

Thèse de Doctorat



présentée à

L'Université des sciences et Technologies de Lille

pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat de l'Université des sciences et Technologies de
Lille**

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

spécialité

Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

par

Fabien Dhainaut

ayant pour titre

**Réduction des oxydes d'azote par l'hydrogène sur
des catalyseurs à base de métaux nobles supportés**

Soutenue le 12 décembre 2006 devant la commission d'examen composée de:

M. Gérard Djéga-Mariadassou	Rapporteur	Professeur de l'Université Paris VI
M. Claude Mirodatos	Rapporteur	Directeur de Recherche à l'IRC
M. Edmond Payen	Examineur	Professeur de l'Université de Lille
M. Pascal Granger	Directeur de thèse	Professeur de l'Université de Lille
M. Stanislas Pietrzyk	Directeur de thèse	Professeur de l'Université de Lille

Sommaire

Introduction Générale	- 1 -
Chapitre I: Etude Bibliographique	- 3 -
I.1 Aspect généraux sur les oxydes d'azote	- 5 -
I.1.1 Propriétés physico-chimiques	- 5 -
I.1.1.a L'oxyde nitrique, ou monoxyde d'azote, NO	- 5 -
I.1.1.b Le dioxyde d'azote (NO ₂).....	- 5 -
I.1.1.c Le protoxyde d'azote (N ₂ O).....	- 6 -
I.1.2 Emissions d'oxydes d'azote.....	- 6 -
I.1.2.a Source d'oxydes d'azote	- 6 -
I.1.2.b Normes en vigueur	- 8 -
I.1.3 Pollution par les oxydes d'azote	- 8 -
I.1.3.a Toxicité générale	- 8 -
I.1.3.b Augmentation de l'effet de serre.....	- 10 -
I.1.3.c Appauvrissement de la couche d'ozone	- 11 -
I.1.3.d Enjeux futurs	- 11 -
I.2 Différentes méthodes de réduction des émissions des oxydes d'azote de source fixe.....	- 12 -
I.2.1 Méthodes primaires.....	- 12 -
I.2.1.a Oxycombustion	- 12 -
I.2.1.b Foyers de brûleurs bas NO _x	- 13 -
I.2.1.c Combustion catalytique.....	- 14 -
I.2.2 Méthodes secondaires hors SCR.....	- 14 -
I.2.2.a Décomposition catalytique	- 14 -
I.2.3 SCR NH ₃	- 15 -
I.2.3.a Généralités.....	- 16 -
I.2.3.b Catalyseurs à base d'oxydes mixtes de vanadium et de titane	- 16 -
I.2.3.c Mécanismes réactionnels.....	- 18 -
I.2.3.d Exemples de réacteurs utilisés.....	- 20 -
I.2.3.e Autres catalyseurs	- 21 -
I.2.3.f Applications aux sources mobiles	- 22 -
I.2.4 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures	- 23 -
I.2.4.a Généralités.....	- 23 -
I.2.4.b Zéolithes	- 24 -

I.2.4.c Métaux nobles supportés.....	- 24 -
I.3 Méthode de réduction d'émission des oxydes d'azote de source mobile	- 26 -
I.3.1 Principe du pot catalytique.....	- 26 -
I.3.1.a Historique	- 26 -
I.3.1.b Caractéristiques du pot catalytique	- 27 -
I.4 Réduction catalytique par l'hydrogène	- 28 -
I.4.1 Catalyseurs à base de métaux nobles	- 28 -
I.4.2 Adsorption des gaz réactifs.....	- 30 -
I.4.3 Réduction de NO par H ₂ en absence d'oxygène.....	- 31 -
I.4.3.a HNO intermédiaire réactionnel ?	- 31 -
I.4.3.b Rôle des agents modifiant sur les mécanismes de réaction.....	- 36 -
I.4.4 Réduction de NO par H ₂ en présence d'oxygène.....	- 37 -
Chapitre II: Techniques Expérimentales	- 43 -
Introduction.....	- 45 -
II.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs.....	- 45 -
II.1.1 Pérovskites.....	- 45 -
II.1.1.a Synthèse	- 45 -
II.1.1.b Structure	- 45 -
II.1.1.c Mode de dépôt des métaux nobles	- 46 -
II.1.2 Caractérisations physico-chimiques	- 47 -
II.1.2.a Surface spécifique	- 47 -
II.1.2.b Diffraction des Rayons X.....	- 47 -
II.1.2.c Réduction en programmation de température (TPR).....	- 48 -
II.1.2.d Chimisorption d'hydrogène.....	- 48 -
II.1.2.e Spectrométrie Raman	- 48 -
II.2 Mise en œuvre de la réaction en régime permanent	- 49 -
II.2.1 Description du montage.....	- 49 -
II.2.1.a Introduction	- 49 -
II.2.1.b Mélange réactionnel	- 49 -
II.2.1.c Réacteur.....	- 49 -
II.2.1.d Diffusion de chaleur et de matière dans les particules de catalyseur	- 50 -
II.2.2 Analytique du montage.....	- 51 -
II.2.2.a Chromatographie en phase gaz	- 51 -
II.2.2.b Spectrométrie de masse	- 54 -
II.3 Mise en œuvre de la réaction en régime transitoire	- 56 -

II.3.1 Montage expérimental	- 56 -
II.3.1.a Plan des flux gazeux.....	- 56 -
II.3.1.b Réacteur utilisé.....	- 57 -
II.3.1.c Déroulement des expériences.....	- 57 -
II.3.2 Méthode d'analyse.....	- 58 -
II.3.2.a Etalonnage.....	- 58 -
II.3.2.b Calcul de la composition du mélange	- 59 -

Partie A : Analyse Micro-Cinétique de la Réduction de NO par H ₂

Chapitre III: Etude de la Réaction NO+H₂ par UBI-QEP	- 63 -
Introduction.....	- 65 -
III.1 Hypothèses du modèle BOC-MP	- 66 -
III.1.1 Calcul des chaleurs d'adsorption.....	- 68 -
III.1.1.a Chaleurs d'adsorption d'atomes.....	- 68 -
III.1.2 Energie d'activation pour une réaction de dissociation	- 69 -
III.2 Application du modèle à la réaction NO+H ₂ sur métaux nobles	- 70 -
III.2.1 Données de base du modèle	- 70 -
III.2.2 Calcul des énergies d'adsorption.....	- 71 -
III.2.2.a Atomes	- 71 -
III.2.2.b Molécules adsorbées	- 71 -
III.2.2.c Cas particulier de N ₂ O.....	- 72 -
III.2.3 Calcul d'énergies d'activation.....	- 73 -
III.2.3.a Réactions de dissociation et de recombinaison.....	- 73 -
III.2.3.b Réactions de disproportionations, A _s +BC _{g,s} → AB _s + C _s	- 75 -
III.2.4 Récapitulatif	- 77 -
III.2.5 Influence du taux de recouvrement	- 79 -
Conclusion.....	- 81 -

<p>Partie B : Etude Expérimentale de la Réduction de NO par H₂ en Régime Stationnaire</p>
--

Chapitre IV: Etude de la Cinétique de la Réaction NO+H₂ en absence d'O₂.....	- 85 -
IV.1 Introduction.....	- 87 -
IV.2 Réaction NO+H ₂ sur Pt et Pd supportés.....	- 89 -
IV.2.1 Etude préliminaire en programmation de température	- 89 -
IV.2.1.a Influence du prétraitement d'activation du catalyseur sur les caractéristiques physicochimiques des catalyseurs.....	- 89 -
IV.2.1.b Etude de la réaction NO+H ₂ en programmation de température	- 93 -
IV.2.2 Etude cinétique et mécanisme de la réaction NO+H ₂ sur Pt et Pd supporté sur alumine.....	- 95 -
IV.2.2.a Etude expérimentale en régime stationnaire	- 96 -
IV.2.2.b Discussion	- 98 -
IV.2.3 Conclusion	- 107 -
IV.3 Influence du support et du traitement d'activation sur les propriétés catalytiques des métaux nobles.....	- 109 -
IV.3.1 Etude préliminaire en programmation de température	- 110 -
IV.3.1.a Pd/LaCoO ₃	- 110 -
IV.3.1.b Pt/LaCoO ₃	- 112 -
IV.3.2 Etude cinétique de la réaction en régime stationnaire sur Pd et Pd supporté sur LaCoO ₃	- 113 -
IV.3.3 Discussion sur les mécanismes de réaction sur M/LaCoO ₃ (M = Pt ou Pd)..	- 118 -
IV.3.3.a Equation de vitesse et calcul des constantes cinétiques et thermodynamiques sur Pd/LaCoO ₃	- 118 -
IV.3.3.b Equation de vitesse et calcul des constantes cinétiques et thermodynamiques sur Pt/LaCoO ₃	- 128 -
IV.3.3.c Sélectivité de transformation de NO en N ₂ O	- 129 -
IV.3.4 Conclusion	- 132 -
IV.4 Reconstruction de surface et conséquences sur le comportement catalytiques de Pd/LaCoO ₃ pré-réduit.....	- 133 -
IV.4.1 Introduction.....	- 133 -

