditions de pH lors de la coprécipitation des hydroxydes de zirconium et de cérium sur les propriétés structurales et texturales des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

1. Rappels des procédures expérimentales

Le protocole est décrit dans la partie expérimentale. Rappelons que le précurseur sous la forme hydroxyde est formé en ajoutant goutte à goutte une solution d'ammoniaque (13 M) à la solution de nitrates de cérium et de zirconium jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 9-9,5. Dans le cas des catalyseurs préparés à pH constant la coprécipitation est menée dans un tampon ammoniacal (pH =9,2) par ajouts successifs de la solution contenant Zr^{4+} et Ce^{4+}

1-1. Etude des hydroxydes de zirconium et de cérium

1-1-1. Précurseur de ZrO_2

Sur la figure VI-1 sont superposées les courbes obtenues en analyses thermique et thermogravimétrique pour l'hydroxyde de zirconium. On observe initialement deux signaux endothermiques caractérisés par un maximum à 77°C, et un épaulement vers 160°C, chacun corrélé à une perte de masse. La première perte de masse correspond à la transformation de $Zr(OH)_4$ en $ZrO_2 \cdot H_2O$, tandis que la seconde est reliée à la déshydratation du produit en ZrO_2 [8,9,19,24-27]. Ce qui correspond à une perte de masse de 22,9% ce qui semble correspondre à la transformation de l'hydroxyde $Zr(OH)_4$ en ZrO_2 (perte de masse théorique 22,6%).

Un signal exothermique très intense est observé à 444°C sans perte de masse. D'après les analyses par diffraction des rayons X (DRX) réalisées en montée de température ce signal exothermique correspondrait à la cristallisation de ZrO_2 sous forme quadratique.

Les changements cristallographiques qui interviennent lors du traitement thermique de l'hydroxyde de zirconium sont illustrés figure VI-2.

Les diffractogrammes entre 20°C et 300°C sont caractéristiques d'une phase amorphe. Au-delà de cette température, une cristallisation intervient, mise en évidence par l'affinement des raies à 30,3°; 35,1°; 50,1° et 59,9° caractéristiques d'une phase ZrO_2 quadratique (q). Cette phase est conservée jusqu'à 900°C. A partir de 700°C, apparaissent progressivement des raies supplémentaires de faible intensité à 34,4° et 58,3° d'abord peu visibles jusqu'à 800°C mais plus nettes ensuite, ces raies sont caractéristiques d'une phase monoclinique (m). Cette tendance est accentuée sur le diffractogramme enregistré après refroidissement à température ambiante avec la formation de raies à 28,5°(m) et à 31,5°(m), alors que l'intensité de la raie à 30,3° (q) diminue.

Ces modifications témoignent du développement d'une phase monoclinique au détriment de la phase quadratique qui semble se poursuivre lors du refroidissement. Les conditions de refroidissement de l'échantillon vont influencer la formation des phases cristallines. Un refroidissement très rapide favoriserait la structure présente à 900°C. Par contre une descente en température plus lente laisserait le temps au système de se détendre et favoriserait le développement de la phase monoclinique.

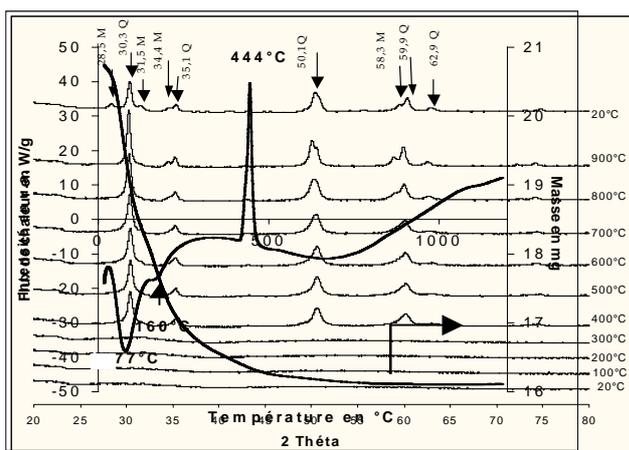


Figure VI-1 : Diagramme TG-ATD de $Zr(OH)_4$ préparé à pH variable.

Figure VI-2 : Diagrammes DRX en montée de température, $Zr(OH)_4$ préparé à pH variable.

Q : ZrO_2 quadratique.

M : ZrO_2 monoclinique.

1-1-2. Précurseur de CeO_2

Les diagrammes TG-ATD du précurseur de CeO_2 préparé à pH variable sont présentés figure VI-3. Le processus endothermique vers $72^\circ C$ correspond à une perte d'eau faiblement liée. On observe ensuite un faible signal exothermique, vers $275^\circ C$ qui devrait être associé à la cristallisation du solide. La faible intensité de ce signal est surprenante. Elle est vraisemblablement due à la superposition d'un signal endothermique lié à la déshydratation et du signal exothermique de cristallisation. La déshydratation du solide se poursuit jusqu'aux environs de $500^\circ C$. L'échantillon perd environ 15,3% de sa masse initiale qui correspond vraisemblablement à la transformation de l'hydroxyde $Ce(OH)_4$ en CeO_2 (perte de masse théorique de 17%).

L'analyse DRX (figure VI-4) en montée de température semble confirmer cette hypothèse. Le diagramme de diffraction montre l'affinement des raies centrées aux valeurs $2\theta = 28,5^\circ; 33,3^\circ; 47,5^\circ$ et $56,3^\circ$ témoigne de la cristallisation de CeO_2 cubique (fiche JCPDF : 78-0694) qui intervient entre 200 et $300^\circ C$. L'affinement des raies est nettement plus marqué pour CeO_2 que pour ZrO_2 témoignant une plus forte sensibilité de CeO_2 au frittage.

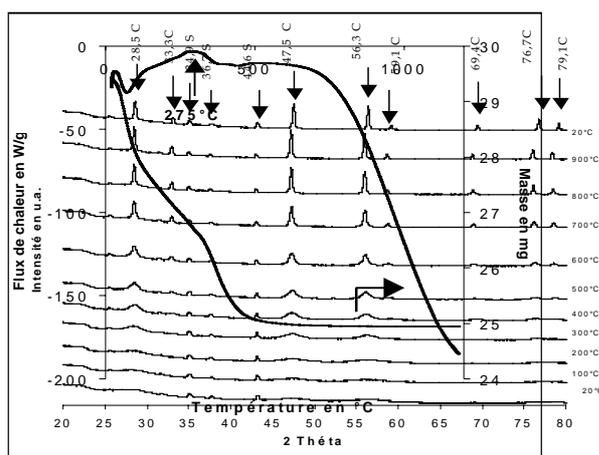


Figure VI-3 : Diagramme TG-ATD de $Ce(OH)_4$ préparé à pH variable.

Figure VI-4 : Diagrammes DRX en montée de température $Ce(OH)_4$ préparé à pH variable.
C : CeO_2 cubique.

1-2. Les précurseurs des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Les thermogrammes obtenus sur les échantillons copécipités à pH variable sont reportés sur la figure VI-5 et comparés à ceux obtenus pour les oxydes seuls. Vers 275°C le faible signal exothermique précédemment décrit sur l'hydroxyde de cérium apparaît sur les précurseurs enrichis en cérium $x \geq 0,52$ ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) à des températures légèrement supérieures, alors que pour le précurseur à forte teneur en Zr, $x = 0,15$ on retrouve le signal exothermique attribué à la cristallisation d'une phase quadratique ZrO_2 mais à des températures légèrement inférieures (vers 425°C).

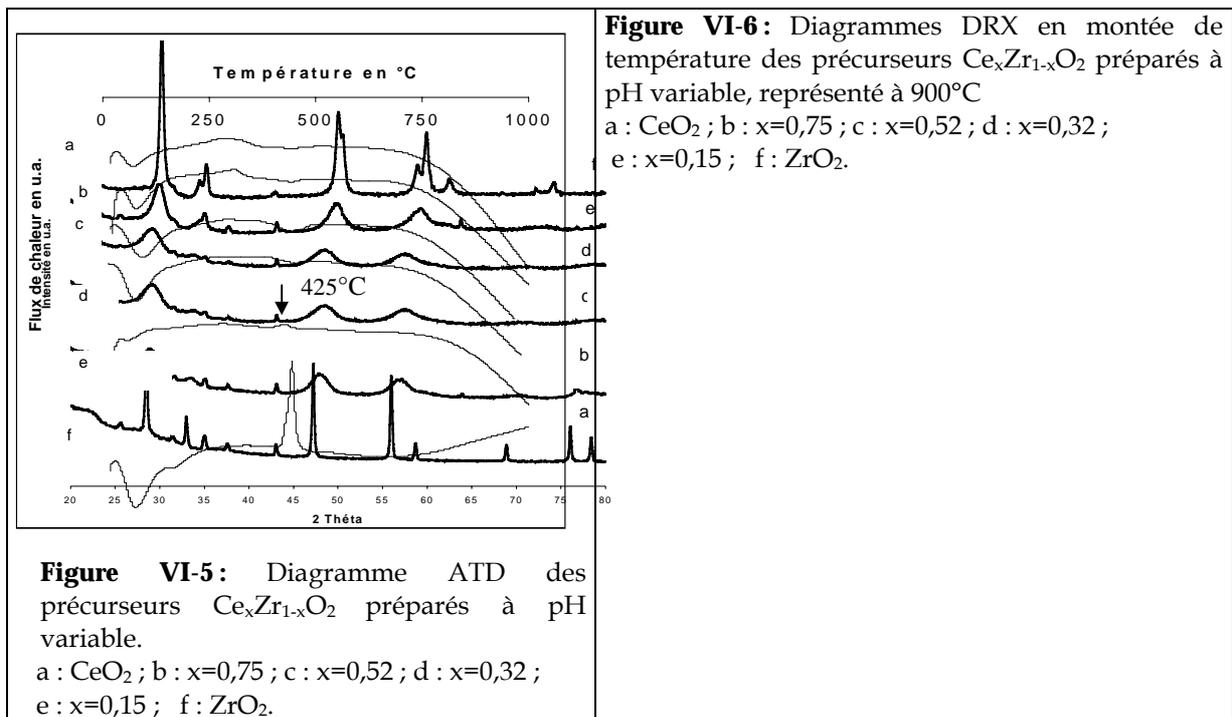


Figure VI-6: Diagrammes DRX en montée de température des précurseurs $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH variable, représenté à 900°C
a : CeO_2 ; b : $x=0,75$; c : $x=0,52$; d : $x=0,32$;
e : $x=0,15$; f : ZrO_2 .

L'étude par DRX des précurseurs hydroxydes (figure VI-6) en montée de température apporte des éléments de discussion supplémentaires. Nous n'avons pas reporté l'ensemble des diffractogrammes enregistrés entre 25 et 900°C, mais seulement ceux obtenus à 900°C (figure VI-6). Notons simplement qu'une cristallisation pour les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ intervient systématiquement entre 200°C et 300°C. Les diffractogrammes des oxydes mixtes enregistrés à 900°C se singularisent par rapport à ceux obtenus pour ZrO_2 et CeO_2 par un élargissement et un déplacement des raies qui ne coïncident plus avec celles caractérisant les oxydes ZrO_2 et CeO_2 . Ces modifications sont résumées dans le tableau VI-3. Les positions des raies caractéristiques de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ sont localisées à des valeurs 2θ intermédiaires entre celles observées sur les diffractogrammes de ZrO_2 et CeO_2 . La plus grande largeur des raies pour les oxydes mixtes peut être reliée à la présence de cristallites plus petites que pour les oxydes simples ou à une inhomogénéité dans la composition des cristallites.

Tableau VI-3 : Position et largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense du diffractogramme.

catalyseur	Position de la raie 2θ °	Largeur à mi-hauteur
ZrO_2	30,2°	0,48°
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$	29,9°	0,9°
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	29,6°	1,15°
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	29,2°	1,14°
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	28,8	1,09°
CeO_2	28,5°	0,3°

2. Précurseurs préparés à pH constant

2-1. Hydroxydes de zirconium et de cérium

Le précurseur de ZrO_2 obtenu en solution tampon se comporte de façon identique à celui obtenu à pH variable en ce qui concerne l'évolution des propriétés structurales du solide au cours de la montée en température. A partir de 300°C, l'hydroxyde de zirconyle se transforme d'abord en phase quadratique puis partiellement en phase monoclinique plus particulièrement au cours du refroidissement (Figure VI-7).

L'analyse TG-ATD (figure VI-8), aboutit à un diagramme différent de celui obtenu pour le précurseur à pH variable. Le signal exothermique à 450°C attribué à la cristallisation de ZrO_2 quadratique est présent mais de faible intensité. L'intensité de ce signal est probablement atténuée par la présence de signaux endothermique qui s'accompagnent d'une perte de masse initiale de 27,5%. Cette perte de masse est attribuée au processus de déshydratation mais également à la décomposition de nitrates résiduels.

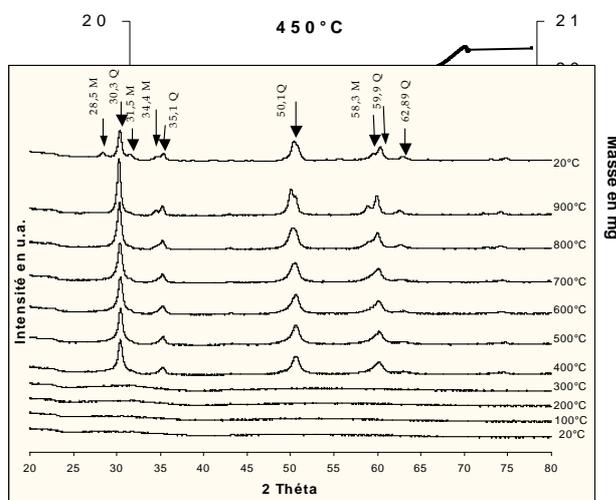


Figure VI-8 : Diagramme TG-ATD de $Zr(OH)_4$ préparé à pH constant.

Figure VI-7 : Diagrammes DRX en montée de température de $Zr(OH)_4$ préparé à pH constant. Q : ZrO_2 quadratique ; M : ZrO_2 monoclinique.

Dans le cas de l'hydroxyde de Cérium, l'analyse thermique est principalement caractérisée par un signal très endothermique vers 250°C (Figure VI-9) précédée de deux petits signaux endothermiques à 130°C et 170°C. On observe pour le précurseur CeO_2 une perte de masse plus conséquente que celle observée dans le cas du traitement du précurseur préparé à pH variable (15,3% contre 54,3% de variation de masse). Dans ce domaine de température (70°C-320°C) pourrait intervenir l'élimination des nitrates [28]. Leur rétention plus importante dans les solides coprecipités en solution tampon pourrait résulter d'un lavage insuffisant des précurseurs. En effet la solution tampon est obtenue à partir d'ammoniaque et d'acide

nitrique de façon à obtenir des concentrations en ammoniacque et en ion ammonium égales à 5 mol/L. La concentration d'ions nitrates, présents en solution au cours de la préparation à pH constant, est très supérieure à celle de la série préparée à pH variable. Le signal correspondant à la cristallisation de la cérine semble masqué par le signal dû à la décomposition des nitrates.

D'autres auteurs proposent une autre interprétation où l'observation d'un signal endothermique à 220°C correspond au domaine de cristallisation de la structure de type fluorite de CeO_2 [24,29]

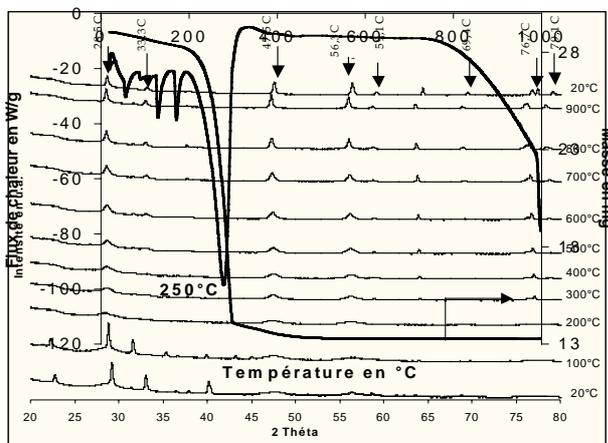


Figure VI-9 : Diagramme TG-ATD de $Ce(OH)_4$ préparé à pH constant.

Figure VI-10 : Diagrammes DRX en montée de température de $Ce(OH)_4$ préparé à pH constant. C : CeO_2 cubique.

Les diffractogrammes enregistrés dans ce domaine de température (20°C et 200°C) sont caractérisés par des raies aux valeurs d'angle $2\theta = 23^\circ, 29^\circ, 33^\circ$ et 40° associées à des nitrates d'ammonium, qui disparaissent au delà de 200°C. Ces évolutions mettent en évidence la disparition des nitrates d'ammonium qui se décomposent sous l'effet de la température. La croissance de la phase CeO_2 cubique débute à partir de 300°C (figure VI-10).

2-2. Les précurseurs des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Les thermogrammes obtenus sur $Ce_xZr_{1-x}O_2$ diffèrent de ceux obtenus sur ZrO_2 et CeO_2 principalement par un signal exothermique situé entre 250°C et 300°C. Dans le cas du solide de composition $x=0,15$ on distingue un pic exothermique

supplémentaire dans la zone de température de cristallisation de la zircone quadratique (figure VI-11).

Le pic à 250°C pourrait résulter de la cristallisation de CeO_2 . Cependant cette attribution semble discutable son intensité ne semble pas liée à la composition en cérium. Par conséquent il n'est pas simplement représentatif d'une cristallisation de la phase CeO_2 . Une interprétation alternative peut être proposée sur la base des analyses DRX en programmation de température, où on observe la cristallisation des composés $Ce_xZr_{1-x}O_2$ entre 200°C et 300°C. Ce pic exothermique à 250°C pourrait donc résulter de la cristallisation de solutions solides.

Dans la figure VI-12 nous avons représenté les diffractogrammes enregistrés à 900°C au cours de la programmation de température, les mêmes tendances sont observées sur la position et la largeur des raies que précédemment pour la série à pH variable.