IV.4.2 Etude cinétique de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur Pd/LaCoO_3 réduit à 450°C puis vieilli sous environnement réactionnel	- 136 -
IV.4.2.a Influence de la température	- 136 -
IV.4.2.b Influence des pressions partielles sur les vitesses r_{NO} et r_{H}	- 138 -
IV.4.2.c Discussion du mécanisme et calcul des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption.....	- 138 -
IV.4.3 Conclusion	- 141 -
IV.5 Conclusion	- 143 -
Chapitre V: Influence de l'oxygène sur la Cinétique de la Réaction $\text{NO}+\text{H}_2$	- 147 -
Introduction.....	- 149 -
V.1 Etude sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	- 151 -
V.1.1 Etude préliminaire en programmation de température.....	- 151 -
V.1.2 Etude cinétique et mécanisme de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$	- 153 -
V.1.2.a Influence de la température	- 153 -
V.1.2.b Influence des pressions partielles des réactifs.....	- 154 -
V.2 Etude sur Pd/LaCoO_3 réduit à 450°C	- 159 -
V.2.1 Etude préliminaire en programmation de température.....	- 159 -
V.2.2 Etude expérimentale des réactions $\text{NO}+\text{H}_2+\text{O}_2$	- 161 -
V.2.2.a Données de l'étude	- 161 -
V.2.2.b Données cinétiques calculées	- 161 -
V.2.3 Discussion	- 163 -
Conclusion.....	- 164 -

<p>Partie C : Etude Expérimentale de la Réduction de NO par H_2 en Régime Transitoire</p>

Chapitre VI: Etude en mode Transitoire de la Réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ en absence d'O_2 ...	- 169 -
Introduction.....	- 171 -
VI.1 Expériences envisagées.....	- 172 -
VI.1.1 Réaction NO 1% + H_2 2%.....	- 173 -
VI.1.2 Réaction NO 2% + H_2 1%.....	- 179 -
VI.1.3 Réaction NO 1% puis H_2 1%.....	- 182 -

VI.1.4 Réaction H ₂ 1% puis NO 1%	- 186 -
VI.1.5 Récapitulatif des manipulations	- 189 -
VI.2 Modélisation.....	- 189 -
VI.2.1 Résolution des problèmes de convection et de diffusion sous Comsol	- 190 -
VI.2.2 Modélisation de la séquence NO 1% puis H ₂ 1%.....	- 192 -
VI.2.3 H ₂ 1% puis NO 1%	- 193 -
VI.2.3.a Modélisation de la désorption de H ₂	- 193 -
VI.2.3.b Modélisation de la réaction lors du palier de NO.....	- 196 -
VI.2.4 Conclusion	- 198 -
VI.3 Réaction sur Pd/CoO _x /La ₂ O ₃	- 199 -
VI.3.1 Introduction.....	- 199 -
VI.3.2 Manipulation expérimentale	- 200 -
VI.3.3 Discussion	- 202 -
Conclusion.....	- 205 -
Conclusion Générale.....	- 207 -

Introduction Générale

L'objectif de ce travail de recherche concerne la réduction des émissions de polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote (NO_x), présents dans les effluents des installations industrielles ou à la sortie des moteurs à combustion. Actuellement, la Réduction Catalytique Sélective (SCR) des NO_x par l'ammoniac est un procédé efficace pour traiter les sources fixes, dans un domaine de température compris entre 200°C et 400°C . Cependant, l'amélioration de ce procédé, et en particulier, le remplacement de l'ammoniac par un autre réducteur s'avère inéluctable, au regard des nombreux problèmes environnementaux, pratiques et économiques liés à l'usage de l'ammoniac. Par ailleurs, des normes d'émissions des polluants de plus en plus restrictives devraient concerner un panel d'installations de plus en plus grand, dont les températures des effluents se situent hors du domaine de fonctionnement de la SCR par NH_3 . L'emploi d'hydrogène dans ce cas est pertinent, en particulier si des catalyseurs à base de pérovskite sont mis en œuvre. Récemment, il a été montré que ces catalyseurs convertissent NO avec une bonne sélectivité en azote vers 100°C [1, 2]. Leurs auteurs expliquent leurs résultats par une interaction favorable entre le platine et le support sur lequel il est déposé, une pérovskite. Cette interaction permet de réduire la teneur en métaux nobles tout en conservant une bonne activité. Les travaux entrepris dans la thèse de doctorat de M. Engelmann-Pirez ont également montré une bonne résistance de ce solide à la désactivation en présence de SO_2 [3].

En ce qui concerne les sources mobiles, le catalyseur trois voies est aujourd'hui une technologie bien maîtrisée pour les moteurs à allumage commandé, si on exclut le démarrage à froid, avec une conversion complète de NO en N_2O . En revanche, les systèmes doivent être améliorés pour les moteurs diesel, fonctionnant en milieu riche. En effet, dans ces conditions en présence d'un excès d'oxygène, les catalyseurs trois voies, optimisés pour fonctionner à la stœchiométrie, sont inopérants. En présence d'oxygène, la réduction de NO par les hydrocarbures et CO est largement inhibée, au profit de l'oxydation du réducteur pour O_2 . Dans ce contexte, la pression exercée par les constructeurs automobile et les fabricants de catalyseurs pour réduire la teneur en métaux nobles peu sélectifs, voire leur remplacement au profit de nouvelles phases actives, telles que l'argent [4], est de plus en plus accentué. Par ailleurs, un regain d'intérêt pour l'emploi d'hydrogène comme réducteur, produit in situ par le reformage des hydrocarbures imbrûlés ou la réaction de « water gas shift », est perceptible dans la mesure où sa présence peut favoriser la conversion simultanée des NO_x et des hydrocarbures à basse température.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Il vise à obtenir la réduction catalytique sélective des NO_x par l'hydrogène pour des applications dites basse température, voisines de 100°C . Pour ces applications, NO doit être réduit sélectivement en N_2 .

Ce mémoire est composé de 6 chapitres. Dans le chapitre I, une synthèse bibliographique a été effectuée sur les nombreuses études qui ont été menées ces dernières décennies, d'une part sur le procédé SCR- NH_3 , d'autre part, sur la réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures et l'hydrogène. Dans ce cas, pour chaque réducteur, les catalyseurs les plus performants, leurs domaines de fonctionnement, ainsi que leurs

principaux avantages et inconvénients, ont été étudiés. Des techniques de réduction des émissions de NO_x à la source sont aussi présentées. Cette synthèse a permis de sélectionner des catalyseurs intéressants pour nos études mécanistiques. Ainsi, le catalyseur constitué d'un support de type pérovskite, sur lequel est dispersé un métal noble (Palladium, Platine), est analysé par référence au métal noble déposé sur alumine.

L'ensemble des techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation, la caractérisation, et l'évaluation des performances des catalyseurs, est rapporté et détaillé dans le chapitre II.

Dans une première partie, une analyse microcinétique est exposée. Le modèle BOC-MP développé par Shustorovich sera utilisé pour estimer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques qui caractérisent différentes étapes élémentaires impliquées sur les métaux nobles pour décrire la réaction de NO par H_2 .

Dans la seconde partie, les études menées en régime permanent sont développées, pour le chapitre III seule la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ est étudiée selon les différents modes de prétraitement de nos catalyseurs, alors que dans le chapitre IV, l'ajout d'oxygène modifie les états de surface définis précédemment. Enfin, dans la dernière partie, la réduction de NO par H_2 est étudiée en régime transitoire sur palladium supporté sur Al_2O_3 et LaCoO_3 .

- [1] C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [2] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambron, K. Polychonopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [3] M. Engelmann-Pirez. Thèse de doctorat, USTL (2004).
- [4] N. Bogdanchikova, F. C. Meunier, M. Avalos-Borja, J. P. Breen, A. Pestryakov. *Appl. Catal. B* 36 (2002) 287.

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1 Aspect généraux sur les oxydes d'azote	- 5 -
I.1.1 Propriétés physico-chimiques	- 5 -
I.1.1.a L'oxyde nitrique, ou monoxyde d'azote, NO	- 5 -
I.1.1.b Le dioxyde d'azote (NO ₂).....	- 5 -
I.1.1.c Le protoxyde d'azote (N ₂ O).....	- 6 -
I.1.2 Emissions d'oxydes d'azote.....	- 6 -
I.1.2.a Source d'oxydes d'azote	- 6 -
I.1.2.b Normes en vigueur	- 8 -
I.1.3 Pollution par les oxydes d'azote	- 8 -
I.1.3.a Toxicité générale	- 8 -
I.1.3.b Augmentation de l'effet de serre	- 10 -
I.1.3.c Appauvrissement de la couche d'ozone	- 11 -
I.1.3.d Enjeux futurs	- 11 -
I.2 Différentes méthodes de réduction des émissions des oxydes d'azote de source fixe-	12 -
I.2.1 Méthodes primaires.....	- 12 -
I.2.1.a Oxycombustion	- 12 -
I.2.1.b Foyers de brûleurs bas NO _x	- 13 -
I.2.1.c Combustion catalytique.....	- 14 -
I.2.2 Méthodes secondaires hors SCR.....	- 14 -
I.2.2.a Décomposition catalytique	- 14 -
I.2.3 SCR NH ₃	- 15 -
I.2.3.a Généralités.....	- 16 -
I.2.3.b Catalyseurs à base d'oxydes mixtes de vanadium et de titane	- 16 -
I.2.3.c Mécanismes réactionnels.....	- 18 -
I.2.3.d Exemples de réacteurs utilisés.....	- 20 -
I.2.3.e Autres catalyseurs	- 21 -
I.2.3.f Applications aux sources mobiles	- 22 -
I.2.4 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures	- 23 -
I.2.4.a Généralités.....	- 23 -
I.2.4.b Zéolithes	- 24 -
I.2.4.c Métaux nobles supportés.....	- 24 -
I.3 Méthode de réduction d'émission des oxydes d'azote de source mobile	- 26 -

I.3.1 Principe du pot catalytique.....	- 26 -
I.3.1.a Historique	- 26 -
I.3.1.b Caractéristiques du pot catalytique	- 27 -
I.4 Réduction catalytique par l'hydrogène	- 28 -
I.4.1 Catalyseurs à base de métaux nobles	- 28 -
I.4.2 Adsorption des gaz réactifs.....	- 30 -
I.4.3 Réduction de NO par H ₂ en absence d'oxygène	- 31 -
I.4.3.a HNO intermédiaire réactionnel ?	- 31 -
I.4.3.b Rôle des agents modifiant sur les mécanismes de réaction.....	- 36 -
I.4.4 Réduction de NO par H ₂ en présence d'oxygène.....	- 37 -

I.1 Aspect généraux sur les oxydes d'azote

I.1.1 Propriétés physico-chimiques

L'abréviation NO_x pour les oxydes d'azote, NO et NO_2 , est couramment employée dans la littérature. On s'intéressera aussi aux différentes propriétés du protoxyde d'azote N_2O , en effet c'est l'un des principaux produits lors du traitement catalytique de NO .

I.1.1.a L'oxyde nitrique, ou monoxyde d'azote, NO

La structure électronique du monoxyde d'azote est la suivante :



L'oxyde nitrique est un gaz sans couleur et comburant avec une légère odeur. Bien qu'il soit peu toxique, son odeur est insuffisante pour prévenir du danger.

Sa température de fusion est de $-163,6\text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition normale est égale à $-151,8\text{ }^\circ\text{C}$.

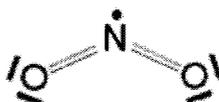
Comme principales données thermodynamiques, l'enthalpie de formation standard (à $25\text{ }^\circ\text{C}$ et 1 bar), $\Delta_f H^\circ_{\text{gaz}}$, est égale à $90,29\text{ kJ/mol}$ et l'entropie molaire standard à la même température S°_{gaz} est égale à $210,76\text{ J/(mol.K)}$.

La décomposition de NO en N_2 et O_2 est thermodynamiquement favorisée à basse température, cependant son énergie d'activation est très élevée (364 kJ/mol). Une température supérieure à $800\text{ }^\circ\text{C}$ est généralement nécessaire pour activer la décomposition thermique de NO [1].



I.1.1.b Le dioxyde d'azote (NO_2).

La structure électronique du monoxyde d'azote est la suivante :



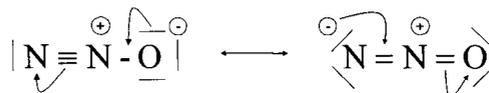
Le dioxyde d'azote est un gaz brun rougeâtre, ininflammable, avec une odeur discernable. Dans des concentrations significatives il est fortement toxique, endommageant sérieusement les poumons avec un effet retardé.

Sa température de fusion est de $-11,2\text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition normale est égale à $21,1\text{ }^\circ\text{C}$.

Comme principales données thermodynamiques le $\Delta_f H^\circ_{\text{gaz}}$ est de $33,10\text{ kJ/mol}$, et le S°_{gaz} est de $240,04\text{ J/(mol.K)}$

I.1.1.c Le protoxyde d'azote (N₂O)

La structure électronique du protoxyde d'azote est la suivante :



Aussi connu sous le nom de gaz hilarant ou oxyde nitreux, il a de nombreuses utilisations, aussi bien en anesthésie (dans un mélange à 50% d'oxygène) que comme oxydant dans certains moteurs-fusées ou encore dans les bonbonnes de crème chantilly. Il peut aussi servir comme comburant de l'acétylène pour certains appareils d'analyses (spectrométrie d'absorption atomique).

Sa température de fusion est de -91 °C, et sa température d'ébullition normale est égale à -88 °C.

Comme principales données thermodynamiques le $\Delta_f H^\circ_{\text{gaz}}$ est de 82,05 kJ/mol, et le S°_{gaz} est de 219,96 J/(mol.K)

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 élevée (250 kJ/mol) nécessite de travailler à des températures supérieures avoisinant 600 °C [1].



I.1.2 Emissions d'oxydes d'azote

I.1.2.a Source d'oxydes d'azote

Les oxydes d'azote NO_x présents dans l'atmosphère, constitués en moyenne à 95% de monoxyde d'azote (NO) et à 5% de dioxyde d'azote (NO₂), sont des entités fortement impliqués dans les principaux problèmes de pollution. L'emploi de combustibles fossiles, contenant différents hétéroatomes dont l'azote, conduit à la formation de NO_x. Dans les procédés de combustion, les constituants de l'air que sont l'azote et l'oxygène réagissent également à haute température selon la réaction (I.1), pour former des oxydes d'azote.



La seconde réaction (I.2) est thermodynamiquement favorisée pour des températures inférieures à 930 °C, mais sa cinétique est très lente, ce qui explique la proportion plus importante de NO dans l'atmosphère.

La production de NO résulte principalement de la combustion de sources d'énergie fossiles, on en retrouve à la sortie des usines d'incinération de déchets, des centrales thermiques, des turbines à gaz. Les sources fixes sont à distinguer des sources mobiles, une

part importante des NO_x provenant du trafic routier, principalement de la combustion des essences dans les moteurs.

La production des NO_x d'abord d'origine naturelle (action bactérienne, volcanique et foudre), s'est considérablement accrue consécutivement au développement des activités humaines. L'évolution des émissions d'oxydes d'azote depuis 1960, ainsi que la répartition selon les sources émettrices, sont représentées sur la figure 1 [2].

Le maximum d'émissions a été observé en 1980. Depuis 1990, le niveau d'émission diminue régulièrement. Les émissions de NO_x sont dues aux sources mobiles telles que le transport routier qui reste le principal émetteur (49%). Depuis 1993, sa contribution est en baisse régulière grâce à l'équipement progressif des véhicules en pots catalytiques. Les sources stationnaires, telles que les centrales thermiques, les usines d'incinération, les cimenteries et les verreries, ainsi que les procédés industriels (ateliers de production d'acide nitrique ou adipique, d'engrais, d'explosifs ou de traitement de surface) sont également émetteurs de NO_x. L'objectif prévu pour 2010 par la directive des plafonds des niveaux d'émissions du 23 octobre 2001 impose une réduction de 44% de ces émissions par rapport au niveau actuel. Cette directive doit s'accompagner d'une amélioration des performances des procédés actuels de dépollution.