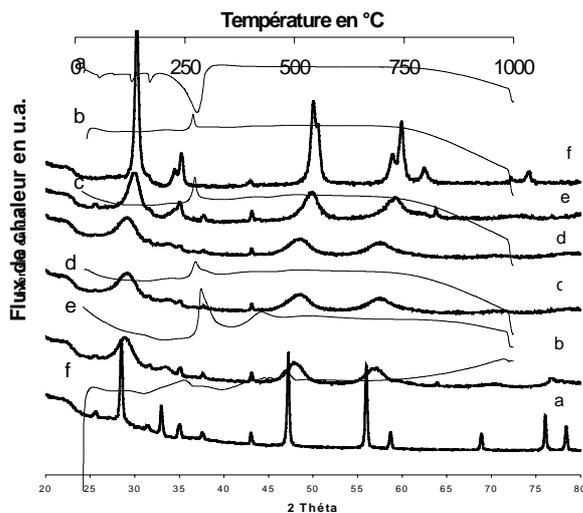


Figure VI-11: Diagramme ATD des précurseurs $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH constant.
a : CeO_2 ; b : $x=0,75$; c : $x=0,52$; d : $x=0,32$;
e : $x=0,15$; f : ZrO_2 .

Figure VI-12: Diagrammes DRX en montée de température des précurseurs $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH constant représentés à 900°C
a : CeO_2 ; b : $x=0,75$; c : $x=0,52$; d : $x=0,32$;
e : $x=0,15$; f : ZrO_2 .

II. Caractérisation Physico-chimiques des solides après calcination à 900°C

1. Etude par diffraction des rayons X

Les précurseurs séchés à 100°C ont été calcinés sous air au four à moufle à 900°C pendant 8 heures, les échantillons sont finalement refroidis jusqu'à température ambiante (le retour à température ambiante est assez lent environ 5 heures).

Les diffractogrammes sur les solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$, ZrO_2 et CeO_2 calcinés ont été enregistrés à température ambiante (Figure VI-13 et 14). Il est intéressant de les comparer à ceux enregistrés à 900°C au cours de l'étude en programmation de température (Figures VI-6 et VI-12) pour juger de l'effet du temps de traitement thermique sur les propriétés structurales des solides.

Les diffractogrammes de la zirconite, obtenus après calcination à 900°C, sont en accord avec ceux issus de l'étude en montée de température par DRX. On obtient un mélange de phases monoclinique et quadratique. Pour les échantillons calcinés dans le four à moufle, on constate le développement de la phase monoclinique au détriment de la phase quadratique sur ZrO_2 . Dans le four à moufle, le retour à la température

ambiante s'effectue plus lentement ce qui laisse plus de temps au solide d'évoluer. Par contre lors de l'analyse par DRX le retour à température ambiante est beaucoup plus rapide, car il s'effectue sous flux d'oxygène et par conséquent le système a moins de temps pour évoluer avant l'enregistrement du dernier diffractogramme.

Il est difficile de discuter de l'effet des conditions de pH cependant on observe des raies plus fines pour le solide préparé à pH variable, et une stabilisation plus importante de la phase quadratique sur l'échantillon résultant d'une précipitation en milieu tampon. Plusieurs facteurs peuvent être responsables de la stabilisation de la phase quadratique, par exemple l'obtention de particules de zircon de petites tailles. La littérature [28,30-32] mentionne que la structure quadratique est favorisée pour des particules de taille inférieure à 30 nm. La transition de la phase quadratique ZrO_2 en monoclinique peut être liée au grossissement des cristallites et à la relaxation de la tension interne se produisant sous l'effet du traitement thermique.

Ces résultats semblent concordants avec les changements structuraux que nous observons dans le cas de ZrO_2 . La précipitation à pH constant semblerait plus favorable à l'obtention de cristallites plus petites que celles obtenues à pH variable.

Figure VI-13 : Comparaison des diffractogrammes enregistrés après calcination à 900°C de la série de catalyseurs préparés à pH constant.

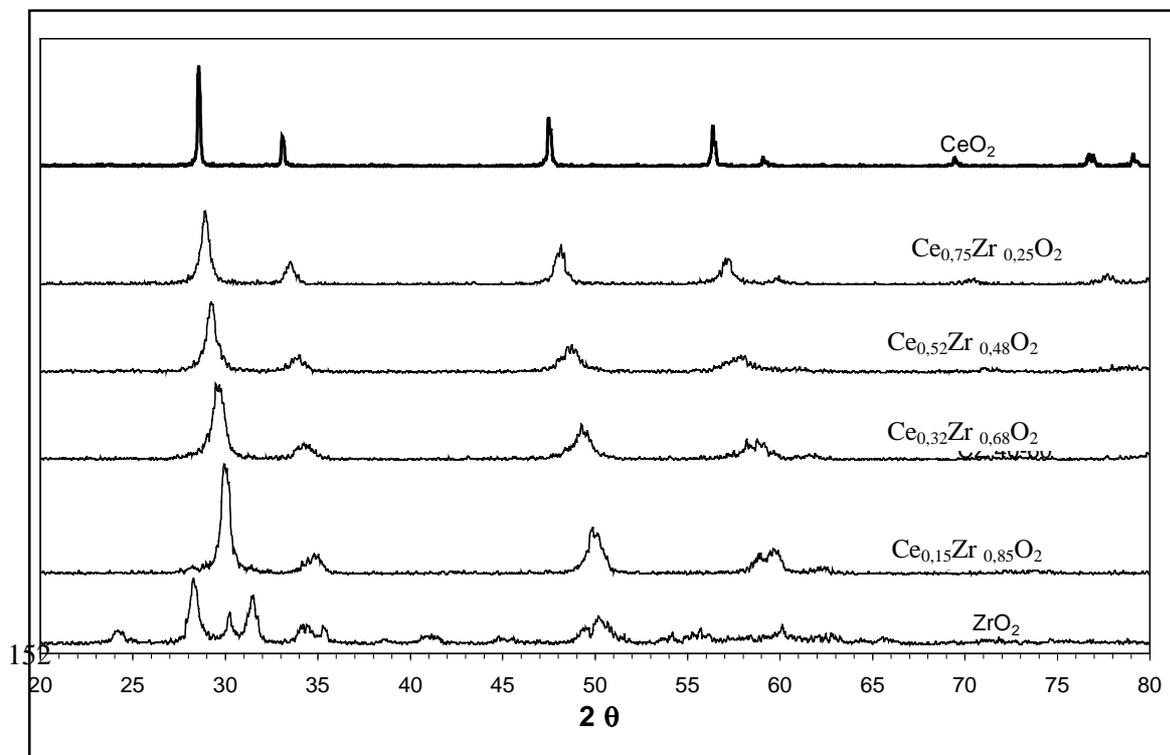
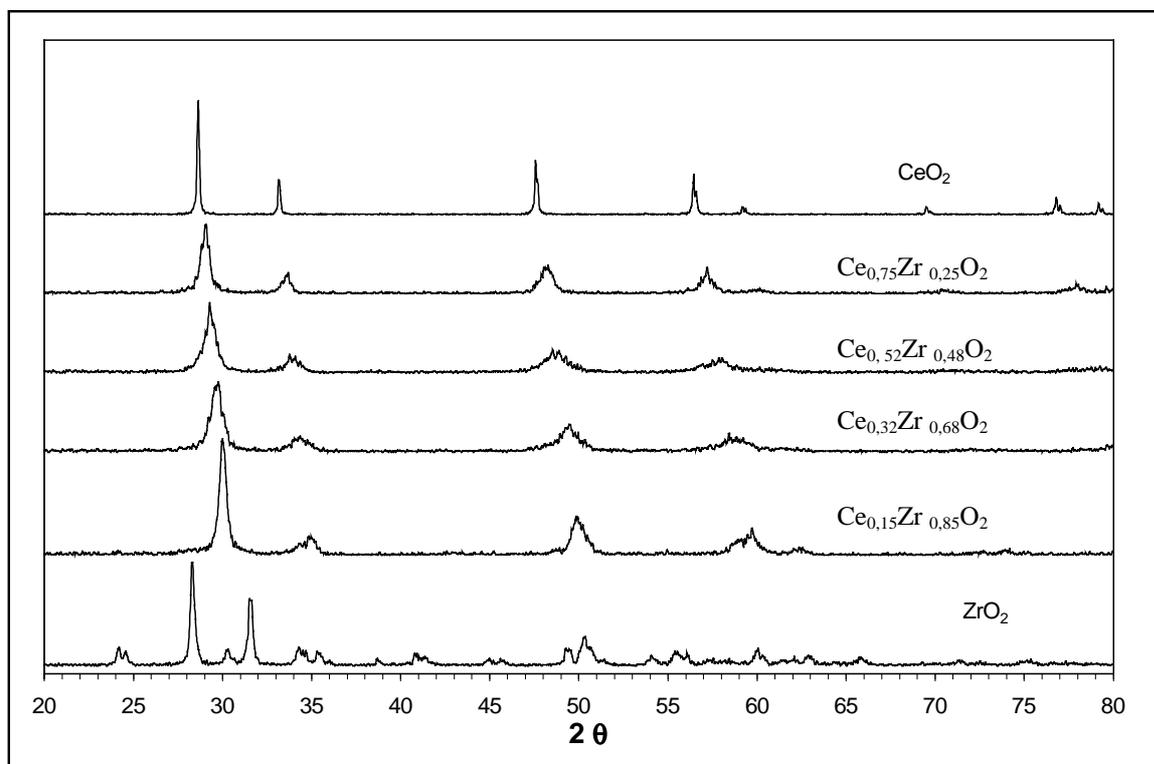
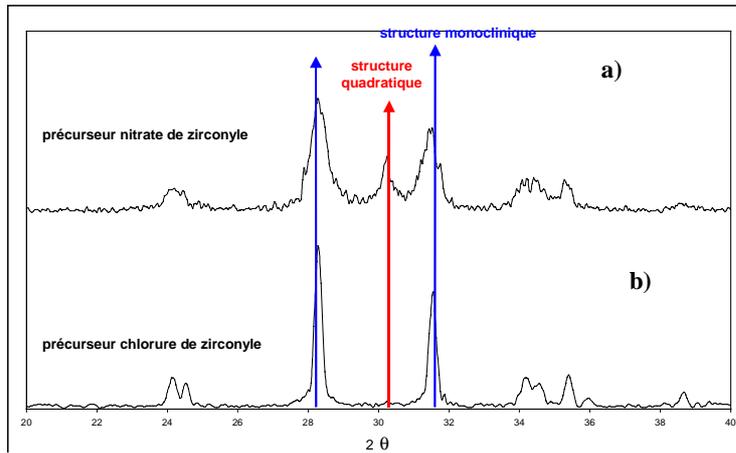


Figure VI-14 : Comparaison des diffractogrammes enregistrés après calcination à $900^\circ C$ de la série de catalyseurs préparés à pH variable.



L'influence de la nature du précurseur sur la structure (monoclinique ou quadratique) de ZrO_2 a été étudiée. Le diffractogramme obtenu après calcination de l'hydroxyde de zirconium à $900^\circ C$, préparé à pH constant à partir d'une solution de nitrate de zirconyle, est reporté sur la figure VI-15 a. On distingue les raies, les plus intenses caractéristiques de ZrO_2 monoclinique à $2\theta = 28,1^\circ$ et $31,2^\circ$ et de la phase quadratique $2\theta = 30,2^\circ$. Si on compare cet échantillon à un autre préparé précédemment (chapitre V) à partir d'un chlorure de zirconyle (à pH constant), on constate que les caractéristiques structurales de ZrO_2 sont différentes avec l'absence de la phase

quadratique et des raies plus fines dues à l'existence de cristallites plus grosses dans le cas de ZrO_2 obtenu à partir d'une solution de chlorure de zirconyle (fig. VI-15 b). Le pourcentage de phase monoclinique et quadratique de chaque échantillon est indiqué



dans le tableau VI-4.

Figure VI-15 : Diffractogrammes de ZrO_2 préparé à partir de deux sels différents, influence sur la structure.

Sel précurseur
% de phase présente

monoclinique
quadratique

Chlorure de zirconyle
100
0

Nitrate de zirconyle
78
22

Tableau VI-4 : pourcentage de phase monoclinique et quadratique dans l'échantillon de ZrO_2 en fonction du sel précurseur utilisé pour la synthèse.

La nature du sel précurseur semble donc avoir une influence sur la stabilité de la phase quadratique. La phase quadratique métastable est favorisée lorsqu'on travaille avec le nitrate de zirconyle. Ce résultat a été interprété dans les travaux de Stéphanic [28] par l'influence de la nature du sel précurseur sur le contrôle de la taille de cristallites et finalement de la stabilité de la phase quadratique de ZrO_2 . Cette interprétation serait

en accord avec l'hypothèse de Garvie [30-32] sur la taille limite de cristallite pour laquelle la phase quadratique est plus stable.

Dans le cas de CeO_2 , la structure cubique est conservée après calcination à $900^\circ C$, on observe parallèlement un affinement des raies plus marqué témoignant la plus grande sensibilité de CeO_2 au frittage.

Enfin concernant les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$, les positions des raies restent inchangées par rapport aux diffractogrammes enregistrés à $900^\circ C$ après une montée en température. En revanche on observe des raies plus fines qui montrent également une cristallisation plus importante avec la durée du traitement thermique. D'autre part le mode de préparation (pH constant ou variable) ne semble pas avoir d'influence sur la structure des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Les changements de position et d'intensité des raies qui caractérisent les oxydes mixtes mettent en relief un arrangement différent des éléments dans le réseau cristallin.

Une interprétation de ces modifications peut être proposée, en examinant les caractéristiques structurales de solutions solides de référence (tableau VI-5). L'insertion de Zr^{4+} dans le réseau cubique de CeO_2 va entraîner des variations sur la valeur du paramètre de maille a , celui-ci diminue lorsque la teneur en zirconium croît, sachant que le rayon ionique de Zr^{4+} est inférieur à celui de Ce^{4+} ($0,84 \text{ \AA}$ contre $0,97 \text{ \AA}$). Le tableau VI-5 qui résume les caractéristiques cristallographiques de solutions solides cériine-zircone montre que la structure des solutions solides est fonction de la teneur en éléments.

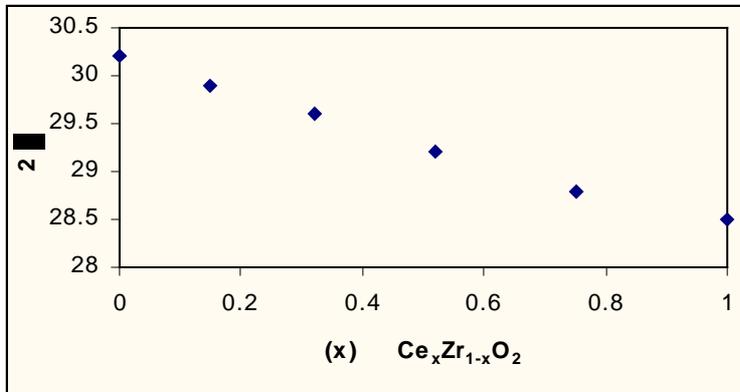
Tableau VI-5 : identification de la géométrie de la structure selon les fiches JCPDS.

Echantillon expérimental	Numéro de fiche JCPDS	Formule	structure	Paramètre de maille	Densité
CeO_2	78-0694		cubique	$a : 5,410$	7,21
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	28-0271	$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	cubique	$a : 5,349$	6,93
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	34-1439	$Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$	cubique	$a : 5,304$	6,79
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	26-0359	$Ce_{0,4}Zr_{0,6}O_2$	quadratique	$a : 5,2677$ $c : 6,034$	

Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂	80-0785	Ce _{0,18} Zr _{0,82} O ₂	quadratique	a : 3,641 c : 5,244	6,30
ZrO₂	37-1484	m- ZrO ₂	monoclinique a : 5,312; b:5,212; c: 5,147; β = 99,2°		5,81
	80-2155	q- ZrO ₂	Quadratique a : 3,606; c : 5,129		6,12

Pour les fortes teneurs en Ce ($x = 0,75$ et $0,52$) les solutions solides cristallisent dans une structure cubique semblable à celle de la cérine. Pour les fortes teneurs en Zr ($x = 0,32$ et $0,15$) la structure des solutions solides est de type quadratique.

Le déplacement continu de l'ensemble des raies des diffractogrammes pour les oxydes mixtes, notamment de la raie la plus intense au voisinage de 29° vers des valeurs d'angle 2θ plus faibles lorsque la composition atomique x en Ce augmente, semble donc en accord avec la formation de solutions solides (figure VI-13 et tableau VI-6).



catalyseur Position de la raie	Figure VI-16 : Représentation de la position de la raie la plus intense en fonction de la teneur en Ce.
CeO₂ 28,5°	
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ 28,8°	
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂ 29,2°	
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂ 29,6°	

$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ 29,9°	
ZrO_2 30,2°	
Tableau VI-6: Evolution de la position de la raie la plus intense en fonction de la teneur en Ce.	

2. Etude par spectroscopie Raman des échantillons calcinés

Les spectres Raman de la zircone après calcination à 900°C pendant 8 heures, représentés figures VI-17 et VI-18, sont complexes. Les bandes 639 ; 610 ; 465 ; 320 ; 268 ; 150 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase quadratique et les bandes 639 ; 616 ; 580 ; 560 ; 536 ; 502 ; 476 ; 381 ; 348 ; 334 ; 306 ; 223 ; 191 ; 180 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase monoclinique de la zircone. Les spectres Raman obtenus pour ZrO_2 résultent de la superposition des bandes des deux phases de la zircone. Le spectre est dominé par les raies de la zircone monoclinique beaucoup plus intenses, l'existence de ZrO_2 quadratique est mise en évidence par les bandes à 145 cm^{-1} et 268 cm^{-1} .

Si on compare les spectres Raman de ZrO_2 en fonction de la méthode de préparation, on constate que l'intensité des bandes caractéristiques à 180 et 191 cm^{-1} diminue alors que l'intensité de la bande à 268 cm^{-1} croît sur le spectre de ZrO_2 préparé à pH constant comparé au spectre enregistré sur le solide préparé à pH variable. Cette tendance est en accord avec les évolutions observées par diffraction des rayons X qui confirme la plus grande stabilité de la phase quadratique de ZrO_2 dans le cas du précurseur préparé en milieu tampon.