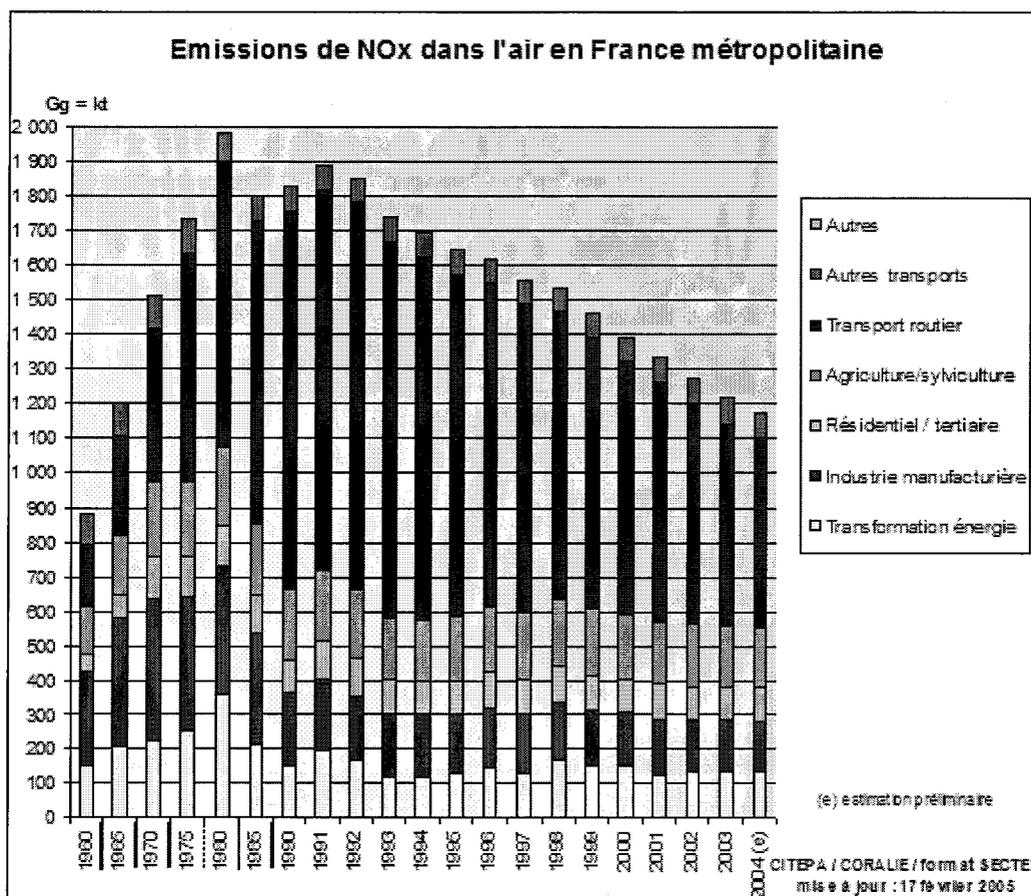


Figure I-1: Répartition des émissions d'oxyde d'azote en France métropolitaine en fonction des secteurs d'activité depuis 1960 [2].

I.1.2.b Normes en vigueur

En France métropolitaine, comme on vient de le voir, le transport véhicules lourds et légers confondus représente la première source d'émission des NO_x. Il est donc logique que des normes de plus en plus sévères aient été mises en vigueur par la communauté européenne [3]. Dans le cas particulier de la région Nord-Pas-de-Calais, la pollution industrielle est supérieure à la moyenne nationale.

Depuis 1996, ces normes régulent les émissions à l'échappement. Une nouvelle baisse des normes d'émission des NO_x sera probablement programmée vers 2009 par la norme EURO 5.

Grâce au tableau suivant, on peut suivre l'évolution des rejets autorisés pour une voiture. La norme Euro 3 devait être respectée pour au moins 80 000 km, alors que la norme Euro 4 l'est pour 100 000 km.

Emission en g/km	moteur essence				moteur Diesel				
	norme	CO	HC	NO _x	HC+NO _x	CO	NO _x	HC+NO _x	particules
Euro 1993	2,72	-	-	-	0,97	2,72	-	0,97	0,14
Euro 1996 ou Euro 2	2,2	-	-	-	0,5	1	-	0,9	0,1
Euro 2000 ou Euro 3	2,3	0,2	0,15	-	-	0,64	0,5	0,56	0,05
Euro 2005 ou Euro 4	1	0,1	0,08	-	-	0,5	0,25	0,3	0,025

Tableau I-1: Normes européennes pour les émissions d'une voiture [3]

I.1.3 Pollution par les oxydes d'azote

I.1.3.a Toxicité générale

Les NO_x sont nocifs pour la santé. Ils sont à l'origine d'irritations bronchiques et de l'accroissement de la fréquence et de la gravité des crises d'asthme chez les personnes sensibles. Leur toxicité est exaltée en présence d'autres polluants atmosphériques.

Plus globalement, les émissions d'oxydes d'azote entraînent des phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique.

(i) Pluies acides

La pollution acide est liée aux polluants acides (NO_x, SO₂, HCl, HF) émis par les activités humaines qui retombent en partie à proximité des sources, mais aussi à des centaines de kilomètres de leurs sources émettrices. Ces polluants retombent sous forme sèche ou humide. Pendant le transport, ces polluants se transforment. SO₂ et NO_x se transforment en sulfates (SO₄²⁻) et en nitrates (NO₃²⁻) dans le cas où l'atmosphère est sèche, ainsi qu'en acide sulfurique (H₂SO₄) et en acide nitrique (HNO₃) dans le cas où l'atmosphère est humide.

Les phénomènes de pollution acide à grande échelle ont été mis en évidence par l'acidification des eaux des lacs scandinaves et canadiens. Le pH des eaux est devenu acide entraînant des modifications importantes de la faune piscicole. Certaines pluies ont un pH compris entre 3 et 4 alors que l'eau en équilibre avec l'atmosphère a un pH de 5,6.

Les retombées acides ont des effets sur les matériaux, les écosystèmes forestiers et d'eau douce.

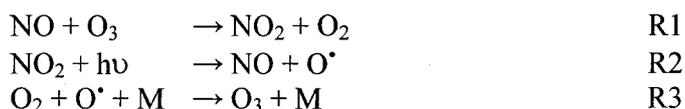
(ii) Eutrophisation

L'eutrophisation est liée à un enrichissement excessif des eaux en éléments nutritifs dû à un apport massif de composés azotés (NO_x ou NH_3) et phosphorés. Cet enrichissement se traduit par l'accroissement des biomasses végétales et animales conduisant à un appauvrissement critique des eaux en oxygène, et une asphyxie de l'écosystème.

(iii) Pollution photo-oxydante

La pollution photochimique est due à la réaction entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils par réaction activée par le rayonnement ultra violet solaire, entraînant la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, nitrates de peroxyacétyle). Ces phénomènes ont lieu dans les couches d'air proches du sol. L'ozone formé à ce niveau est qualifié de "mauvais ozone" en raison de sa contribution à l'effet de serre, et de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

Bien que le processus de formation de l'ozone troposphérique soit complexe, les principaux éléments en sont bien connus et peuvent être résumés comme suit par le cycle de Chapman. L'oxyde nitrique émis dans l'atmosphère réagit rapidement avec l'ozone pour former du dioxyde d'azote (NO_2). NO_2 absorbe efficacement l'énergie du rayonnement solaire pour se dissocier en atomes d'oxygène O et en NO. Ces atomes d'oxygène réagissent rapidement à leur tour avec le dioxygène pour reformer de l'ozone, dans cette réaction (R3), M représente une troisième molécule, comme le dioxygène ou le diazote, qui absorbe l'énergie excédentaire libérée au cours de cette réaction, stabilisant ainsi la molécule d'ozone nouvellement formée.



Les réactions R1 à R3 du cycle de Chapman décrivent l'état d'équilibre photochimique qui s'établit entre O_3 , NO et NO_2 . Autrement dit, s'il n'y avait aucun autre gaz dans l'atmosphère, il y aurait équilibre : la quantité d'ozone dépendrait du rapport entre NO_2 et NO dans l'atmosphère et de l'intensité du rayonnement solaire. Cependant, les concentrations d'ozone mesurées dans la troposphère sont nettement plus élevées que celles auxquelles on pourrait s'attendre dans des conditions d'équilibre. Ces observations révèlent l'existence de réactions chimiques plus complexes et qu'en fait, l'atmosphère contient toujours des espèces chimiques susceptibles d'interférer avec ce schéma réactionnel.

Dans une atmosphère polluée, les hydrocarbures présents en phase gazeuse, appartenant aux Composés Organiques Volatils, et les NO_x participent à la formation de l'ozone. Pour comprendre comment se forme l'ozone, il faut se souvenir que, s'il existe d'autres réactions que R1 produisant NO_2 sans détruire de molécule d'ozone, et qu'elles sont suivies des réactions R2 et R3 donnant naissance à une autre molécule d'ozone, on a alors un

mécanisme menant à une hausse des concentrations d'ozone. Et c'est en fait ce qui se passe dans une atmosphère polluée. Dans certaines conditions où des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) sont formés par réaction photochimique, les hydrocarbures sont dégradés en radicaux peroxy (HO_2^\bullet et RO_2^\bullet), qui réagissent avec NO pour produire NO_2 . Le résultat net de cette série de réactions est la formation de deux molécules d'ozone par molécule d'hydrocarbure dégradée. Dans les faits, les réactions en jeu sont beaucoup plus complexes et certaines produisent également des molécules d'ozone. De nombreux travaux ont été entrepris pour permettre d'estimer le rendement global d'ozone par molécule d'hydrocarbure utilisée, mais il s'agit d'un exercice complexe; de plus, le rendement réactionnel varie selon le type d'hydrocarbure en cause.