Le spectre caractéristique de la cérine cubique présente une seule bande à 465 cm^{-1} . Dans le cas des oxydes mixtes l'allure des spectres diffère selon leur composition. Les bandes sont plus larges et moins intenses que celles observées pour les oxydes isolés. Pour les valeurs élevées ($x \geq 0,52$) on observe principalement une bande qui se déplace vers les plus hauts nombres d'onde par rapport à celle de la cérine cubique. Ces

observations valident la présence de solutions solides de type cubique précédemment identifiées par diffraction des rayons X. En revanche pour des compositions $x \leq 0,32$ les caractéristiques spectrales sont différentes en raison de l'apparition de bandes supplémentaires à 137-142, 246-315, 455 et 630 cm^{-1} qui sont représentatives d'une phase quadratique. Le développement de cette phase quadratique semble favorisé au détriment de la phase cubique lorsque la composition en zirconium augmente. Ce résultat semble donc concordant avec ceux reportés dans la littérature concernant le développement de solutions solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$ de type quadratique cependant pour les solides enrichis en zirconium nous ne pouvons pas exclure la ségrégation de zircone quadratique.

Figure VI-17 : Spectres Raman des échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH variable et calcinés à 900°C.

a : ZrO_2 ; **b** : $x=0,15$; **c** : $x=0,32$; **d** : $x=0,52$; **e** : $x=0,75$; **f** : CeO_2 .

M : ZrO_2 monoclinique ; **Q** : ZrO_2 quadratique ; **C** : CeO_2 cubique.

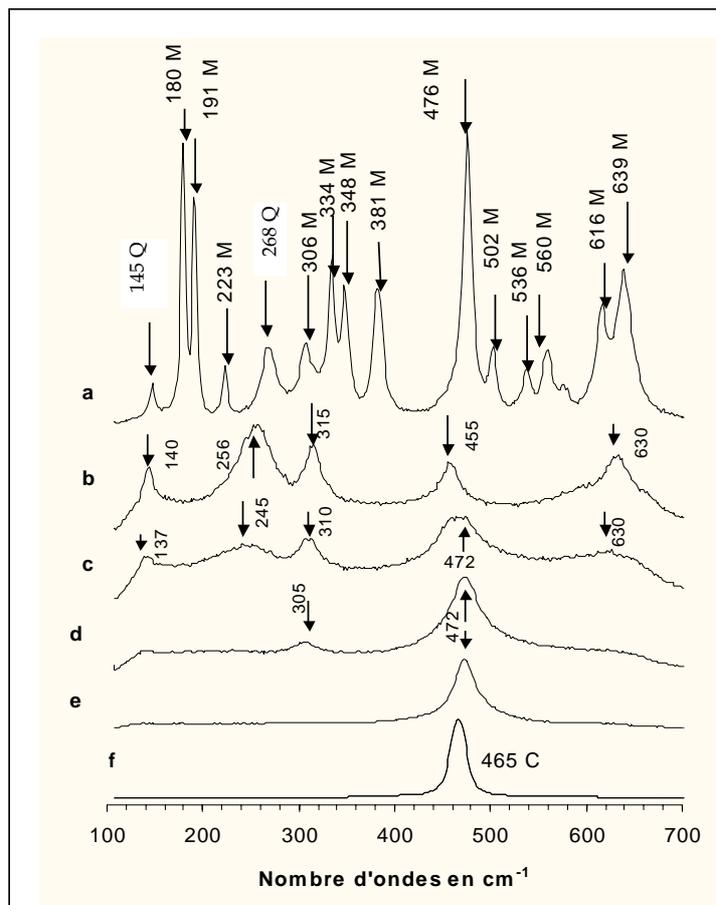
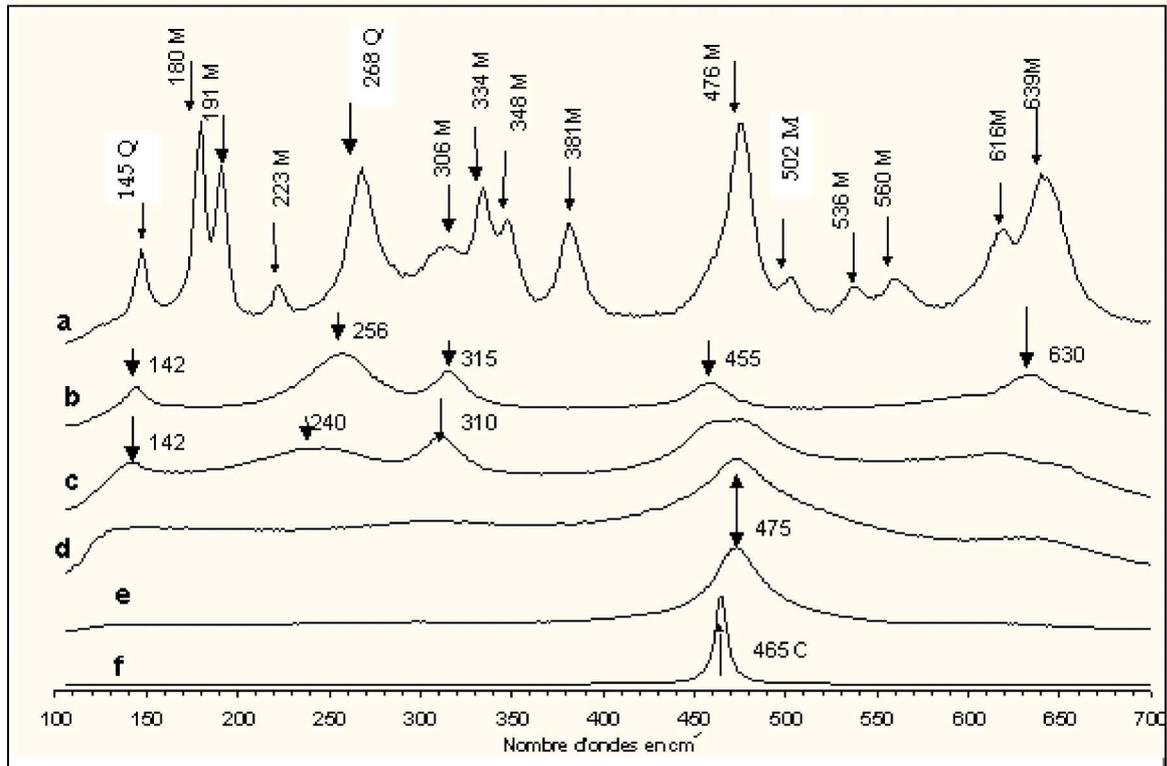
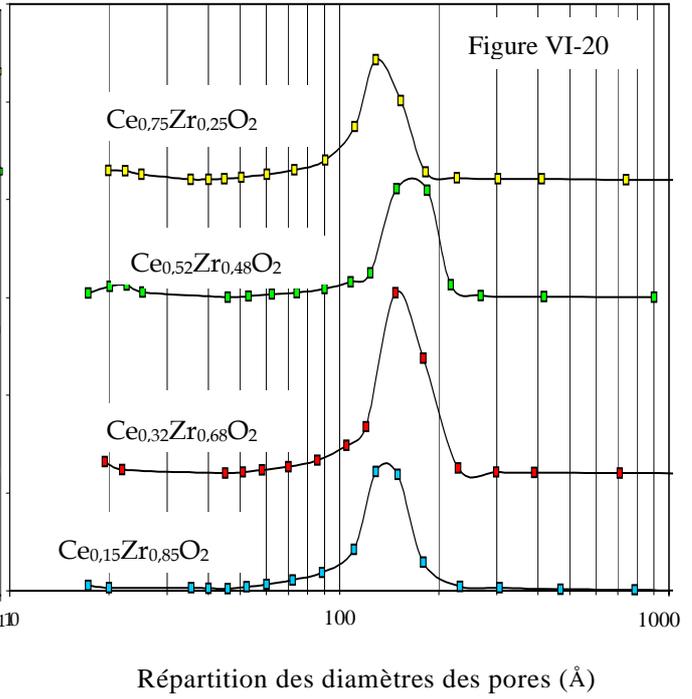
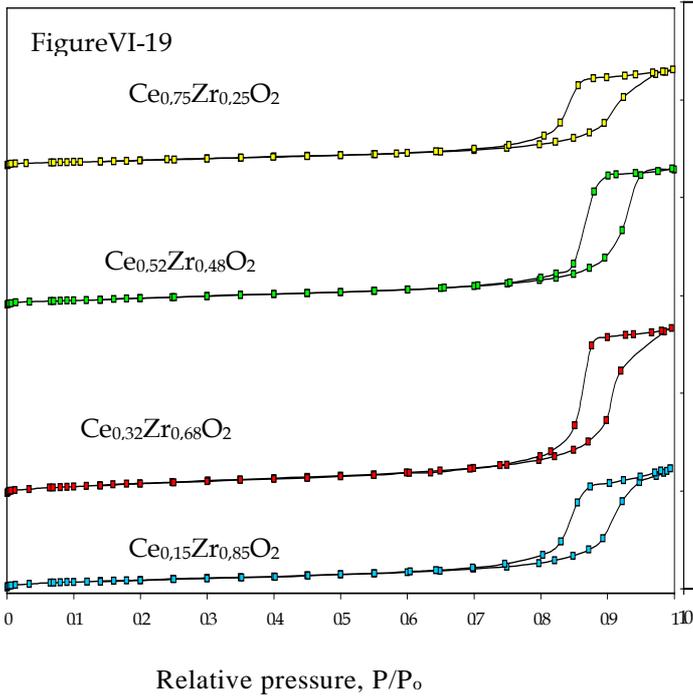


Figure VI-18 : Spectres Raman des échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH constant et calcinés à $900^\circ C$. **a** : ZrO_2 ; **b** : $x=0,15$; **c** : $x=0,32$; **d** : $x=0,52$; **e** : $x=0,75$; **f** : CeO_2 . **M** : ZrO_2 monoclinique ; **Q** : ZrO_2 quadratique ; **C** : CeO_2 cubique.

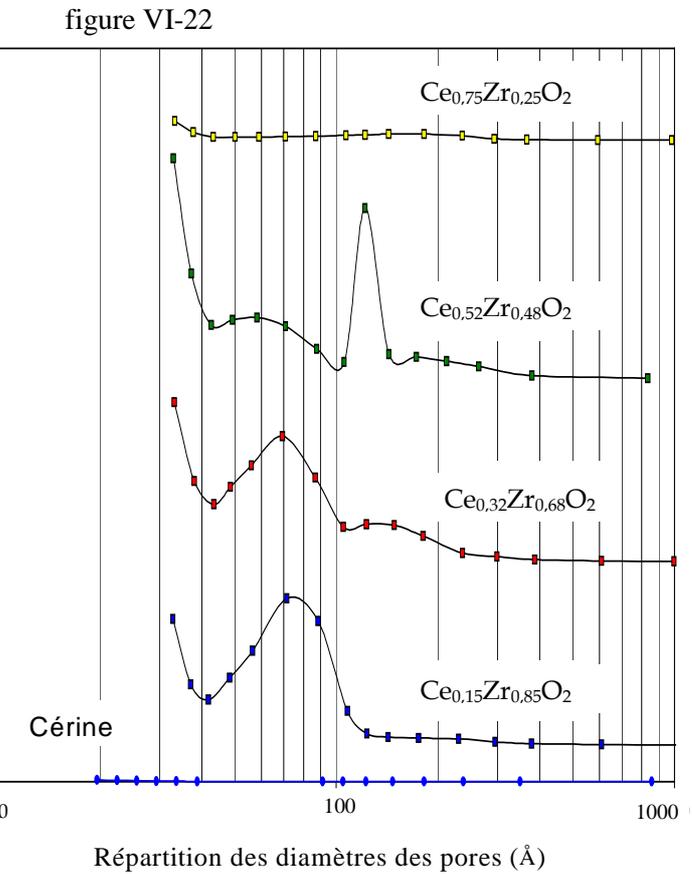
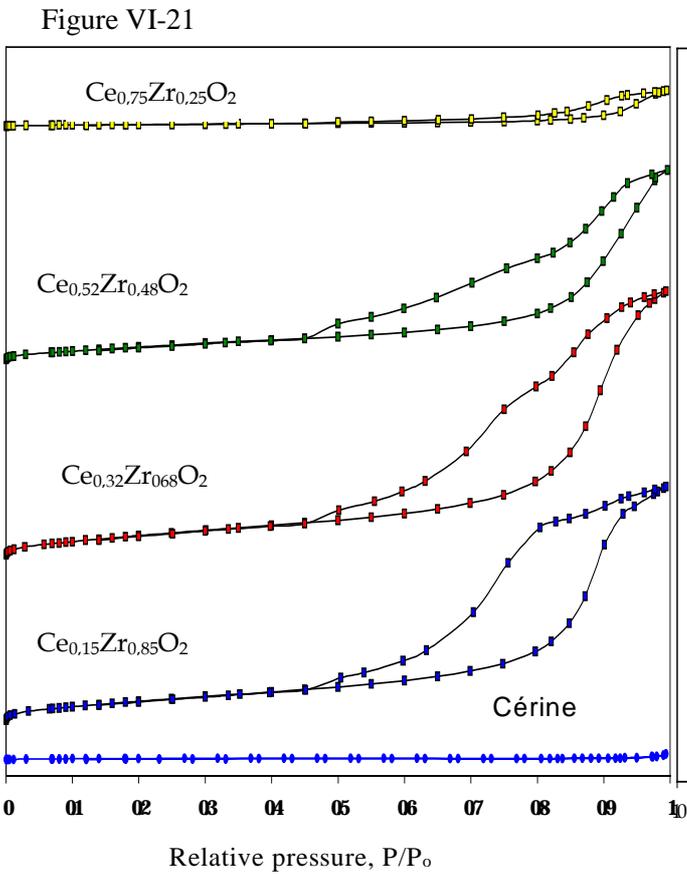


3. Analyse de la texture

Sur les figures VI-19 à 22 nous avons représenté les isothermes d'adsorption d'azote à $-196^\circ C$ et les diagrammes de répartition des pores correspondants des oxydes mixtes après calcination à $900^\circ C$. En considérant la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming and Teller) les courbes d'adsorption seraient apparentées au type IV, elles présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 25 \AA et 500 \AA . Ce type d'isotherme est très répandu et s'accompagne du phénomène d'hystérésis.



Zircone cérine préparé à pH variable.



Zircone cérine préparé à pH constant

L'allure des courbes d'hystérésis des solutions solides semblerait être liée à deux types de pores le type E (pour la série à pH constant et les échantillons $x=0,75$ et $x=0,52$ de la série à pH variable) et le type A pour les composés $x=0,32$ et $x=0,15$ de la série à pH variable. L'hystérésis de type A se rapporte à des pores tubulaires ouverts aux deux extrémités et dont la section circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube. L'hystérésis de type E se réfère à des pores de grands diamètres terminés par un goulot étroit. Elle est également caractéristique des solides constitués par des agglomérats de très petites particules.

Les diagrammes (figures VI-20 et 22) de répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores montrent que les solides sont essentiellement mésoporeux ($25 \text{ \AA} \leq \varnothing \leq 500 \text{ \AA}$). La méthode de préparation influe sur la répartition du volume poreux en fonction des diamètres des pores. Pour la série préparée à pH variable la répartition du volume poreux est centrée essentiellement sur des pores de diamètre compris entre 100 et 200 \AA . Pour la série à pH constant, deux tendances semblent se dégager, pour l'échantillon $x=0,52$ le volume poreux est réparti essentiellement sur des pores de diamètre de 100-150 \AA , pour des compositions $x=0,32$ et $0,15$ la distribution du volume poreux s'effectue sur des pores de diamètre plus petits ($40 \text{ \AA} \leq \varnothing \leq 100 \text{ \AA}$)

L'examen des caractéristiques texturales dans les tableaux VI-7 et VI-8 montre que les solutions solides présentent des propriétés texturales plus développées que celles de ZrO_2 et CeO_2 dans le cas particulier de la série préparée à pH variable. Dans le cas de la série préparée à pH constant ces commentaires ne concernent que les compositions $x > 0,52$.

La précipitation à pH variable aboutit à une répartition assez homogène de la taille des pores avec des dimensions comprises entre 90 et 250 \AA . En revanche une distribution plus hétérogène est observée pour la série à pH constant. Remarquons que le diamètre moyen des pores pour les solides préparés à pH variable est d'environ 2 fois celui des composés préparés à pH constant.

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la composition en cérium passe par un optimum. Le maximum de surface spécifique est obtenu pour une composition $x = 0,32$ quelques soient les conditions de pH de la préparation.

Tableau VI-7 : Texture des échantillons préparés à pH variable.

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
ZrO₂	11		
Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂	20,7	0,082	129
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂	26	0,113	137
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂	21,5	0,095	141
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂	17,4	0,067	118
CeO₂	< 1		

Tableau VI-8 : Texture des échantillons préparés à pH constant.

catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
ZrO₂	13		
Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂	14,7	0,047	69
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂	16,3	0,054	76
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂	11	0,038	78
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂	1,5	0,007	118
CeO₂	<1		

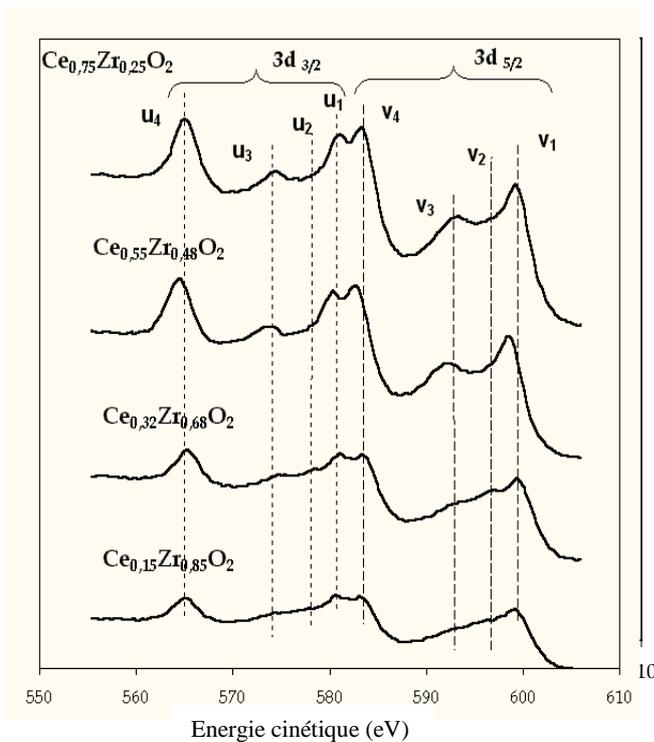
4. Analyse de la composition de surface par XPS

Les résultats XPS ont été enregistrés avec des échantillons n'ayant subi aucun prétraitement. A défaut d'une référence interne, absence sur le spectre de photoélectrons du pic de contamination du C, les énergies de liaison sont calculées en prenant comme référence le niveau Zr 3d à 182 eV.

Le spectre de photoélectrons du Ce 3d est complexe et difficile à interpréter, le niveau 3d apparaît sous la forme d'un multiplet et se compose de deux sous niveaux 3d_{3/2} et Ce 3d_{5/2} qui peuvent être décomposés chacun en cinq composantes notées u₀, u₁, u₂, u₃, u₄ et v₀, v₁, v₂, v₃, v₄ attribution proposée par Burroughs [33]. Généralement les

contributions aux faibles valeurs en énergie (u_0 et v_0) ne sont pas bien résolues et sont souvent omises dans les résultats rapportés dans la littérature [34-36].

La comparaison des spectres en fonction de la composition est représentée sur les figures VI-23 et VI-24 respectivement pour la série à pH constant et variable. L'allure des spectres est dominée par les contributions de u_1 (v_1), u_3 (v_3), et u_4 (v_4) qui caractérisent principalement Ce^{4+} . On constate une modification de l'allure des spectres avec la variation en teneur de Ce avec une diminution du signal u_4 (v_4) et un accroissement des signaux u_1 (v_1), u_2 (v_2) qui indique une augmentation de la concentration en espèce Ce^{3+} au détriment des espèces Ce^{4+} . La réduction des espèces Ce^{4+} en Ce^{3+} est donc favorisée pour des solides riches en Zr. Il est mentionné dans la littérature [37,38] que la photoréduction du Ce^{4+} est favorisée par la présence d'un métal de transition. Une meilleure résolution du spectre pour les fortes teneur en Ce pourrait également contribuer à expliquer l'allure des spectres. L'allure générale des spectres ne semble pas varier avec la méthode de préparation (pH variable ou constant) pour une même composition.

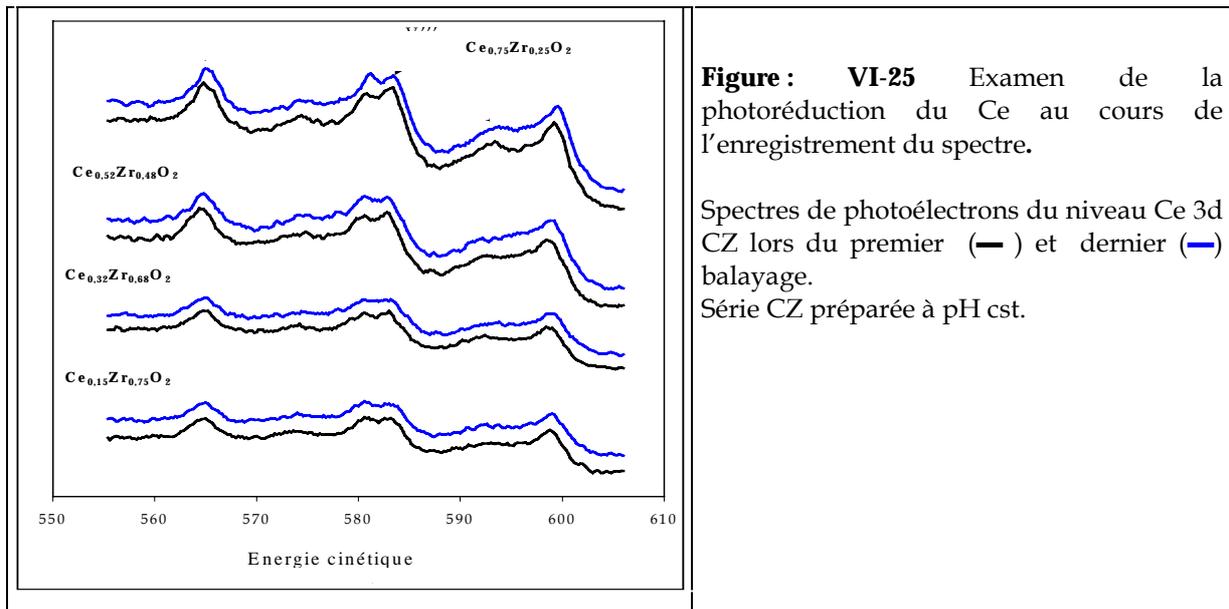


Spectres de photoréduction des composantes du Ce 3d dans les oxydes mixtes CZ

Figure VI-23 : série préparée à pH constant

Figure VI-24 : série préparée à pH variable

Il est reporté dans la littérature [37,39,40] que (Ce^{4+}) peut se réduire en (Ce^{3+}) simplement par exposition aux rayonnements X induits par la source, sous l'effet de la chaleur localisée sur l'échantillon par le faisceau. Si la photoréduction se produit pendant l'analyse on assiste à un changement de l'allure du spectre de photoélectron dû à la contribution respective des deux espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} . Nous avons suivi (figure VI-25) l'évolution du spectre de photoélectrons de la zone du Ce $3d_{5/2}$ entre le premier et le dernier balayage de la zone pour les échantillons de la série préparé à pH cst (entre le premier balayage et le dernier il s'écoule 80 min). Le spectre n'évolue pas entre la première et la dernière acquisition de la zone ce qui suggère que la contribution des deux espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} au spectre demeure constante au cours de l'acquisition. La même analyse a été effectuée pour la série à pH variable, nous sommes arrivés à la même conclusion.



Les résultats de l'analyse XPS sont rassemblés dans les tableaux VI-9 et VI-10 série. La comparaison des compositions de surface en Ce déterminées par XPS et massiques selon la teneur théorique introduite n'indique pas un enrichissement important de Ce ou de Zr en surface. On constate cependant, pour les deux séries, un léger enrichissement superficiel, d'autant plus important que la teneur en Ce est faible.

Tableau VI-9 : Résultats analyse XPS catalyseurs CZ préparés à pH variable.

catalyseur	Composition théorique en Ce (% atomique)	Composition de Surface en Ce (% atomique)	E_L (eV) Ce 3d _{5/2}
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂	75	78	882,3
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂	52	59	882,2
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂	32	39,7	882,8
Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂	15	21,8	882,7

Tableau VI-10 : Résultats analyse XPS catalyseurs CZ préparés à pH constant.

catalyseur	Composition théorique en Ce (% atomique)	Composition de Surface en Ce (% atomique)	E_L (eV) Ce 3d _{5/2}
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂	75	81,4	882,7
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂	52	58,4	882,6
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂	32	41,5	882,5
Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂	15	21,2	882,6

III. Performances catalytiques des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

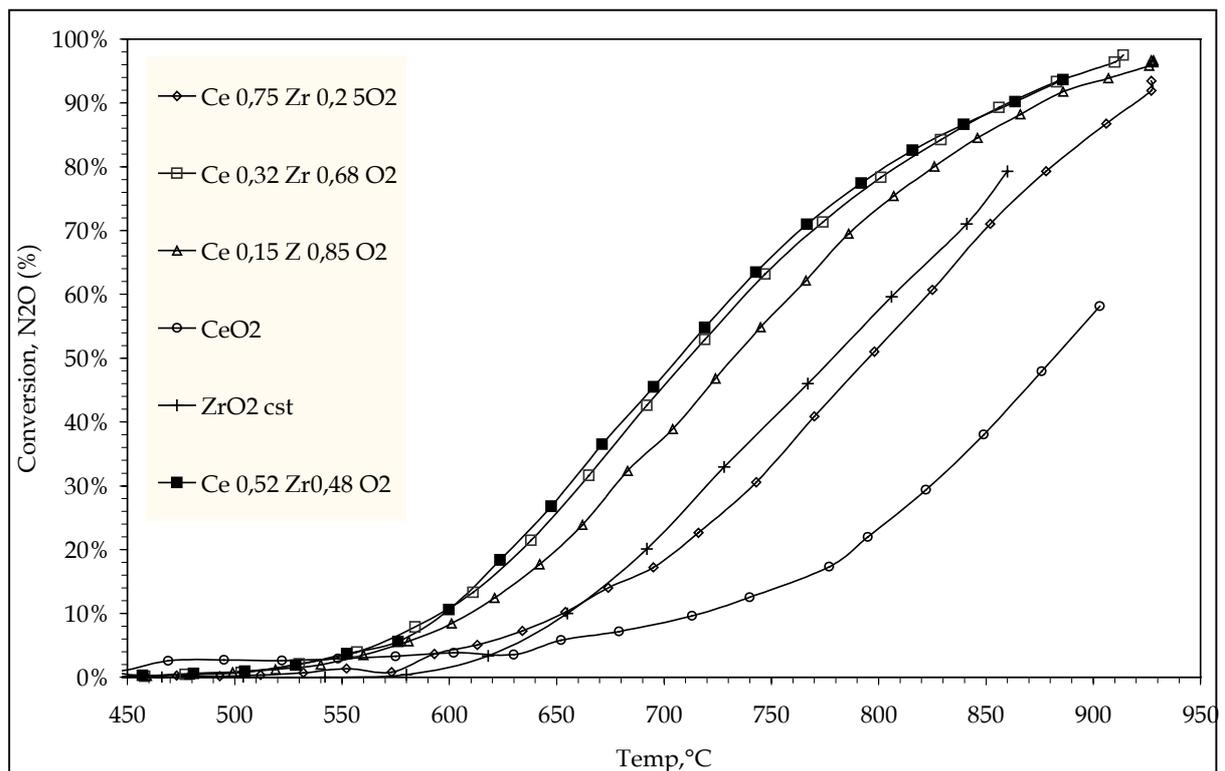
L'étude a été réalisée sur 1,2 g de catalyseur frais avec un débit total de 20 L/h, correspondant à une VVH : 36 000 h⁻¹ et un mélange réactionnel composé de : N₂O (0,2%), NO (1,4%), O₂ (1%) et H₂O (15%). Les performances des catalyseurs sont évaluées au cours d'études en programmation de montée en température et en isotherme, à 746°C pendant 50 heures pour évaluer leur stabilité.

1. Etude de la décomposition de N₂O en programmation de température

1-1. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH constant

La figure VI-26 représente l'évolution de la conversion de N₂O en fonction de la température sur les oxydes mixtes préparés à pH constant et sur CeO₂ et ZrO₂.

Figure VI-26 : Comparaison des activités en décomposition de N₂O en montée de température, série à pH constant.



On constate que la cérine est moins active que la zircone. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu de sa faible aire spécifique $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'activité catalytique des solutions solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$ est supérieure à celle des oxydes seuls CeO_2 et ZrO_2 , à l'exception de l'échantillon le plus riche en cérium ($x=0,75$) qui présente également une surface spécifique faible ($1,5 \text{ m}^2/\text{g}$) nettement inférieure à celle des autres oxydes mixtes préparés selon le même protocole. Cet échantillon manifeste une plus forte sensibilité au traitement thermique, la calcination a été reproduite sur un même échantillon amorphe ; l'expérience conduit au même résultat. La conversion de N_2O sur les solutions solides ($x=0,15$; $0,32$ et $0,52$) débute vers 520°C et atteint 95% vers 900°C . La combinaison des deux oxydes (cérine et zircone) apporte donc un gain d'activité important. L'estimation des températures d'allumage T_{50} , correspondant à la conversion de 50% de N_2O (tableau VI-12) permet de classer les catalyseurs par ordre d'activité croissante selon la séquence :



on observe un optimum d'activité situé dans un domaine de composition $x=0,32-0,52$.

Tableau VI-12 : Température d'allumage pour la décomposition de N_2O sur $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

catalyseur	Température d'allumage T_{50} ($^\circ\text{C}$)	
	Série à pH constant	Série à pH variable
CeO_2	880	880
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	793	670
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	705	660
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	710	670
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$	730	705
ZrO_2	777	806

1-2. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés à pH variable

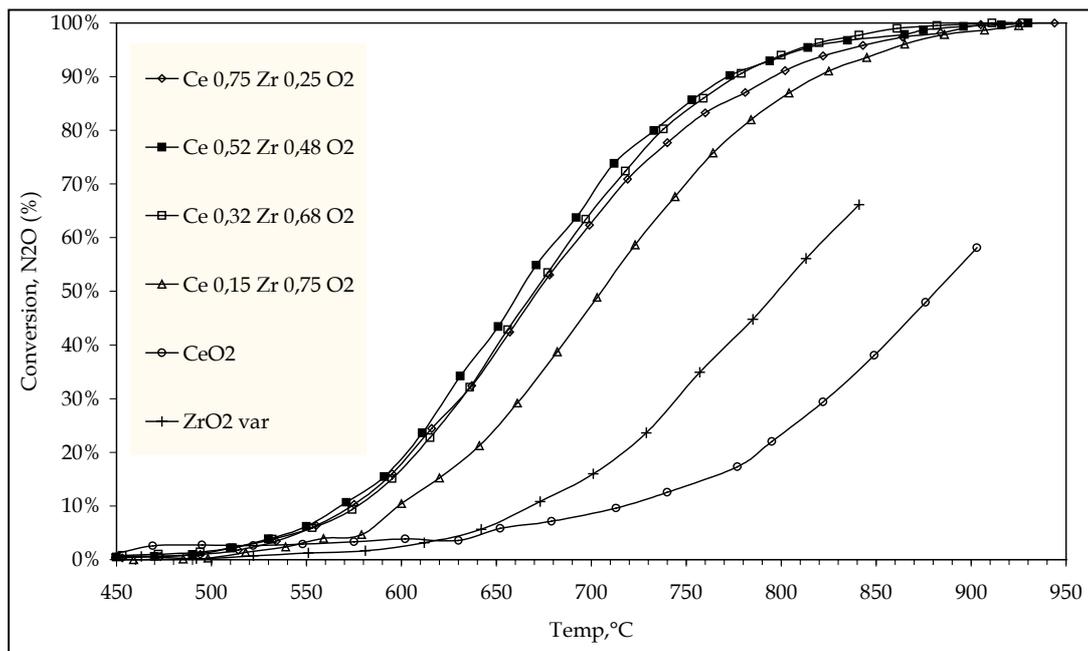
Ce protocole de préparation aboutit à des solides dont l'activité en décomposition de N_2O est supérieure à celle des solides préparés à pH constant. Pour la série à pH

variable la conversion de N_2O débute vers $530^\circ C$ et atteint 100% vers $870^\circ C$ pour les échantillons les plus actifs ($x = 0,52$; $0,32$ et $0,75$). Néanmoins on retrouve la même tendance que précédemment, c'est à dire, une activité des oxydes mixtes supérieure à celle des oxydes monométalliques (tableau VI-12 et figure VI-27).



Par ailleurs la séquence d'activité établie à partir des températures T_{50} définit un optimum d'activité correspondant également à une composition de x proche de $0,52$.

Figure VI-27 : Comparaison des activités en décomposition de N_2O en montée de température, série à pH variable.

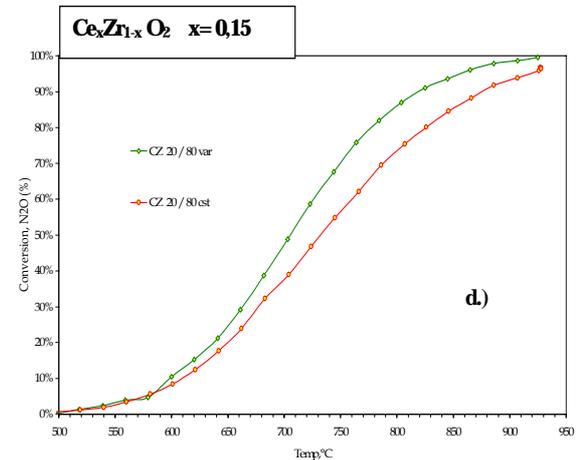
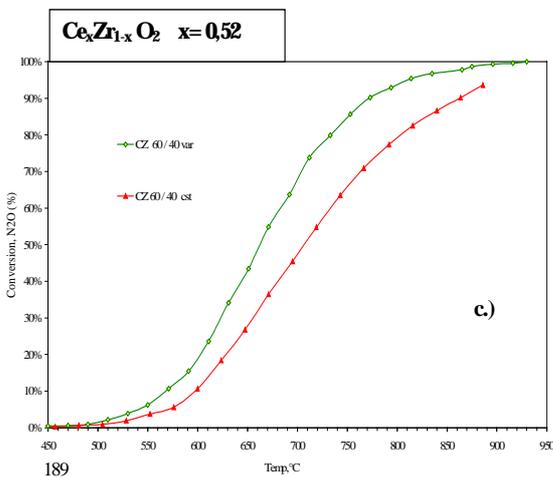
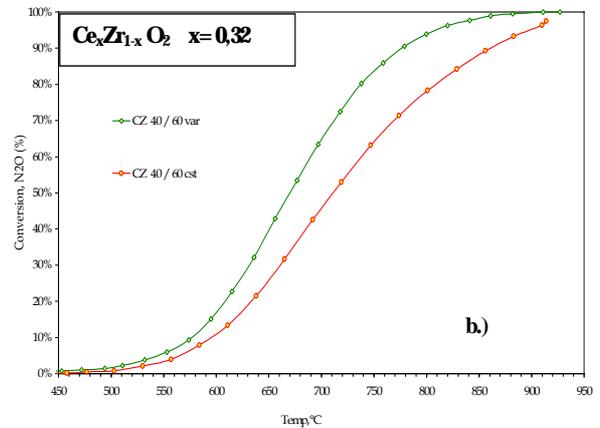
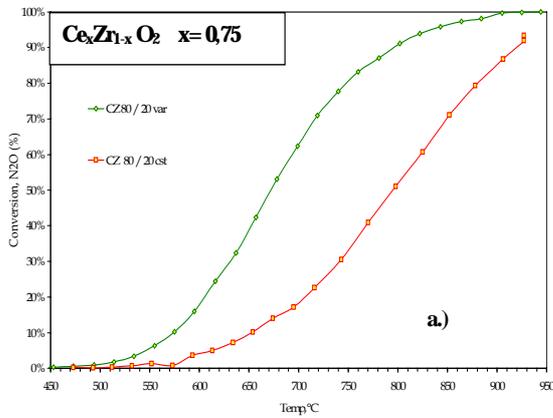


D'une manière générale, les performances des catalyseurs $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés par coprécipitation à pH constant sont systématiquement inférieures (figure VI-28-31 et tableau VI-13) à celles observées sur la série à pH variable dans le domaine de température de l'étude.