L'ozone est éliminé de l'atmosphère par divers processus, notamment par des réactions chimiques en phases gazeuse ou liquide, et le dépôt au sol. En atmosphère polluée, la réaction R2 cesse pendant la nuit, car elle exige l'énergie du rayonnement solaire. Par conséquent, R1 prédomine durant la nuit, et tout l'ozone peut être éliminé s'il est en présence de quantités suffisantes de NO , ce qui est souvent le cas dans les régions urbaines. Ce processus est appelé élimination par les NO_x . Dans les régions rurales, les concentrations de NO sont généralement trop faibles pour éliminer l'ozone d'une manière appréciable. L'élimination par les NO_x peut également survenir pendant le jour, lorsque les concentrations de NO sont élevées et celles de COV sont relativement faibles (par exemple à l'heure de pointe matinale quand de fortes émissions de NO ont lieu ou lorsque la température est encore basse c'est-à-dire quand la volatilité des COV est faible). Par conséquent, les concentrations d'ozone observées durant le jour sont fonction des abondances relatives des différents polluants dans l'atmosphère, qui, à leur tour, déterminent lesquelles des multiples réactions chimiques possibles régiront la chimie de l'ozone à un moment donné.

I.1.3.b Augmentation de l'effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel. Une partie du rayonnement solaire incident est absorbée par la terre, l'autre est renvoyée dans l'atmosphère sous la forme de rayonnements de longueurs d'ondes plus élevées. Ce rayonnement peut être à son tour absorbé et réfléchi par les gaz à effet de serre de l'atmosphère que sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, les chlorofluorocarbones et l'ozone. Sans ce phénomène, la Terre serait inhabitable, puisque la température moyenne globale serait de 35°C plus basse.

Cependant, depuis le début de l'ère industrielle, la concentration de ces gaz dans l'atmosphère a augmenté d'environ 30% pour CO_2 (combustion, transport), 145% pour CH_4 (riziculture, élevage) et 15% pour N_2O . Corrélativement, un accroissement de la température moyenne globale de l'ordre de $0,3$ à $0,6^\circ\text{C}$ est observé, entraînant des conséquences préjudiciables sur les écosystèmes.

Les principales sources de protoxyde d'azote N_2O , formé par réduction incomplète du monoxyde d'azote sont l'agriculture, les forêts et les procédés de production d'acide nitrique. Bien que N_2O ne soit pas le contribuable majeur du réchauffement global, il est beaucoup plus actif que les autres principaux gaz à effet de serre d'origine anthropique. Dû à sa longue durée de vie d'environ 150 ans dans l'atmosphère, N_2O a respectivement 310 fois le potentiel de réchauffement global de CO_2 [3].

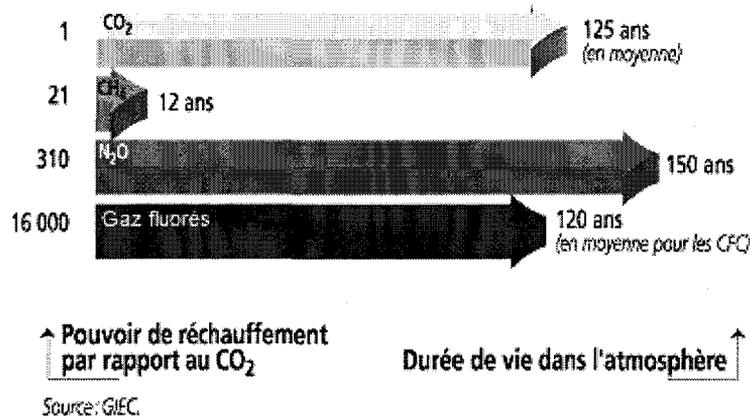


Figure I-2: Pouvoir de réchauffement et durée de vie dans l'atmosphère des principaux gaz à effet de serre par rapport au CO₂ [3].

I.1.3.c Appauvrissement de la couche d'ozone

L'ozone est le composé prépondérant dans la haute atmosphère à une altitude de 25 km. L'ozone stratosphérique est qualifié de bon ozone car il absorbe le rayonnement UV solaire.

La baisse anormale des concentrations d'ozone au pôle Sud au sortir de l'hiver polaire, au moment de l'apparition du soleil a été mise en évidence en 1980. Durant la fin de l'hiver austral, au moment où le soleil apparaît, la teneur en ozone diminue de 40 à 60%. Le déficit maximum se situe vers 20 – 25 km.

Le protoxyde d'azote est la source principale de NO de la stratosphère, située entre 19 et 30 km d'altitude. NO réagit avec l'ozone stratosphérique, entraînant ainsi sa réduction.

I.1.3.d Enjeux futurs

L'ensemble de ces phénomènes montre qu'il est nécessaire de diminuer les émissions des oxydes d'azote. En France, lancé en janvier 2000, le Programme National de Lutte contre le Changement Climatique fixait une centaine de mesures devant permettre de satisfaire les objectifs gouvernementaux pris dans le cadre du protocole de Kyoto.

Ce dispositif a été complété en décembre 2000 par le Programme National d'Amélioration de l'Efficacité Energétique et en juillet 2004, par le Plan Climat. Ce dernier s'est substitué au Programme National de Lutte contre le Changement Climatique, l'objectif étant de proposer un plan d'actions renforcé et opérationnel pour permettre non seulement de dépasser les objectifs du protocole de Kyoto, mais également de s'inscrire dans une vision à plus long terme (division par 4 ou 5 des émissions d'ici 2050).

Au niveau européen, dès 1996, la directive européenne dite IPPC « Integrated Pollution Prevention and Control » traite de la réduction de la pollution de diverses sources dans toute l'Union européenne.

On observe aussi les prémices de la cotation des droits à polluer. Sur une plateforme comme Powernext, Les entreprises n'ayant pas utilisé leur quota d'émission en CO₂ peuvent négocier les tonnes non utilisées à celles en déficit. De telles bourses existent aussi pour les oxydes d'azote et bien d'autres polluants

Les organisations internationales, les législateurs, les associations et les scientifiques sont mobilisés pour réduire les émissions de l'ensemble des polluants atmosphériques. Notre étude sur la réduction des oxydes d'azote par catalyse hétérogène s'insère dans ces projets de protection de l'environnement.

I.2 Différentes méthodes de réduction des émissions des oxydes d'azote de source fixe

Différentes méthodes sont disponibles pour réduire les émissions de NO_x .

Les techniques primaires permettent d'adapter le procédé de combustion pour travailler à des températures plus faibles.

Les techniques secondaires consistent à traiter les effluents gazeux, avant rejet dans l'atmosphère. Le traitement des gaz de queue nécessite l'introduction d'un procédé généralement catalytique.

I.2.1 Méthodes primaires

I.2.1.a Oxycombustion

Cette technique réalise en fait une combustion à l'oxygène pur. Un recyclage des fumées est nécessaire pour minimiser la température de flamme.

L'oxycombustion s'appuie sur un procédé d'enrichissement de l'air [4]:

- par VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption) ou adsorption par alternance de pression et vide : l'air, à la pression atmosphérique, après séchage et épuration par filtration, passe dans une colonne de zéolithes qui adsorbent plus rapidement N_2 que O_2 . Les zéolithes peuvent fixer 10 L de diazote par kg. Lorsqu'elles sont saturées, l'air est envoyé sur une seconde colonne, pendant que l'azote de la première colonne désorbe sous vide. La pureté de l'oxygène obtenu peut atteindre 90 à 95%. Il contient 4,5% d'argon qui comme O_2 n'est pas adsorbé. La consommation d'énergie est de 0,4 à 0,5 kWh/m³ pour produire O_2 . Ce procédé est de plus en plus employé dans des procédés industriels dont les besoins sont inférieurs à 100 t/jour, ainsi que, par exemple, dans les respirateurs utilisés à domicile.

- par perméation gazeuse, c'est un procédé continu à l'aide de membranes polymères (épaisseur < 10 μm) fixées sur la face extérieure ou intérieure de fibres creuses. Les fibres creuses (diamètre extérieur < 100 μm) sont réunies en faisceau dans des modules renfermant plusieurs milliers de m² de membrane par m³ d'installation. O_2 , H_2O et CO_2 diffusent plus rapidement que N_2 à travers les membranes (O_2 2 à 8 fois plus vite que N_2 , H_2O , 100 fois plus vite que O_2). Cette technique est actuellement employée pour produire de l'air enrichi (à 30-40 %) en dioxygène.

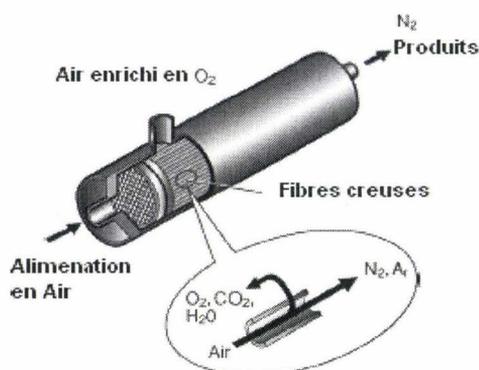


Figure I-3: Schéma d'une unité de perméation gazeuse.