Catalyseur Conv. à 650°C (%)	Tableau VI-13 : Comparaison de la conversion de N_2O à différentes températures.
Conv. A 750°C (%)	
Conv. à 850°C (%)	
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ var. Cst	
40	
10	
79	
32	
97	
75	
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$ var. Cst	
44	
28	
85	
65	
99	
93	
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$ var. cst	
40	
26	
87	
68	
98	
93	
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ var. Cst	
25	
20	

	70
	56
	97
	89
ZrO₂	
Var	
Cst	
	7
	10
	30
	26
	67
	72

Figures VI-28 à 30 : Comparaison des performances catalytique en conversion de N₂O pour les deux séries de catalyseur $Ce_xZr_{1-x}O_2$ pour une même teneur en Ce.



2. Etude du vieillissement des catalyseurs à température constante

Le catalyseur est d'abord chauffé sous He jusqu'à 746°C, le mélange réactionnel est ensuite introduit. Les figures VI-32 et VI-33 illustrent l'évolution de la conversion de N_2O en fonction du temps respectivement pour les séries à pH constant et variable. Leur examen n'indique pas de désactivation significative, la conversion est maintenue sensiblement stable pendant 50 heures. La séquence d'activité établie précédemment à partir des températures d'allumage est respectée à 746°C. Pour la série à pH constant, dans les premières heures du test la variation d'activité n'est pas très significative (tableau VI-14), au bout de 37 heures de travail la perte d'activité est relativement faible : 1% sauf pour l'échantillon $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ qui se désactive un peu plus (3%). Il semblerait que la perte d'activité, évaluée à $t = 37$ heures, soit légèrement plus importante pour la série préparée à pH variable en particulier pour l'échantillon $Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$.

Tableau VI-14 : variation de la conversion lors des tests à température constante.

Catalyseur	Conversion à $t=0$ N_2O (%)	Conversion à $t=37$ h N_2O (%)	Ecart $(\%)_{t=0} - (\%)_{t=37}$
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$			
var.	84	83	1
Cst	31	28	3
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$			
var.	84,8	82,8	2
Cst	66	65	1
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$			
var.	86	81,2	4,8
Cst	66	65	1
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$			
var.	74,4	72,4	2
Cst	57,8	57	0,8

Figure VI-32 : Test de stabilité en laboratoire série $Ce_xZr_{1-x}O_2$ à pH constant.

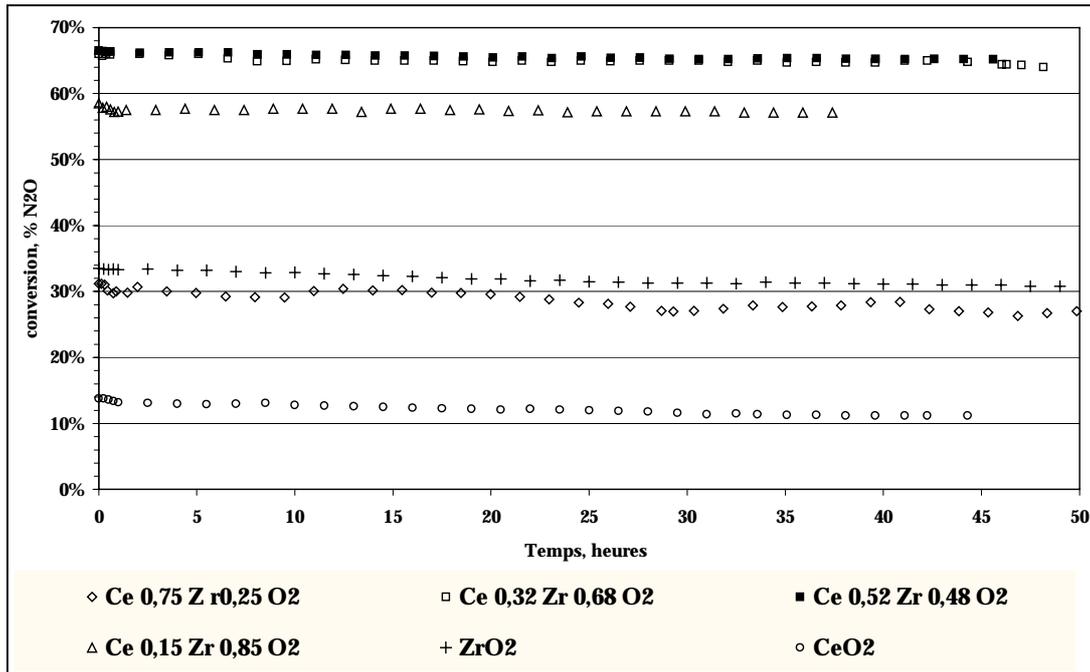
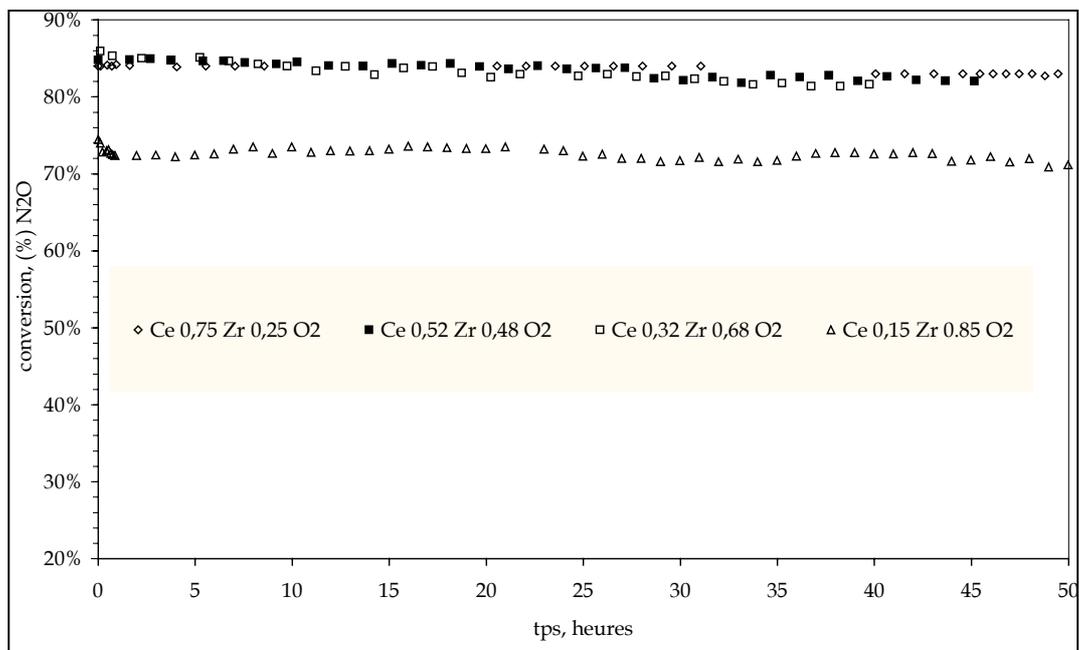


Figure VI-33 : Test de stabilité en laboratoire, série $Ce_xZr_{1-x}O_2$ à pH variable.

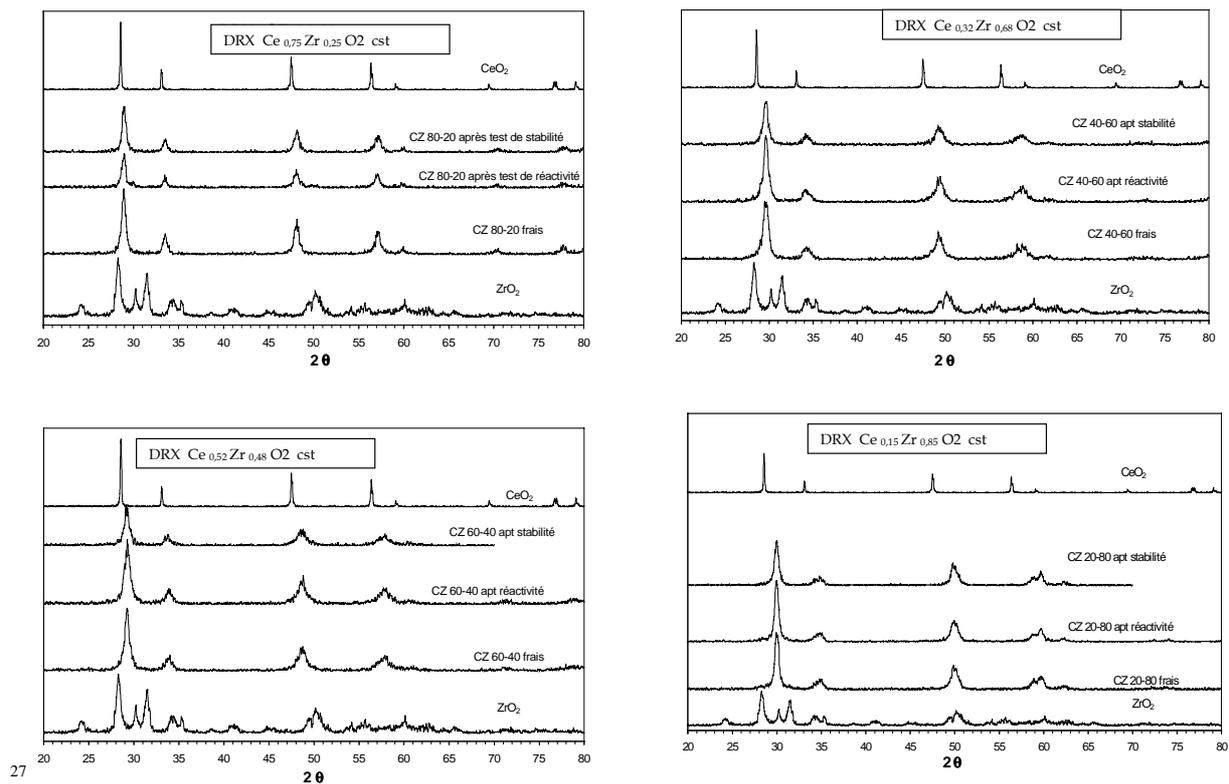


IV. Evolution des propriétés physico-chimique des catalyseurs après réaction

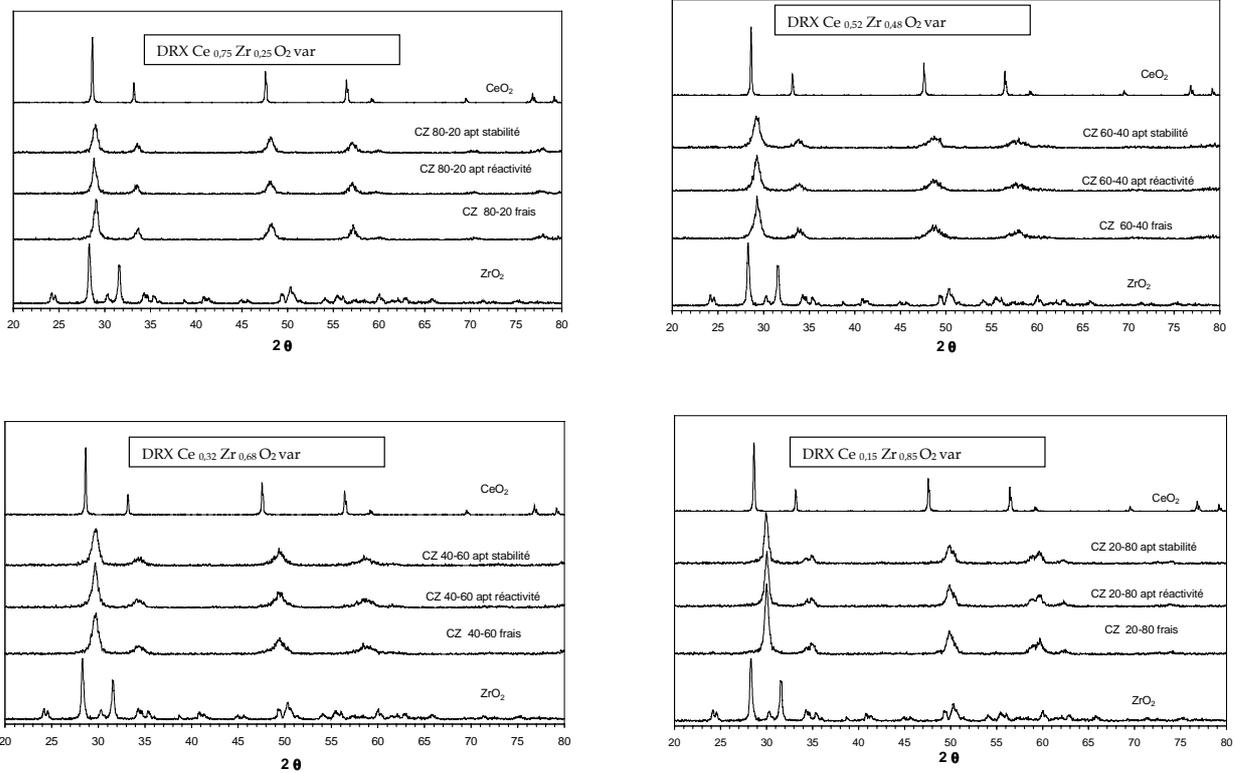
1. Evolution de la structure

Sur les figures VI-34 et VI-35 nous avons comparé les diffractogrammes des échantillons frais, après réaction en température programmée entre 25 et 900°C, et après vieillissement pendant 50 heures de réaction à 746°C. Les diffractogrammes obtenus sont semblables, la position des raies de diffraction reste inchangée. De la même façon les valeurs des tailles de cristallites calculées à partir de l'équation de Scherrer prenant en compte la largeur à mi-hauteur des pics n'évolue pas après réaction. Les solides conservent donc les mêmes caractéristiques structurales indépendamment des conditions de réaction auxquelles ils sont soumis. On constate une stabilité de la structure, ce qui n'est a priori pas surprenant, compte tenu du traitement thermique préalable de ces échantillons (calcination à 900°C) cette température n'étant pas dépassée lors des tests.

Figures VI-34 : Diffractogrammes des oxydes préparés à pH constant à différents stades de vieillissement



Figures VI-35 : Diffractogrammes des oxydes préparés à pH variable à différents stades de vieillissement.



L'examen des tableaux VI-15 et VI-16 permet de comparer les tailles de cristallites calculées à quatre stades de vieillissement des échantillons : après calcination à 500°C et 900°C (échantillons dits frais), après le test en montée de température et le test de stabilité à température constante. Le calcul est effectué à partir de la raie la plus intense du diffractogramme dont la position et le plan réticulaire sont indiqués.

Après calcination à 900°C, les cristallites de cériine ($D_{CeO_2} = 83$ nm) sont beaucoup plus grosses que celles de zircone ($D_{q-ZrO_2} = 17$ nm ; $D_{m-ZrO_2} = 30$ nm), cet écart traduit la différence de stabilité thermique entre les deux oxydes, la cériine manifestant une plus grande sensibilité au frittage.

Les cristallites les plus petites, après calcination à 900°C sont observées pour les composés $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0,52$ et $0,32$) pour la série à pH variable et constant ce qui laisserait supposer que ces composés sont légèrement moins sensibles au frittage.

Sous l'effet de la température se produit une croissance des cristallites, ce résultat peut être illustré par la taille des cristallites après calcination à 500°C et 900°C, pour ces deux températures le rapport des tailles de cristallites est d'environ 3.

La méthode de préparation des solides mixtes à pH variable ou constant n'a pas grosse influence sur la taille des cristallites, puisque pour une même composition on retrouve sensiblement la même taille de cristallites quel que soit le mode de synthèse.

Il faut remarquer que les tests catalytiques ont toujours été réalisés à des températures inférieures à la température de calcination ce qui peut expliquer que la taille des cristallites reste constante. Néanmoins nous avons déjà constaté que la composition du mélange réactionnel pouvait accélérer le vieillissement des solides en particulier celui de la zircone en présence de vapeur d'eau. La taille des cristallites des échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ après test catalytique à température fixe demeure constante ce qui laisserait supposer que ces solides soient moins sensibles à la composition du mélange réactionnel.

Tableau VI-15 : taille de cristallites et de particules série pH cst.

échantillon CZ préparation pH cst	Taille de cristallites par DRX nm					
	raie 2 θ pointée	plan	ech. frais $T_{\text{calcination}}$ 500°C 900°C		Ap. test réactivité	Ap. test stabilité
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	28,8°	111	5,1	19,3	19,2	18
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	29,2°	111	5,7	11,0	11,5	12,4
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	29,6°	002	4,9	12,5	12,5	12
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$	29,9°	101	7,1	15,2	18	16,5
CeO₂	28,6	111	11,8	83,1	83	83
ZrO₂	28,2 m	-111	12,3	16,9	17,1	17
	30,2 q	101	22,3	29,7	30	29,9

Tableau VI-16 : taille de cristallites et de particules série pH variable.

échantillon CZ préparation pH var	Taille de cristallites par DRX nm					
	raie 2 θ pointée	plan	ech. frais $T_{\text{calcination}}$ 500°C 900°C		Ap. test réactivité	Ap. test stabilité
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	28,8°	111	5,07	16,2	15,9	15,6
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	29,2°	111	4,3	11,2	11,2	10,2
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	29,6°	002	4,6	12,5	11,7	10,9
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$	29,9°	101	7,6	22,6	19,8	20
CeO₂	28,6°	111	10,2	76,5	76,4	76,4
ZrO₂	28,2°	-111	17,3	30,3	30,1	30,1
	30,2°	101	18,0	23,6	24	23,8

2. Evolution de la texture

Afin d'évaluer les variations des propriétés texturales des échantillons suite au test de stabilité à température constante nous pouvons comparer les isothermes d'adsorption et les courbes de répartition des pores des solides frais et après vieillissement (figures VI-36 et VI-37). Les résultats sont résumés dans les tableaux VI-17 et 18.

On peut constater, que les courbes d'adsorption d'azote, de répartition des pores, les surfaces spécifiques et les volumes poreux ne sont pas affectés après test catalytique dans la limite de l'incertitude expérimental, sauf pour $Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$ préparé à pH constant pour lequel on observe une forte diminution de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores. Cette exception est surprenante et semble difficile à expliquer. D'autant plus qu'elle ne se corrèle pas avec une forte désactivation de ce catalyseur (la désactivation de 4,8% observée après 37 heures de test à 746°C est à peine supérieure à celle observée sur les autres solides).

Figure VI-36 : Comparaison de la texture des échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ cst frais et après test de stabilité. symbole vide échantillon frais ; symbole plein échantillon après réaction.

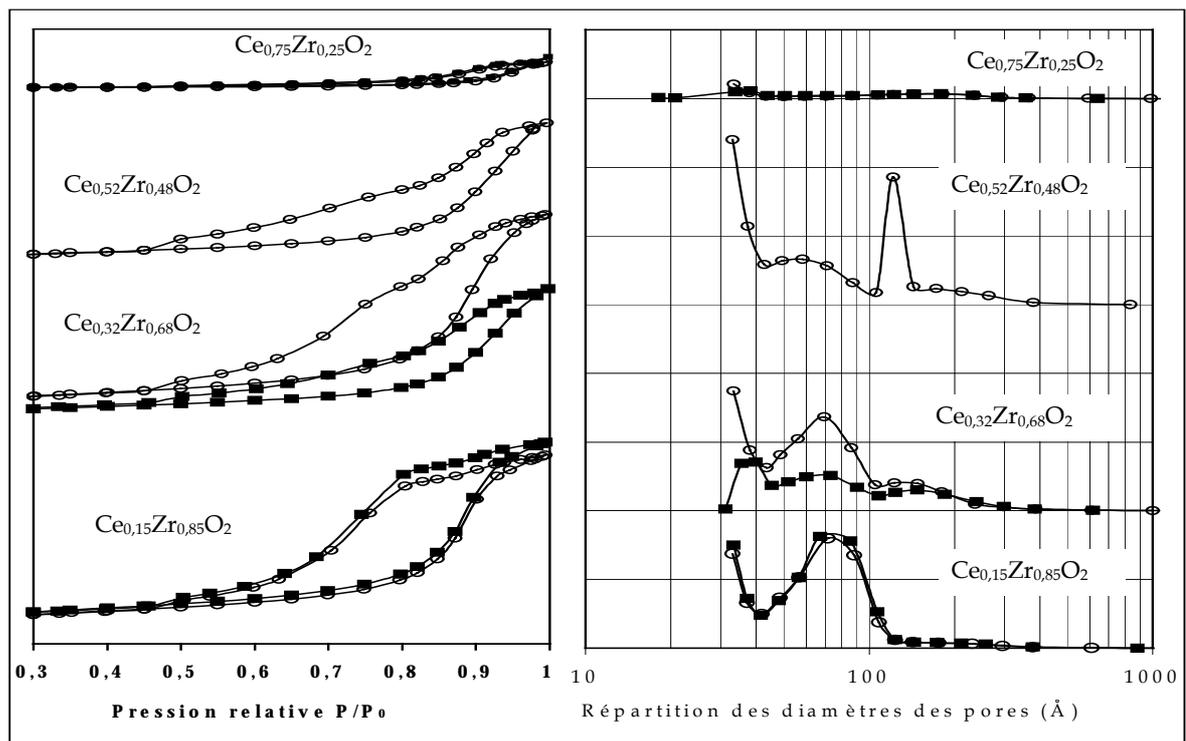
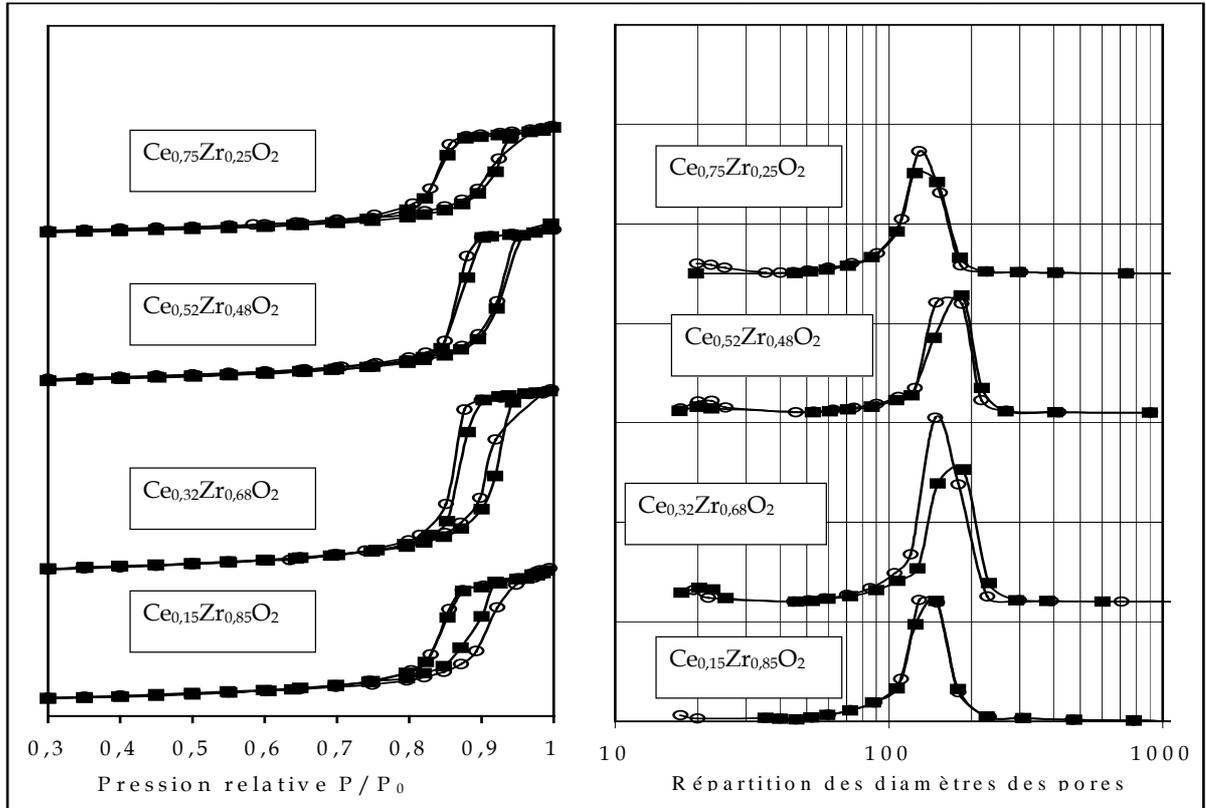


Figure VI-37 : Comparaison de la texture des échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ var frais et après test de stabilité. symbole vide échantillon frais ; symbole plein échantillon après réaction.



Catalyseurs Surface spécifique (m^2/g) Volume poreux (cm^3/g) Diamètre moyen des pores(Å)	Catalyseurs Surface spécifique (m^2/g) Volume poreux (cm^3/g) Diamètre moyen des pores(Å)
CeO_2 < 1	CeO_2 < 1
$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ frais 17,4 0,067 118	$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ frais 1,54 0,00719 118
$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ Apt* 16 0,0669 125	$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ Apt* 1,6 0,0084 127
$Ce_{0.52}Zr_{0.48}O_2$ frais 21,5 0,095 141	$Ce_{0.52}Zr_{0.48}O_2$ frais 11 0,038 78

Ce _{0,52} Zr _{0,48} O ₂ apt 20 0,094 150	Ce _{0,52} Zr _{0,48} O ₂ apt 10 0.037 80
Ce _{0,32} Zr _{0,68} O ₂ frais 26 0,113 137	Ce _{0,32} Zr _{0,68} O ₂ frais 16,3 0,054 76
Ce _{0,32} Zr _{0,68} O ₂ apt 26 0,1125 142	Ce _{0,32} Zr _{0,68} O ₂ apt 9,7 0,035 91
Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂ frais 20,7 0,0828 129	Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂ frais 14,7 0,0478 69
Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂ apt 20,5 0,0817 130	Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂ apt 15 0,051 70
ZrO ₂ 11	ZrO ₂ 13
Tableau VI-17: Comparaison des propriétés texturales des échantillons Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (réparés à pH variable) frais et après vieillissement à 746°C.	Tableau VI-18: Comparaison des propriétés texturales des échantillons Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (réparés à pH constant) et après vieillissement à 746°C.

* apt : après test catalytique en isotherme à 746°C

3. Evolution de la composition de surface

Les résultats des analyses XPS effectuées sur les échantillons après test catalytique à température constante sont reportés dans les figures VI-38 et 39 et les tableaux VI-19 et 20 pour les séries à pH variable et constant. Nous avons également rappelé les résultats obtenus sur les échantillons frais afin de pouvoir évaluer d'éventuels changements.

Globalement on observe peu de variations sur la composition de surface qui pourraient indiquer un enrichissement superficiel de Zr ou de Ce. L'allure des spectres (figure VI 38 et 39) du niveau Ce 3d reste quasi inchangé ce qui suggère que la

proportion de Ce^{3+} et Ce^{4+} n'évolue pas significativement. L'ensemble de ces observations ne semble pas témoigner d'une démixtion des solutions solides parfois observée au cours de traitement hydrothermal à haute température [22]. Il apparaît que les solutions solides formées résistent à ces conditions opératoires comme l'a également montré l'analyse DRX où on observe une conservation de la structure.

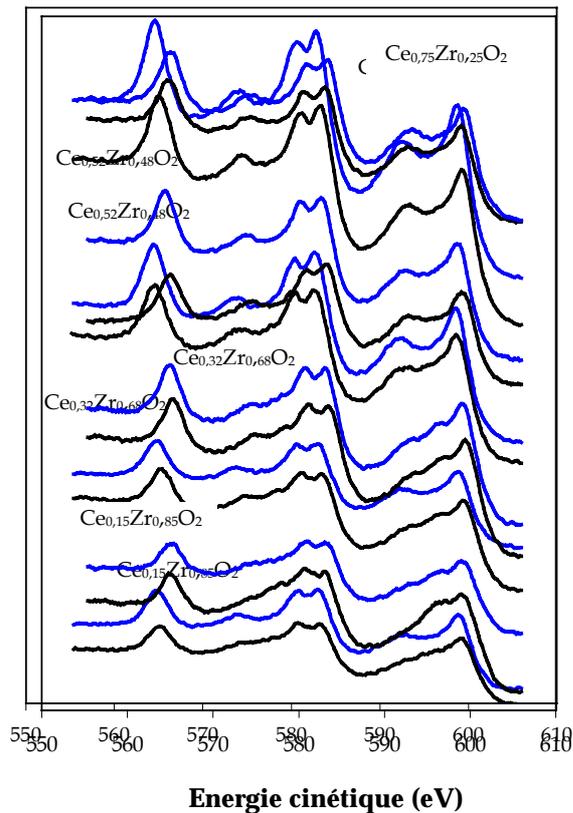


Figure VI 38 et 39 : Spectres de photoréduction des composantes du Ce 3d dans les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en fonction de la teneur en Ce avant et après test catalytique en laboratoire. Spectre niveau Ce $3d_{5/2}$ pour les échantillons CZ frais (—) et après test catalytique de stabilité (—). série à pH constant | série à pH variable

Tableau VI-19 : Comparaison des analyses XPS des échantillons CZ préparés à pH variable effectuées sur les échantillons frais et apt.

catalyseur	Composition de Surface en Ce (% atomique)	E_L (eV) Ce $3d_{5/2}$
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ frais apt	78 76	882,3 882,2
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂ frais apt	59 54,7	882,2 882,2
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂		

frais	39,7	882,8
apt	37,8	882,6
Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂		
frais	21,8	882,7
apt	21,8	882,6

apt : après test de stabilité en laboratoire

Tableau VI-20 : Comparaison des analyses XPS des échantillons CZ préparés à pH constant effectuées sur les échantillons frais et apt.

catalyseur	Composition de Surface en Ce (% atomique)	E _L (eV) Ce 3d _{5/2}
Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂		
frais	81,4	882,7
apt	79	882,7
Ce_{0,52}Zr_{0,48}O₂		
frais	58,4	882,6
apt	57,9	882,6
Ce_{0,32}Zr_{0,68}O₂		
frais	41,5	882,5
apt	38	882,2
Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂		
frais	21,2	882,6
apt	23	882,7

apt : après test de stabilité en laboratoire

V. Discussion

L'objectif de cette étude était d'étudier l'effet des conditions de la préparation, plus particulièrement des conditions de pH de coprécipitation des hydroxydes de cérium et zirconium, sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ obtenus après calcination des précurseurs à 900°C. Selon les conditions de pH de précipitation des hydroxydes de cérium et de zirconium des précipitations successives pourraient intervenir et orienter vers la ségrégation des phases de ZrO_2 et

CeO_2 ou vers l'obtention de solutions solides. Dès lors il n'est pas invraisemblable de considérer de profondes modifications au niveau de leurs propriétés catalytiques. Les résultats précédemment obtenus au laboratoire [37] et par d'autres auteurs, ont déjà mis en évidence une activité catalytique des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ supérieure à celle des oxydes ZrO_2 et CeO_2 au cours de la réaction $NO + CO$. En revanche cet effet de synergie n'est pas observé au cours de la réduction de N_2O par CO où on retrouve une activité intermédiaire des oxydes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ entre celles ZrO_2 et de CeO_2 , cette dernière présentant la meilleure activité. Les performances catalytiques de ces solides sont généralement attribuées à la mobilité des espèces oxygène de la cérine, accrue en présence de zirconium, qui leur confère une réactivité importante. Il a été suggéré que la mobilité des espèces oxygène de la cérine pouvait être corrélée aux propriétés structurales et texturales des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Les conditions de pH ne semblent pas influencer notablement les propriétés structurales des solides. Les analyses par diffraction de rayons X et par spectrométrie Raman mettent en évidence la formation de solutions solides de structure cubique pour des compositions en cérium $x \geq 0,52$ tandis que pour des compositions $x \leq 0,32$ le développement d'une solution solide de type quadratique est plutôt observé en accord avec la littérature.

L'analyse de la composition de surface par spectroscopie des rayons X ne met pas en évidence un enrichissement significatif en surface en CeO_2 ou en ZrO_2 qui pourrait correspondre à la ségrégation de phase ZrO_2 et CeO_2 au détriment de la formation de solutions solides. Un autre argument en faveur de la formation de solutions solides est l'évolution de l'allure du spectre du niveau Ce 3d de la cérine montrant la coexistence des espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} . La présence de Ce^{3+} semble favorisée pour des compositions en Zr croissantes. Une réduction partielle des ions Ce^{4+} semble accentuée dans le cas des solides enrichis en zirconium qui témoigne d'une plus grande réactivité chimique des espèces oxygène de la cérine. Ce résultat semble confirmer l'effet de Zr sur la mobilité des espèces oxygène occasionnée par la substitution des atomes de cérium par ceux de zirconium.

Par contre les conditions de pH influent sur les propriétés texturales. La coprécipitation à pH variable aboutit à des surfaces spécifiques plus grandes et un

meilleur contrôle de la taille des pores. Dans ces conditions les solides préparés sont mésoporeux. On observe les mêmes tendances sur l'évolution des surfaces spécifiques quelles que soient les conditions de pH de coprécipitation des hydroxydes avec un optimum pour une composition de $x = 0,32-0,52$. Ces différences au niveau des propriétés texturales ont des répercussions sur l'activité des solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Globalement les solides préparés par coprécipitation à pH variable sont plus actifs que ceux précipités en solution tampon. L'association de la cérine et de la zircone confère au solide une activité supérieure à celle obtenue sur les oxydes ZrO_2 et CeO_2 . Cet effet de synergie est manifeste quelles que soient les conditions de pH de coprécipitation.

Les bonnes performances catalytiques lors des tests en programmation de température pour les composés $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avec une composition en Ce comprise entre $x = 0,32$ et $0,52$ pourrait s'expliquer indifféremment par une surface spécifique plus développée et/ou par une composition en surface de cérium plus riche. Afin de juger de l'effet de la composition de surface nous avons estimé les activités intrinsèques calculées par m^2 de surface. Les vitesses intrinsèques ont été calculées à $650^\circ C$ lorsque les conversions ne sont pas trop élevées, les valeurs sont reportées dans les tableaux VI-21 et VI-22 respectivement pour les séries à pH constant et variable. La cérine est intrinsèquement plus active que ZrO_2 , cependant la comparaison est difficile, la surface spécifique de CeO_2 étant de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la mesure. Par ailleurs on constate que l'activité intrinsèque des solutions solides $Ce_xZr_{1-x}O_2$ augmente pour des compositions en cérium croissantes. Pour une même composition on n'observe pas de différence au niveau de la vitesse intrinsèque entre les deux séries, à l'exception de l'échantillon $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ préparé à pH constant mais dont la surface spécifique est également de l'ordre de l'incertitude de la mesure par conséquent il semble difficile de discuter la valeur de l'activité intrinsèque résultant.

Tableau VI-21 : Vitesse intrinsèque série pH c_{ST}

Catalyseur préparation à pH c_{ST}	Surface spécifique (m^2 / g)	% conv. à $650^\circ C$	Vitesse intrinsèque $\times 10^5$ Mol / h $\times m^2$
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	1,5	10	8,9
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	11	28	3,5
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	16,3	26	2,2
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$	14,7	20	1,8

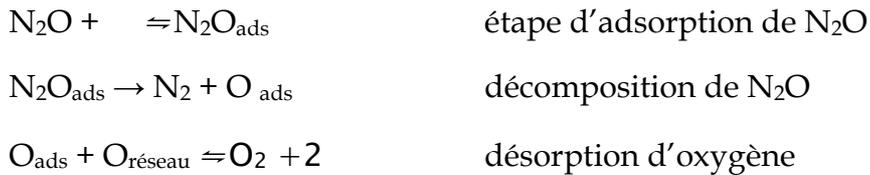
CeO_2	< 1	6	8,2
ZrO_2	13	10	1,0

Tableau VI-22 : Vitesse intrinsèque série pH_{VAR}

Catalyseur préparation à pH var	Surface Spécifique (m ² / g)	% conv à 650°C	Vitesse intrinsèque ×10 ⁵ Mol / (h×m ²)
$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	17,4	40	3,1
$Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$	21,5	44	2,8
$Ce_{0,32}Zr_{0,68}O_2$	26	40	2,1
$Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$	20,7	25	1,7
ZrO_2	11	7	0,9

Des travaux antérieures montrent que les propriétés redox de la cérine à l'origine de sa capacité de stockage de l'oxygène, sont en relation avec la structure. Le stockage de l'oxygène serait favorisé dans le cas de solutions solides de structure cubique moins ordonnée que la structure quadratique [10,41]. Sur la base de ces considérations, l'évolution des activités intrinsèques observées pourrait dépendre des propriétés structurales du solide et de sa capacité à produire des lacunes à la base de ces propriétés de stockage, mais également de ses propriétés catalytique. Les lacunes anioniques formées constituent des sites potentiels où N_2O peut s'adsorber et se dissocier. Dans notre cas nous observons que les solutions solides de structure cubique présentent des activités intrinsèques supérieures à celle des solutions solides de structure quadratique. Ce résultat est un argument supplémentaire en faveur d'un mécanisme gouverné par les propriétés redox de la cérine pour expliquer la décomposition de N_2O .