I.2.1.b Foyers de brûleurs bas NO_x

Les foyers de brûleurs bas-NO_x traditionnels font appel à trois types de procédés :

(i) La recirculation des fumées

Comme pour l'oxycombustion, elle réduit la concentration en oxygène et la température de la flamme. Très efficace avec les combustibles gazeux, elle l'est moins avec le fuel lourd, dont la qualité de combustion se dégrade rapidement. On distingue la recirculation externe et la recirculation interne. La première a pour inconvénient une consommation d'électricité supplémentaire due à l'emploi des ventilateurs et des risques de corrosion si le combustible contient du soufre. Dans le second cas la recirculation induite par les brûleurs eux-mêmes permet de supprimer ces inconvénients.

(ii) L'étagement de l'air

On crée une première zone de combustion en défaut d'air et on apporte l'excès d'air nécessaire en aval. Cette méthode peut s'appliquer au niveau de la chaudière, si la taille du foyer le permet (par exemple dans les chaudières à charbon pulvérisé), ou directement au niveau du brûleur, avec un risque de formation de CO si les entrées d'air secondaire sont mal situées.

(iii) L'étagement du combustible

A l'inverse de la méthode précédente, on crée une première zone de combustion à fort excès d'air, donc à basse température, suivie d'une zone secondaire riche en combustible où les radicaux hydrocarbonés réduisent le NO formé en N₂. Cette méthode est très utilisée avec les combustibles gazeux mais elle est plus difficile à mettre en œuvre avec les liquides, leur introduction nécessitant le développement d'atomiseurs spéciaux.

Les brûleurs bas-NO_x de première génération utilisaient tous l'une de ces trois solutions. La seconde génération combine généralement trois d'entre elles et permettent d'atteindre des taux de réduction des NO_x de 40 à 60%, la limite étant fixée par l'apparition de CO avec le gaz ou d'imbrûlés solides avec les liquides

Un type de brûleur bas NO_x plus nouveau est le brûleur radiant à pré-mélange où le mélange air/combustible s'écoule à travers un matériau poreux et passe dans la chambre de combustion à une vitesse inférieure à la vitesse de flamme. Le front de flamme se stabilise à l'intérieur de ce matériau poreux et la température de la flamme est limitée du fait qu'une partie de l'énergie se dégage par rayonnement de la surface du brûleur. On parvient ainsi à réduire de 90% la formation des NO_x. Cependant, la résistance du matériau poreux limite la charge surfacique admissible et ce type de brûleur est plutôt réservé aux installations de faible puissance. Au-delà, le coût serait trop important.

Concernant la technologie des Brûleurs, celle-ci inclue encore des brûleurs en céramique poreuse, qui forme une flamme plate, ou encore des brûleurs à vortex.

I.2.1.c Combustion catalytique

Dans les turbines à gaz, les différentes techniques pour éviter les pics de température, notamment au dessus de 1300°C favorables à la formation des NO_x, mettent en oeuvre l'injection d'eau ou de vapeur, la combustion en mélange pauvre et l'oxydation catalytique. Cette dernière semble aujourd'hui la plus prometteuse et devrait pouvoir garantir des émissions à un seul chiffre, typiquement 3 ppm. Le développement en cours, mené en partenariat avec la société Microturbo et avec le concours financier de l'ADEME et du ministère de l'Industrie, concerne la mise au point d'une mini centrale de cogénération équipée d'une turbine à gaz à combustion catalytique, dans la gamme de puissance 100 à 350 kWh. Cette centrale doit pouvoir brûler des combustibles très divers comme le fuel domestique, le gaz naturel, les GPL ou le biogaz. La technique de la combustion catalytique a été retenue car elle conduit à des émissions extrêmement faibles et permet de brûler des combustibles très pauvres sans dégradation des rendements ni risque d'instabilité de la flamme.

Les recherches antérieures ont permis de fixer les améliorations de la technique concernant le vieillissement du catalyseur, avec deux objectifs successifs une durée de vie de 8000 heures, puis de 25 000 heures, voire plus, puis le développement de formulations catalytiques les plus flexibles possibles vis à vis de la nature du combustible.

La société américaine Catalyca Energy Systems Inc. est un peu plus avancée dans ce domaine puisque sa chambre de combustion catalytique Xonon équipe une turbine à gaz en fonctionnement depuis plus d'un an à la centrale de Silicon Valley Power. Les résultats enregistrés au bout de 8000 heures font état d'émissions de NO_x inférieures à 2,5 ppm (corrigées à 15% O₂), d'émissions de CO inférieures à 6 ppm, d'émissions d'imbrûlés inférieures à 10 ppm et d'une fiabilité supérieure à 98%. D'après le constructeur, ces résultats confirment que la combustion catalytique est la meilleure technique disponible actuellement pour réduire les émissions polluantes des turbines à gaz en termes d'efficacité, de coût et d'encombrement et qu'elle permet notamment d'implanter des centrales de production d'électricité en zones urbanisées.

I.2.2 Méthodes secondaires hors SCR

Toutes les méthodes, dites primaires, citées précédemment réduisent les émissions d'oxydes d'azote de l'ordre de 20 à 60% pour un coût d'utilisation relativement faible. Pour respecter les contraintes environnementales, il est nécessaire d'utiliser un traitement des effluents gazeux

I.2.2.a Décomposition catalytique

La décomposition directe de NO en N₂ est la méthode la plus efficace pour le traitement des oxydes d'azote car ce procédé ne fait pas intervenir de réducteurs et ainsi ne crée pas d'autres polluants. Comme signalé en 1.1.a, d'un point de vue thermodynamique, cette réaction est possible à basse température, mais la cinétique est très lente. Jusqu'à présent quelques catalyseurs sont actifs dans la décomposition directe du NO, tels la zéolite Cu-ZSM-5, les terres rares CeO₂ et Pr₆O₁₁, les catalyseurs de type pérovskite ou des catalyseurs à base de Palladium supporté. Cependant ils sont généralement actifs à des domaines de températures supérieures de celles des effluents gazeux à traiter. Aux faibles températures les catalyseurs à métaux nobles supportés présente la meilleure activité à des températures plus basses. Cependant la présence d'un grand excès d'oxygène provoque une baisse des performances catalytiques [9].

Comme le montre la figure 5, obtenue pour 0,15g de Cu-ZSM-5 dans un flux de 21 cm³/min contenant 5% de NO, la conversion de NO est supérieure à 10% avant 375°C mais la réaction devient sélective envers N₂ à partir de 525°C alors que la conversion atteint environ 30% [10]. Il est donc difficile d'envisager la mise en œuvre de ce procédé pour traiter des effluents à basse température.

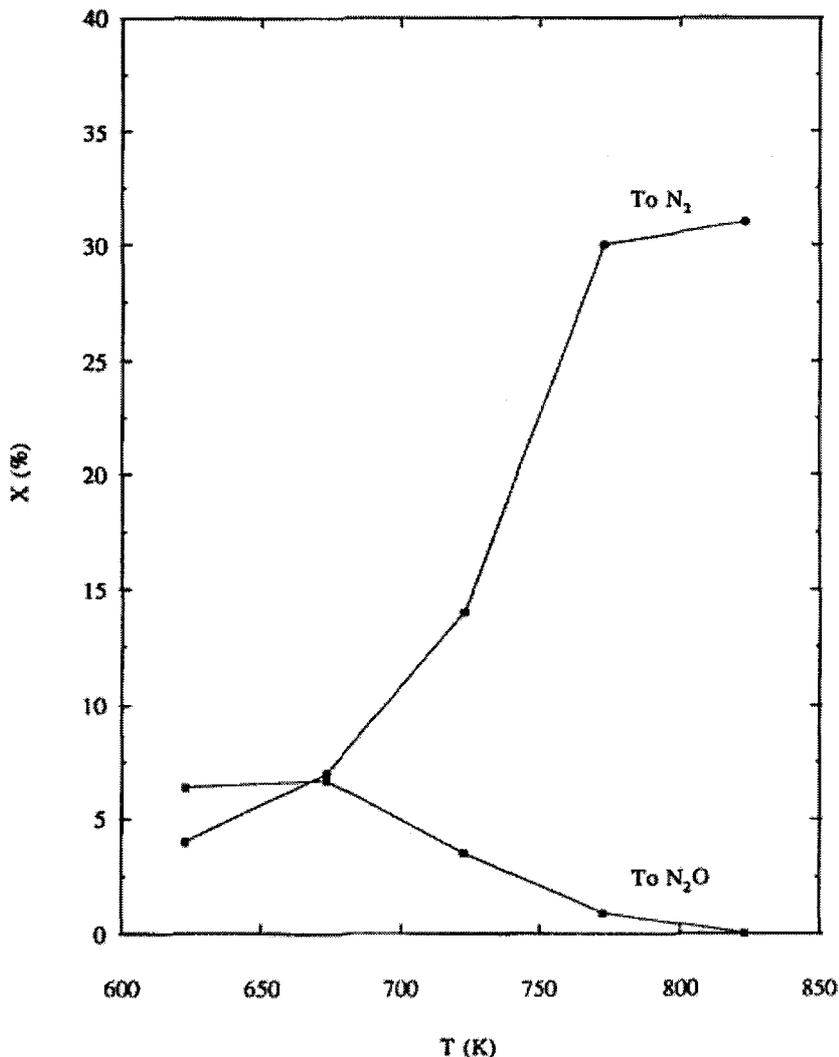


Figure I-4: Conversion de NO vers N₂O ou N₂ par décomposition catalytique sur Cu-ZSM-5 en fonction de la température [10]

I.2.3 SCR NH₃

Les différentes méthodes développées ci-dessus ne font pas appel à un agent réducteur supplémentaire, bien qu'elles présentent des avantages de coût, elles ne sont pas assez efficaces pour respecter les normes environnementales. De nos jours, la majorité des installations industrielles utilisent, comme procédé Dé-NO_x, la réduction catalytique sélective par NH₃. Développée à grande échelle au Japon dans les années 70, cette méthode combine de nombreux avantages.

I.2.3.a Généralités

La réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac est actuellement le procédé le plus développé en raison de sa grande efficacité en milieu oxydant [3-5]. Cette technologie est utilisée depuis 1970 au Japon et 1985 en Europe [6]. Elle permet de traiter plus de 90% des flux de NO_x.

Son succès est dû au gain économique qu'elle offre et à son efficacité en présence d'autres composés gazeux tels que O₂, H₂O et SO₂. Dans ces conditions, les réactions suivantes peuvent se produire :



La réduction incomplète de NO en N₂O, ainsi que les réactions I.7, 8 et 9 doivent être évitées. Le procédé est efficace si les réactions I.3 à 6 sont favorisées au détriment des trois dernières.

Sans catalyseurs, la réduction des NO_x atteint des conversions significatives pour des températures comprises entre 800 et 900 °C, alors que l'oxydation de NH₃ en NO a lieu à des températures dépassant 950 °C (entre 1050 et 1200 °C) au moment où la vitesse de réaction décroît subitement. L'introduction de phénomènes catalytiques augmente considérablement la vitesse de réaction, pour les meilleurs systèmes catalytiques industriels celle-ci a lieu entre 75 et 175 °C.

Les principaux avantages liés à l'utilisation de l'ammoniac comme réducteur sont une bonne sélectivité de transformation de NO essentiellement en N₂ et un effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de transformation de NO. Cependant, l'usage de l'ammoniac présente aussi de nombreux inconvénients dus à sa toxicité, tels que des problèmes de stockage, de rejets et de transport, mais aussi des problèmes d'ordre économiques liés à la formation de sels d'ammonium qui favorisent la corrosion des installations. Le SO₃, formé par la réaction (I.7), réagit avec l'eau et l'ammoniac pour former de l'acide sulfurique et des sulfates d'ammonium NH₄HSO₄ et (NH₄)₂SO₄, qui entraînent une corrosion et des pertes de charge importantes [11], altérant le bon fonctionnement de l'installation. Ces procédés doivent être optimisés, particulièrement l'alimentation en NH₃, pour limiter au maximum les rejets dans l'atmosphère.

I.2.3.b Catalyseurs à base d'oxydes mixtes de vanadium et de titane

Les catalyseurs V₂O₅-TiO₂ modifiés ou non par ajout de WO₃ ou MoO₃ sont actuellement les plus utilisés pour des applications industrielles [12]. Dans les années 60, différents travaux [13] ont montré que l'oxyde de vanadium était actif en réduction de NO par NH₃. TiO₂ permet d'améliorer l'activité et la stabilité du catalyseur plus particulièrement en présence de SO₂ [14]. L'amélioration des performances est expliquée par la formation d'espèces vanadyles isolées mais aussi polyvanadates tels que métavanadates, dispersées sur l'oxyde de titane [15-16]. Ces espèces, représentées sur la figure I-5, sont supposées être à l'origine de l'activité catalytique.

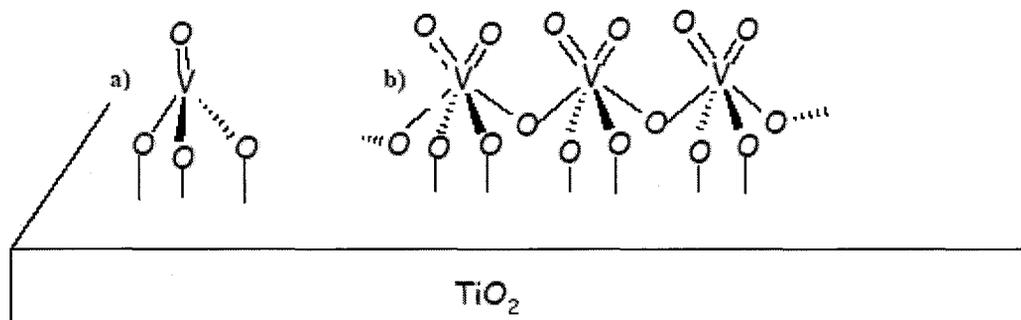


Figure I-5: Structure des espèces vanadydes monomériques (a) et métavanadates (b) sous forme déshydratée à la surface des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

Différentes études ont montré que l'ajout de WO_3 ou de MoO_3 [17] sur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ exerçait un effet promoteur à la fois sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques [18].

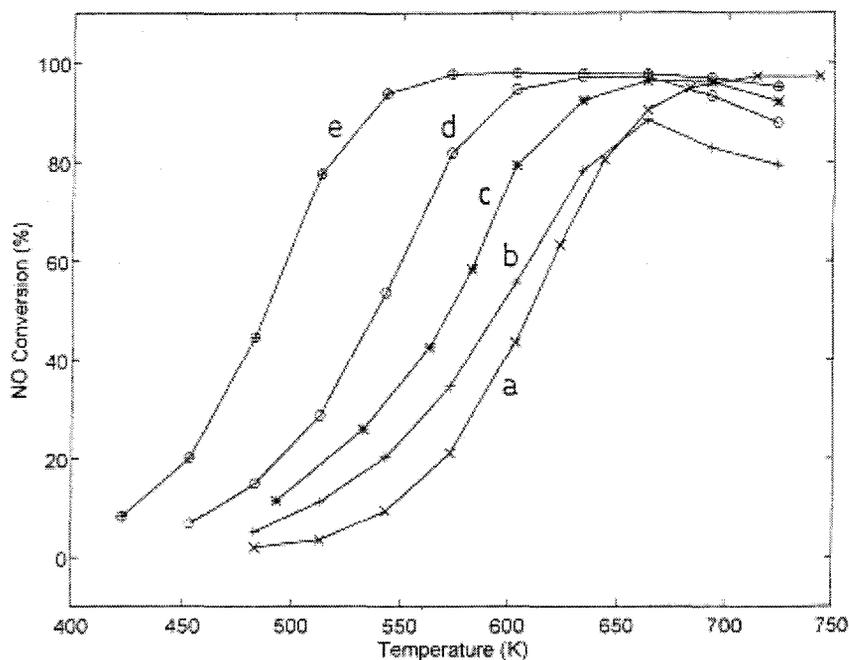


Figure I-6: Conversion de NO en fonction de la température sur: (a) $\text{WO}_3(9)/\text{TiO}_2$; (b) $\text{V}_2\text{O}_5(0.78)/\text{TiO}_2$; (c) $\text{V}_2\text{O}_5(1.4)/\text{TiO}_2$; (d) $\text{V}_2\text{O}_5(0.78)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$; (e) $\text{V}_2\text{O}_5(1.4)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$.
Conditions expérimentales: masse de catalyseur, 160 mg; P : 1 atm; débit : $60 \text{ Ncm}^3/\text{min}$; alimentation: 800 ppm NH_3 , 800 ppm NO, 1% O_2 dilué dans l'hélium [18].

Actuellement, le catalyseur le plus performant et le plus commercialisé contient 1% en masse de vanadium (moins d'une monocouche) et 10% d'oxydes de tungstène ou de molybdène déposé sur le support TiO_2 sous forme anatase. Les performances sont optimales

entre 250 et 450°C. La figure I-7 représente l'activité en réduction de NO par NH₃ de V₂O₅-WO₃-TiO₂ en présence de NO, NH₃ et O₂ [19].