L'introduction d'un ion trivalent (Ce^{3+}) dans la structure de la zircone permettrait la formation de lacunes d'oxygène par un mécanisme de compensation de charges. Une augmentation du taux de défauts liés à la structure entraîne une augmentation de la diffusion et de la capacité de stockage des espèces oxygène dans la masse. Ces sites jouent un rôle important dans la réaction de décomposition de N_2O qui peut être décrite comme une adsorption de N_2O sur un centre actif, suivi par la décomposition de N_2O et la désorption de l'oxygène.



\quad : représente une lacune d'oxygène

La capacité de stockage et la mobilité des espèces oxygène est accrue avec l'incorporation de défauts dans la structure et va faciliter la diffusion des espèces oxygènes participant à la libération des sites pour l'absorption de nouvelles molécules de N_2O .

En ce qui concerne le vieillissement des catalyseurs à $746^\circ C$, l'introduction de Zr confère à la cérine une plus grande stabilité au niveau de ses propriétés structurales, texturales et catalytiques. Il s'agira de vérifier ce résultat dans les conditions de température plus sévère ($\sim 900^\circ C$) où la réaction de frittage intervient plus significativement et où une demixtion de solutions solides peut intervenir.

Conclusion

Les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ préparés par coprécipitation aboutissent à la formation de solutions solides. La combinaison de ces oxydes apporte aux matériaux formés des propriétés intéressantes, ces composés sont plus actifs que CeO_2 et ZrO_2 .

Nous avons constaté que la coprécipitation des sels à pH variable conduit à des solides aux propriétés de textures meilleures que ceux préparés à pH constant. Cette

différence pourrait expliquer l'écart observé dans les activités spécifiques de chaque série.

Nous avons également constaté dans chaque série de catalyseur $Ce_xZr_{1-x}O_2$ que l'activité intrinsèque semble directement reliée à la composition superficielle en cérium. La cérine, étant intrinsèquement le solide le plus actif de tous ceux testés dans cette étude, une explication simple à l'évolution des activités intrinsèques en fonction de la composition des catalyseurs serait liée à la teneur en Ce de la surface. Cependant une forte teneur (par exemple $x = 0,75$) en cérium induit après calcination un frittage plus important. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ $x = 0,32$ et $0,52$ préparés à pH variable.

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] Paolo Fornasiero, Gabriele Balducci, Jan Kaspar, Sergio Meriani, Roberta Di Monte, Mauro Graziani, *Catalysis Today* 29 (1996) 47-52.
- [2] G. Colon, F. Valdivieso, M. Pijolat, R.T. Baker, J.J. Calvino, S. Bernal, *Catalysis Today* 50 (1999) 271-284.
- [3] S. Rossignol, C. Micheaud Especel et D. Duprez, *Studies in Surface Science and Catalysis*

130 (Grenade).

- [4] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Cat. Today* 50 (1999) 261.
- [5] M. Thamachart, V. Mecyas, T. Ricksomboon, S. Oswan, *Cat. Today* 68 (2001) 53.
- [6] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez, A. Iglesias Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J. Conese, *App. Cat. B* 31 (2001) 39.
- [7] A.A.M. Ali, M.I. Zaki, *Therochimica Acta* 336 (1999) 17-25.
- [8] M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takashina, M. Kakihana, T. Ikegami, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2225.
- [9] G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, R.T. Bae and S. Bernal. *Jour. Chem. Soc. Fara. Trans.* 94 (1998) 3717-37.
- [10] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
- [11] M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1869.
- [12] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1745.
- [13] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. of Catalysis* 164 (1996) 173-183
- [14] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 506.
- [15] P. Duran, M. Gonzales, C. Moure, J.R. Judo, C. Pascal, *J. Mater Sci.* 25 (1990) 501.
- [16] Meriani, *J. Mater Sci.* 25 (1990) 501.
- [17] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1067.
- [18] T. Murota, T. Hasagawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama, *J. Alloys and Compounds* 193 (1993) 298.
- [19] Daniela Terribile, Alessandro Trovarrelli, Jordi Llorca, Carla de Leitemburg, Giuliano Dolcetti, *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.
- [20] J.P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marzi, E. Quemere, *Society of Automotive Engineers Technical Paper Series N° 970463* 1997.
- [21] A. Trovarelli, F. Zamar, L. Llorca, C. De Leitenberg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, *J. Catal.* 169 (1997) 490.
- [22] C. Bozo, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1 (2000)
- [23] G.K. Chuah, *Catal. Today* 49 (1999) 131.
- [24] S. Rossignol, Y. Maldier, D. Duprez., *Catalysis Today* 50 (1999) 261-270.

- [25] P.C. Rivas, J.A. Martinez, M.C. Caracoche, A.R. Lopez Garcia, *J. Am. Ceram. Soc* 78 [5] 1329-34 (1995).
- [26] X.Y. Pang, H.C. Zeng, J.C. Wu, K. Li, *Appl. Cat. B: Env.* 9 (1996)149-165.
- [27] M-L Rojas-Cervantes, R.M. Martin Aranda, A.J. Lopez Peinado, J. de D. Lopez Gonzalez, *J. of Mat. Sc. Vol. 29* 14 3743-48.
- [28] X. G. Stephanic, I. I. Stephanic, S. Music, *Material Chemistry &Physic* 65 (2000) 197-207.
- [29] Natl. Bur. Stand. (US) Monogr. 22 (1983) 38
- [30] R. C. Garvie, *J. Phys Chem* 69 (1965) 168.
- [31] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218.
- [32] R. C. Garvie, M. V. Swain, *J. Mater Science* 20 (1985) 1193.
- [33] P. Burroughs, A. Hammet, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Dalton Trans* 1686 (1976)
- [34] M. Romeo, K. Back, J. El Fallah, F. le Normand, L. Hilaire, *Surf. Interf. Anal.* 20 (1993) 508.
- [35] F. le Normand, L. Hilaire, K. Kiki, G. Krill, G. Moiu, *J. Phys. Chem.* 92, 2561.
- [36] E. Ramanason, J.F. Tempere, M.F. Guilleux, F.Vergand, H. Roulet, G. Dufour, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1211.
- [37] P. Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq et G. Leclercq, *Topics in Catalysis (à paraître)*.
- [38] Carole Lamonier, Thèse Université des Sciences et Technologies de Lille (1994).
- [39] A.E. Hughes, J.D. Gorman, P.J.K. Patterson, L. Hilaire, *Surf. Inter. Anal.* 24 (1996) 634.
- [40] K. Bak, L. Hilaire, *Appl. Surf. Sci.* 70/71 (1991) 191.
- [41] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. of Cat.* 151 (1995) 168-177.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons cherché à contribuer à mettre au point un système catalytique pour la décomposition de N_2O produit au cours du processus de synthèse d'acide nitrique.

Nous avons choisi de traiter les flux gazeux de N_2O après la zone d'oxydation de l'ammoniac et non en fin de circuit car cette dernière méthode, pour être efficace, nécessite l'emploi d'un agent réducteur et/ou d'une élévation de la température des effluents à traiter.

Les conditions sévères rencontrées dans le réacteur d'oxydation rendent complexe la mise au point d'un système catalytique efficace et vont orienter les propriétés physico-chimiques du catalyseur afin de l'optimiser. Le catalyseur doit être sélectif, décomposer N_2O sans nuire au rendement de la production ; NO ne doit pas être détruit. Une autre difficulté résulte de la composition du mélange réactionnel à traiter, N_2O est présent en faible concentration (200 ppm), la présence de vapeur d'eau (15%) et le fonctionnement prolongé à une température élevée ($890^\circ C$) sont des facteurs limitant la stabilité et la durée de vie du catalyseur. C'est pour cela que nous avons accordé une attention particulière aux évolutions des propriétés physico-chimiques (structure, texture et composition de surface) des catalyseurs.

Nous avons commencé l'étude sur un catalyseur de référence ZrO_2 de la société Rhône Poulenc. Dans un premier temps, nous avons évalué l'activité catalytique du solide, sans pré-traitement, en conversion de N_2O et l'influence de la composition du mélange réactionnel. Dans les tests catalytiques menés en laboratoire nous avons essayé de nous rapprocher des conditions proches de celles rencontrées dans l'unité de production d'acide nitrique en ce qui concerne la composition du mélange réactionnel et la température.

Cette étude a démontré que la zircone remplissait une partie des objectifs : une activité satisfaisante en conversion de N_2O , avec une température de début de conversion située à $450^\circ C$ pour devenir quasi totale à $850^\circ C$ dans les conditions proches de celles d'une éventuelle utilisation dans une unité de fabrication d'acide nitrique.

En présence d'eau, nous avons observé une baisse de l'activité en conversion de N_2O . Cet effet inhibiteur semble dépendre de la teneur en eau dans le flux réactionnel. En fin de test, les propriétés texturales des catalyseurs étant voisines ; nous avons conclu que l'effet inhibiteur était principalement dû à une compétition d'adsorption entre N_2O et H_2O en faveur de l'eau plutôt qu'à l'évolution des propriétés texturales du solide sous l'action de l'eau.

Sous l'effet thermique les propriétés texturales et structurales de la zircone se dégradent. L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'aire spécifique, du volume poreux, l'augmentation de la taille des pores et la transformation de la phase quadratique en monoclinique. Ces transformations semblent favorisées par la présence de l'eau. La vitesse intrinsèque plus grande pour l'échantillon calciné (composé uniquement de la phase monoclinique) semble suggérer que la phase monoclinique soit plus efficace que la phase quadratique.

L'activité initiale de la zircone est encourageante cependant elle manque de stabilité. Une phase ultérieure de notre travail, a consisté à améliorer les performances catalytiques de la zircone (activité et stabilité).

Pour améliorer l'activité nous avons essayé d'augmenter la surface active en dispersant la zircone sur l'alumine, la zircone pouvant aussi contribuer à stabiliser les propriétés mécaniques de l'alumine. Les résultats des tests catalytiques en laboratoire, nous ont montré que l'interaction zircone alumine n'aboutissait pas à une exaltation de l'activité. L'activité de ces solides mixtes étant essentiellement due à la présence de ZrO_2 en surface. Par contre l'alumine présente une stabilité plus intéressante que celle de ZrO_2 dans les conditions des tests menés en laboratoire à $746^\circ C$ pendant 50 heures. Cependant lorsqu'on travaille à plus haute température (\approx

900°C) l'alumine subit de profondes modifications à cause de la transition de phase (alumine $\gamma \rightarrow \alpha$) qui s'accompagne d'une dégradation des propriétés de texture et d'une forte désactivation.

D'autres solutions existent pour améliorer la stabilité de la structure et texture de la zircone, par exemple par introduction dans le réseau de la zircone d'un élément dopant. Nous avons utilisé l'oxyde d'yttrium, les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'oxyde $ZrO_2-Y_2O_3$ préparé par coprécipitation et contenant 1% en masse de Y_2O_3 . L'activité du catalyseur est liée à la teneur en yttrium, une faible teneur (1% et 5%) permet d'améliorer l'activité spécifique des ZY par rapport à la zircone. Cependant ce gain diminue avec la teneur croissante d'yttrium. Pour de forte teneur (10%), l'yttrium recouvre la phase active or l'activité intrinsèque de l'oxyde d'yttrium est inférieure à celle de la zircone ce qui entraîne une baisse d'activité. Les analyses XPS et les tests catalytiques réalisés sur la série préparée par imprégnation de ZrO_2 confirment ce résultat.

Dans la série préparée par coprécipitation, on substitue des atomes de zirconium par des atomes d'yttrium dans la zircone, pour interpréter les différences de comportement catalytiques des différents échantillons en fonction de la teneur nous avons émis l'hypothèse que l'élément dopant pouvait exister sous deux formes.

La première, pour les faibles teneurs, il serait en forte interaction avec le zirconium et serait responsable d'une bonne activité catalytique. Dans le second cas l'yttrium serait majoritairement sous forme de son oxyde Y_2O_3 peu actif et tendrait à recouvrir la phase active.

Nous avons étudié les oxydes mixtes ZrO_2-CeO_2 ceux ci ayant la particularité de former des solutions solides quelle que soit la composition. La formation de solutions solides a été mise en évidence par les analyses en DRX et spectrométrie Raman. La structure cristallographique de ces composés est liée à la teneur des composées, pour les composés riches en cérium on observe une structure cubique et quadratique pour les autres. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X sont en faveur de la formation de solutions solides. La composition de surface ainsi

déterminée ne décèle pas d'enrichissement en surface tandis que l'évolution de l'allure du spectre du niveau 3d du Ce montre la coexistence des espèces Ce^{3+} et Ce^{4+} . La réduction de Ce^{4+} semble favorisée pour les solides riches en zirconium.

Nous avons vu que les oxydes seuls ZrO_2 et CeO_2 ont des propriétés différentes mais complémentaires, par exemple ZrO_2 présente une meilleure résistance mécanique contre le frittage à haute température et CeO_2 dispose d'une activité intrinsèque supérieure à celle de la zircone. Nous avons étudié l'influence de la teneur en cérium sur les performances catalytiques et physico-chimiques de ces oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ et oxydes seuls. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avec $x = 0,32$ et $0,52$ (préparé par coprécipitation à pH variable). L'activité de ces oxydes est supérieure à celle de la zircone, l'activité intrinsèque de la cérium pourrait expliquer les bonnes performances catalytiques de ces composés. Nous avons également observé qu'une trop forte teneur en cérium induit après calcination un frittage plus important.

Nous avons interprété le gain d'activité par l'augmentation des lacunes et leur mobilité dans le réseau lors de l'insertion d'atomes de cérium. L'introduction de cérium dans la structure de la zircone permet la formation de lacunes d'oxygènes par un mécanisme de compensation de charges. Le taux de défauts dépend aussi de la structure du composé, nous avons observé que les solutions solides de structure cubique présentent des activités intrinsèques supérieures à celle des solutions solides de structure quadratique. La structure cubique moins ordonnée que la structure quadratique favoriserait une plus grande capacité de stockage.

L'augmentation de ces lacunes permet l'augmentation de la diffusion et de la capacité de stockage des espèces oxygènes dans la masse. Or les espèces oxygènes contribuent à désorber les oxygènes en surface issus de la décomposition de N_2O et libèrent ainsi des sites pour l'adsorption de nouvelles molécules de N_2O .

Une des fonctions de la zircone serait de stabiliser l'oxyde contre le frittage à haute température. En effet la zircone est connue pour sa bonne stabilité thermique et en

raison de cette caractéristique elle est combinée à la cérine dans la formulation des pots catalytiques.

Une phase suivante du travail pourrait consister à préparer des oxydes ternaires : zircone cérine avec un promoteur de structure par exemple l'oxyde d'yttrium en faible teneur (1%) et à étudier leurs performances catalytiques et physico-chimiques.

Annexes

Annexes

Annexe-1

Le catalyseur est placé dans le réacteur de production d'acide nitrique sous les toiles de platine rhodium. La poudre est mise en forme par pressage mécanique, les catalyseurs sont donc introduits sous forme de pastille. La durée du vieillissement en usine est de trois mois à une température de 890°C. Lorsque nous récupérons les catalyseurs après vieillissement en usine les pastilles sont désagrégées signe d'une défaillance des propriétés mécaniques des solides.

Nous avons cherché à caractériser la texture, la structure et l'activité de ces composés usés en comparaison à l'échantillon frais.

Figure annexe 1-1

Diffractogrammes d'une alumine γ (330 m²/g) imprégnée à 30% en masse de ZrO₂ après calcination à 900°C et après vieillissement dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac.

Initialement structure amorphe de l'alumine γ et phase quadratique de la zircone. Après vieillissement transition alumine $\gamma \rightarrow \alpha$, apparition des raies caractéristiques de la phase monoclinique de la zircone de fortes intensité et en proportion majoritaire par rapport à la phase quadratique.

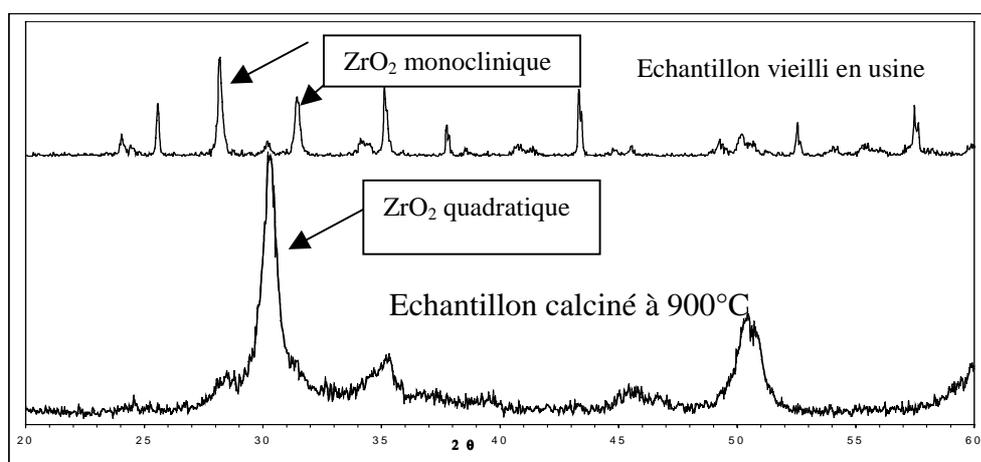


Figure annexe 1-2

Comparaison des tests catalytiques en programmation de température sur l'échantillon ZrO₂ (30%)/Al₂O₃ imprégné neuf et après exposition trois mois dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac.

Conditions du test : masse de catalyseur 0,3 g débit total 10 L/h composition du mélange réactionnel N_2O (0,2%) + NO (1,4%) + O_2 (1%) + H_2O (15%).

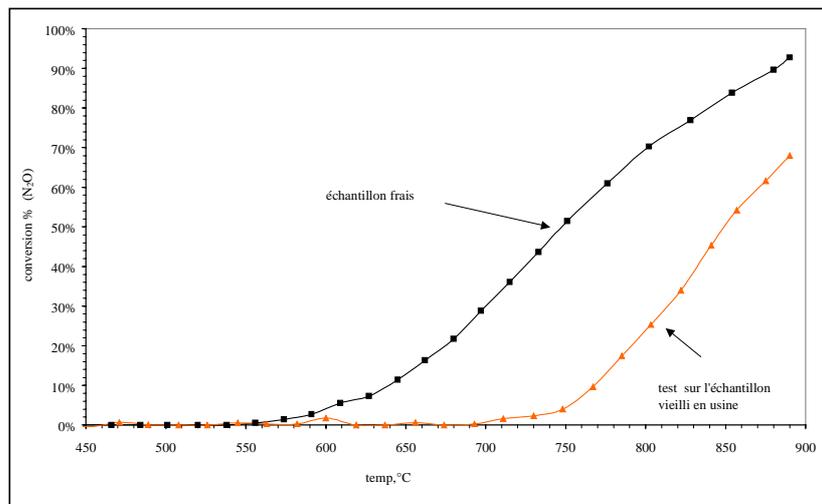
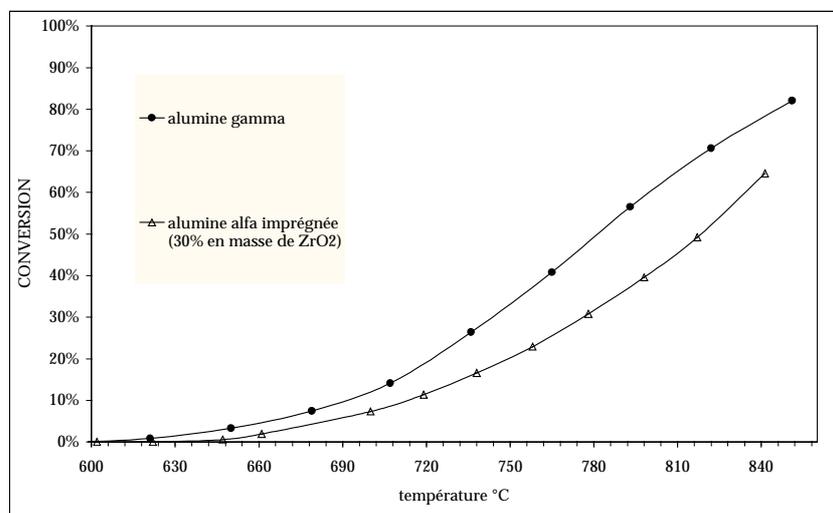


Figure annexe 1-3

Comparaison des performances catalytiques de l'alumine α imprégnée à 30% en masse de zirconium avec celles de l'alumine γ

Conditions du test : masse de catalyseur 0,3 g débit total 10 L/h composition du mélange réactionnel N_2O (0,2%) + NO (1,4%) + O_2 (1%) + H_2O (15%).



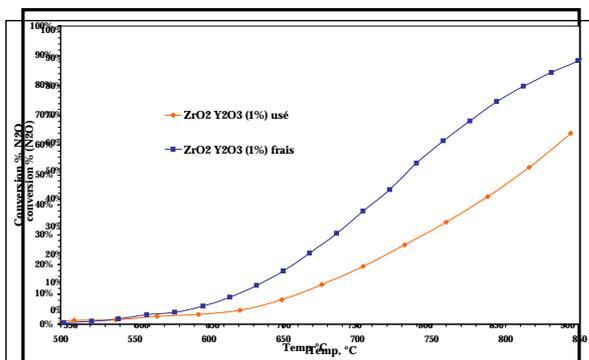
Annexe-2

Performances catalytiques et caractérisations physico-chimiques après vieillissement en usine ZrO₂-Y₂O₃ préparés par coprécipitation à pH constant.

1. Quantifier la désactivation

Après vieillissement pendant trois mois en usine des catalyseurs, il était important de quantifier la perte d'activité des zircons dopés en décomposition de N₂O. Pour évaluer la désactivation, nous avons réalisé les tests en montée de température pour les catalyseurs dit usés. Les courbes de conversion en fonction de la température sont reportées sur la figure 2-4. Deux domaines de conversion se distinguent. En dessous de 800°C le catalyseur le plus actif demeure ZY 1%. On remarque également une décroissance d'activité avec la teneur en yttrium conformément aux observations précédentes. Au-dessus de 800°C les courbes de conversion se superposent. Dans ces conditions de température les catalyseurs semblent se comporter de la même façon. Bien qu'il soit difficile de dégager une conclusion définitive, il semblerait que le catalyseur ZY 1% initialement le plus actif et le plus résistant à la désactivation subissent une dégradation continue de ses propriétés catalytiques, néanmoins il demeure actif en décomposition de N₂O. Après trois mois de fonctionnement son activité à 840°C est comparable à celle des autres catalyseurs présentant des teneurs massiques en yttrium différentes ce qui pourrait suggérer qu'il converge vers un même état de surface ou des propriétés de texture semblables.

Nous avons comparé les résultats des tests des catalyseurs dit usés à ceux obtenus sur les échantillons frais. Les courbes sont représentées sur les figures 2-1 à 2-3. Une première tendance se dégage de ces tests, la perte d'activité en conversion de N₂O est d'autant plus importante que la teneur en yttrium est faible (ZY 1% se désactive plus que ZY 10%). Rappelons qu'initialement les catalyseurs les plus actifs sont ceux contenant le moins d'yttrium. A 840°C, la perte d'activité constatée sur les catalyseurs ZY 1% est et ZY 10% est respectivement de 28 % et 14 %. On constate qu'après vieillissement en usine, l'activité à 840°C de chaque échantillon tend vers la même limite : 62 % de conversion.



Comparaison des performances catalytiques entre les catalyseurs neuf et après le séjour dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac.
 Conditions du test : masse de catalyseur 0,3 g débit total 10 L/h composition du mélange réactionnel N₂O (0,2%) + NO(1,4%) + O₂(1%) + H₂O(15%).

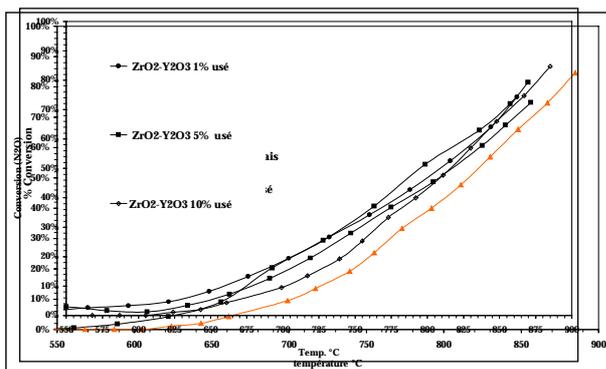


Figure annexe 2-1 (1%) ZrO₂-Y₂O₃

Figure annexe 2-2 (5%) ZrO₂-Y₂O₃

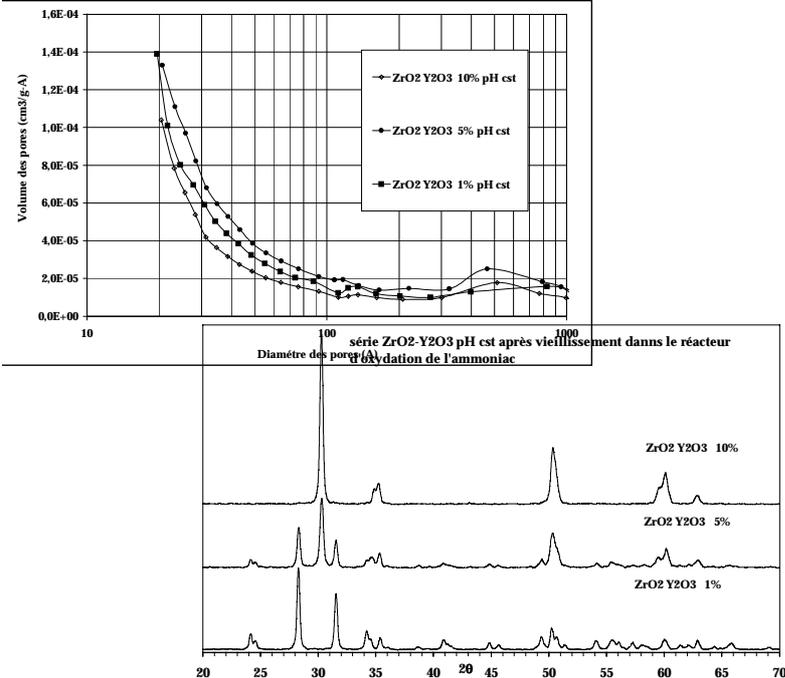
Figure annexe 2-3 (10%) ZrO₂-Y₂O₃

Figure annexe 2-4 Comparaison des tests catalytiques après la phase de vieillissement en fonction de la teneur en Yttrium

Evolution des propriétés physico-chimiques et origine de la désactivation

La structure des échantillons neuf est inchangée après la phase de vieillissement dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac (figure 2-5), l'yttrium joue son rôle de stabilisateur de la phase quadratique. Puisque la structure se conserve, nous ne pouvons pas lier la perte d'activité à un changement ou une dégradation de la structure des solides.

Après la phase de vieillissement en unité de production, la surface spécifique de chaque échantillon tend vers une même valeur de 5 m²/g. Les conditions de vieillissement en usine sont plus agressives que celles réalisées en laboratoire (durée du test, température de fonctionnement, volume du flux réactif, phase de mise en



régime) d'où une détérioration plus importante de la surface spécifique. La répartition de volume des pores en fonction des diamètres est représentée figure 2-6.

Figure annexe 2-5 Structure des échantillons après la phase de vieillissement.

Figure annexe 2-6 Distribution du volume des pores pour les solides ZY après la phase de vieillissement.

L'évolution vers des propriétés de texture semblables semble être une explication rationnelle du nivellement de l'activité des catalyseurs indépendamment de leur composition en yttrium. Pour l'ensemble des catalyseurs la surface spécifique est voisine de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, la conversion en N_2O se stabilise autour de 62%.

En revanche, la désactivation ne peut pas s'expliquer simplement par une diminution de la surface spécifique. Il est difficile d'établir une corrélation entre la perte d'activité et la perte de surface spécifique. Après vieillissement dans le réacteurs industriel la surface spécifique pour chaque échantillon est du même ordre de grandeur et pourtant ce n'est pas l'échantillon qui subit la plus grande perte de surface spécifique qui se désactive le plus (cas de ZY(1%)).

Tableau 2-1 : Variation des activités et des surfaces spécifiques.

Catalyseur et surface spécifique initiale	Test en isotherme en laboratoire (50 heures)		Après vieillissement en usine perte d'activité mesurée à 840°C	
	Surface Spécifique	Perte d'activité	Surface Spécifique	perte d'activité mesurée à 840°C
ZrY (1%) 13 m²/g	constant	11,7 %	-64% 4,7 m ² /g	45,4%
ZrY (5 %) 18 m²/g	constant	19%	-73 % 5 m ² /g	36,3 %
ZrY (10%) 19.5 m ² /g	constant	15,4%	-79 % 3,7 m ² /g	39,5 %

Il faut introduire d'autres éléments de réflexion pour expliquer cette désactivation qui peut être due au système réactif-catalyseur étudié ou liée à d'autres paramètres entraînant une modification de composition de surface du catalyseur.

Analyse XPS

Un enrichissement de surface occasionné par le vieillissement en usine semble plus marqué pour le catalyseur ZY (1%) tableau 2-2.

La variation de l'énergie de liaison du niveau Y 3d mesuré dans ZY par rapport à l'énergie dans l'oxyde Y_2O_3 diminue après vieillissement en laboratoire et plus fortement après le vieillissement en usine ce qui traduit une interaction plus faible entre les atomes Y^{3+} et Zr^{4+} soit une quantité d'atomes Y^{3+} sous forme de son oxyde Y_2O_3 plus importante en surface entraînant un changement des propriétés électroniques. L'amélioration de l'activité dans les oxydes mixtes ZY serait dû à la forme où l'yttrium est en interaction avec le zirconium.

Tableau2-2 Analyse XPS après vieillissement en usine

catalyseurs	Composition de surface en Yttrium (% atomique)	Composition massique en yttrium (% atomique)	Ecart d'énergie en eV pour Y3d (*)
ZY 1 % (cst)	3.8	0.96	+0,7
ZY 5% (cst)	9.1	4.35	+0,4
ZY 10% (cst)	12.3	8.3	+0,2

(*) écart d'énergie de liaison entre l'énergie de liaison de l'élément Y dans ZY par rapport à l'énergie de liaison mesuré dans l'oxyde seul (Y_2O_3).

Annexe 3

Les oxydes mixtes ZrO_2 - Y_2O_3 préparés à pH variable

Les précurseurs des oxydes et les teneurs sont les mêmes que dans la série à pH constant. La solution contenant les sels précurseurs des oxydes précipite par ajout goutte à goutte d'une solution d'ammoniaque (0,7M). Le précipité obtenu est lavé, séché et calciné dans les mêmes conditions à la préparation à pH constant.

Les résultats des caractérisations de la texture sont rassemblés dans le tableau 3-1 et figure 3-1. L'introduction d'yttrium s'accompagne d'une augmentation du volume poreux et de la surface spécifique des oxydes mixtes à l'exception de l'échantillon ZY 10%.

Tableau 3-1: Caractéristiques de la texture des oxydes mixtes ZY préparés par coprécipitation à pH variable.

Catalyseurs	Surface spécifique (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (Å)
ZrO₂	5,1	0,036	232
ZY(1%)	8,1	0,045	112

ZY(5%)	14,1	0,069	154
ZY(10%)	10,7	0,047	75

L'introduction d'yttrium lors de la coprécipitation à pH variable favorise la formation de la phase quadratique en particulier pour l'échantillon ZY 10% (figure 3-2), la structure de cet échantillon est majoritairement composée de la phase quadratique cependant la phase monoclinique est également présente (raies $2\theta = 28,1^\circ$ et $31,4^\circ$). Les conditions de pH de coprécipitation agissent sur les propriétés de structure de la zircone car pour le même échantillon ZY 10% mais préparé à pH constant seul la phase quadratique est présente.

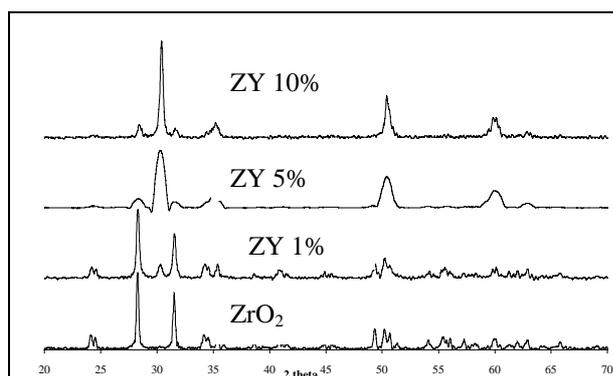
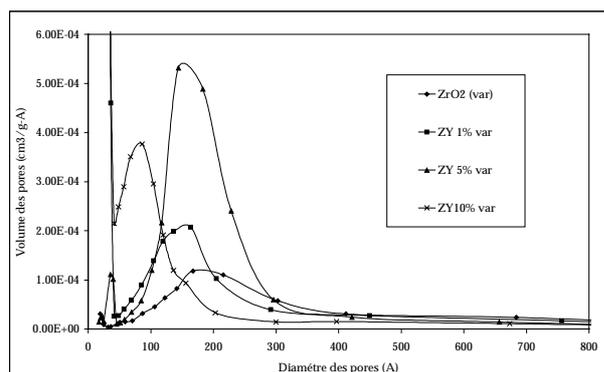


Figure 3-2 :Diffractogrammes ZY coprécipités à pH variable en fonction de la teneur en yttrium.(échantillons calcinés à 900°C)

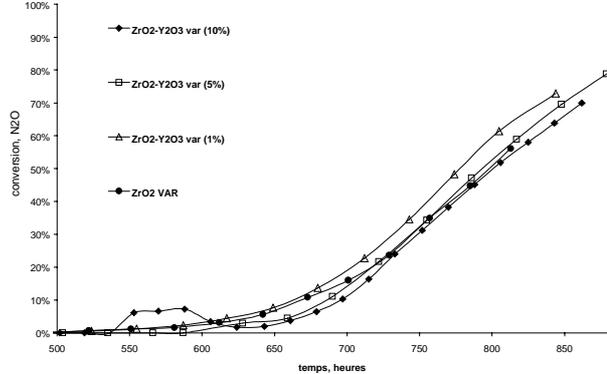
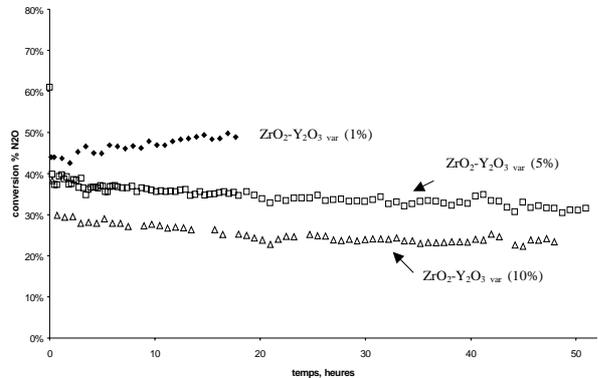
Figure 3-1 : Distribution du volume des pores en fonction de leur diamètre pour les solides ZY.

Les propriétés de surface des oxydes mixtes après calcination à 900°C ont été étudiées par XPS, les résultats sont résumés dans le tableau 3-2. On constate un enrichissement superficiel en yttrium pour tous les échantillons mais moins marqué que lors de la préparation à pH constant

Tableau 3-1 : Résultats de l'analyse XPS

Catalyseurs	Composition de surface en Yttrium (% atomique)	Composition massique en yttrium (% atomique)
ZY 1 % (var)	3,8	2
ZY 5% (var)	9,1	5,2
ZY 10% (var)	12,3	9,1

Performances catalytiques



Les résultats des tests catalytiques sont représentés figure 3-3 et 3-4, on observe la même tendance que pour la série à pH constant une diminution de l'activité des catalyseurs lorsque la teneur en yttrium augmente.

Condition du test : masse de catalyseur 0,3 g ; mélange réactionnel N₂O (0,2%) + NO(1,4%) + O₂(1%) + H₂O(15%). Débit total 10L/h.

Figure 3-3 : Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs ZY préparés à pH variable

Figure 3-4 : tests catalytiques à température constante 746°C