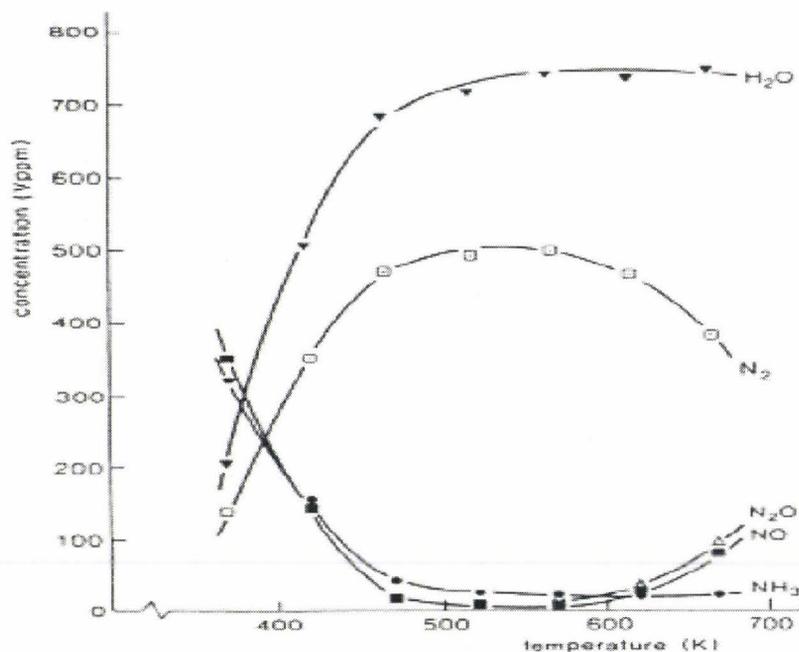


Figure I-7: Evolution de la concentration de NO, NH₃, N₂ et N₂O sur V₂O₅-WO₃-TiO₂. Conditions : 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 2% d'O₂ dilué dans l'hélium. VVH (Vitesse Volumique Horaire): 7,4 L.g⁻¹.h⁻¹ [19]

I.2.3.c Mécanismes réactionnels

Plusieurs études cinétiques, réalisées pour la plupart d'entre elles dans des conditions industrielles, ont été publiées.

La vitesse de consommation de NO par NH₃ est donnée par l'équation suivante:

$$r_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}^{\alpha} C_{\text{NH}_3}^{\beta} C_{\text{O}_2}^{\gamma} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\delta}$$

L'ordre de la réaction par rapport à NO, α , a été reporté par de nombreux auteurs comme égal à 1 [20-25] pour des catalyseurs à base de Vanadium. Odenbrand et Coll. [26] et Lintz et Turek [27] observent également un ordre apparent positif.

Concernant l'ordre par rapport à NH₃, β prend une valeur proche de 0,2 si l'on travaille proche de la stoechiométrie [26-28]. En revanche il tend vers 0 en absence d'oxygène [20], ou sur des catalyseurs Fe-ZSM5 [29].

La littérature est plus contrastée concernant l'ordre par rapport à O₂, γ , généralement compris entre 0 et 0,5 [23-25, 29]. De nombreux auteurs ont simplifié l'équation considérant que l'oxygène était en large excès. Le rôle d'O₂ est de réoxyder le catalyseur selon un mécanisme de type « redox », il n'interagirait donc pas avec NO et NH₃.

L'eau modifie beaucoup les propriétés du catalyseur par sa forte interaction avec sa surface, modifiant même la structure des sites actifs [32, 33]. Un consensus montre que la réaction est ralentie en présence d'eau, ce qui implique un coefficient δ négatif [34]. Cependant cet effet n'est plus aussi marqué pour les catalyseurs industriels où la concentration volumique en eau dépasse 5% [18]. L'effet inhibiteur de l'eau peut s'expliquer par une compétition entre H₂O et NH₃ pour les sites actifs. Sa présence augmente la sélectivité en faveur de la formation de N₂ sur des catalyseurs V₂O₅/TiO₂ [26, 27].

A partir de ces observations plusieurs mécanismes ont été proposés. La plupart des auteurs s'accordent sur un mécanisme de type Eley-Rideal où NO en phase gaz, ou très faiblement adsorbé, réagit avec une espèce ammonium fortement adsorbée.

Parmi ces modèles, celui d'Inamoto [35] proposé dans les années 80 puis repris par Gasior [36] et Odenbrand [26], fait intervenir les étapes représentées sur la figure I-8.

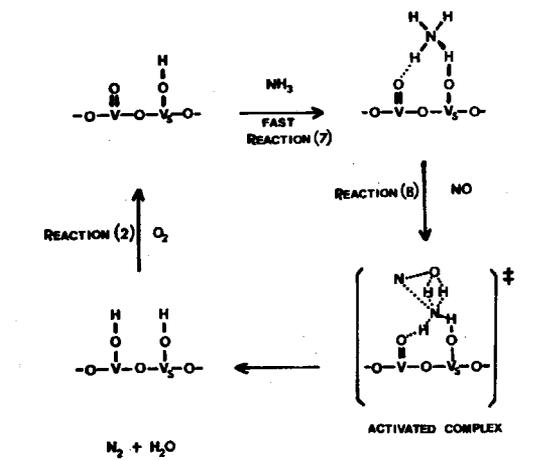


Figure I-8: Mécanisme réactionnel proposé par Inomata en présence d'O₂ [35]

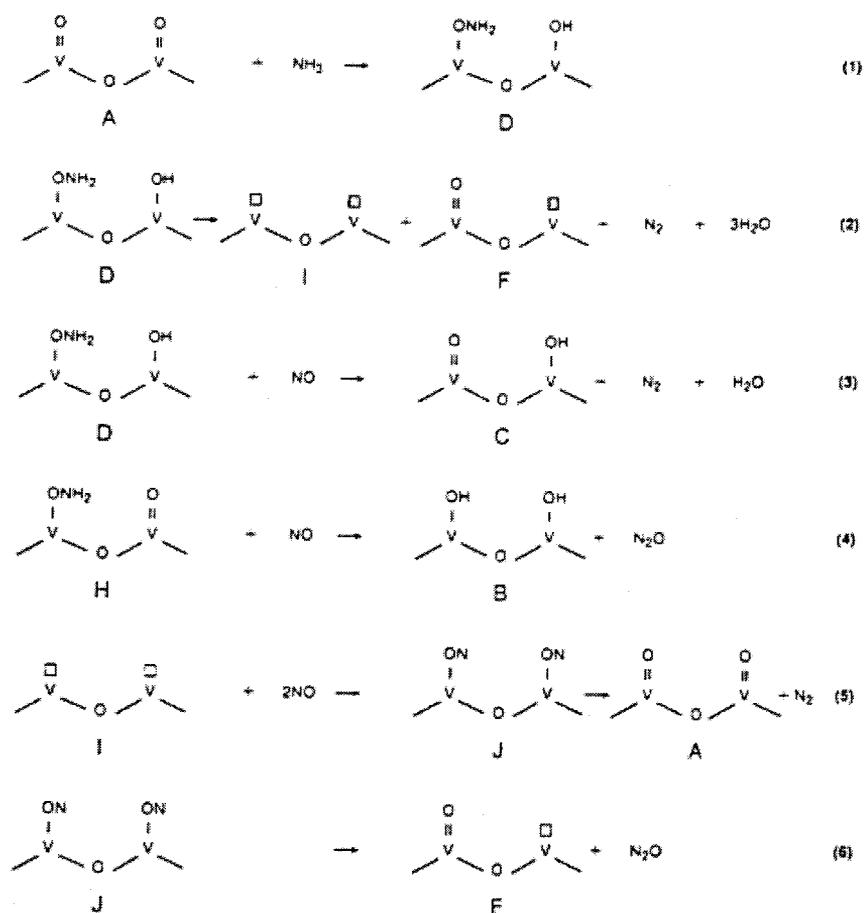


Figure I-9: Mécanisme réactionnel proposé par Janssen [37, 38].

Dans les années 90, Janssen [37, 38], Ozkan [39, 40] et Efstathiou [41] ont proposé un mécanisme, représenté sur la figure I-9, où l'adsorption de NH_3 se ferait sur des espèces polyvanadates $\text{O}=\text{V}-\text{O}-\text{V}=\text{O}$ pour former une espèce intermédiaire amide $\text{V}-\text{ONH}_2$. Cette espèce réagirait ensuite avec NO de la phase gaz pour former N_2 et N_2O .

D'autres auteurs comme Ramis [42, 43], et Went [44] ont proposé un mécanisme où NH_3 s'adsorberait, cette fois, sur un site acide de Lewis $\text{V}^{5+}=\text{O}$, pour former une espèce amide NH_2 , entraînant une réduction du catalyseur. Cette espèce réagirait ensuite avec NO en phase gaz, pour former un intermédiaire nitrosamide avant de se décomposer en N_2 et H_2O . Le catalyseur réduit est ensuite réoxydé par les oxygènes de la phase gaz.

Plus récemment Topsøe [45] a proposé un mécanisme inspiré de celui de Ramis. L'adsorption de l'ammoniac se ferait sur un site acide de Brønsted associé à l'espèce $\text{V}^{5+}=\text{OH}$, qui se réduit en $\text{V}^{4+}-\text{OH}$ et non sur un site de Lewis. Les autres mécanismes proposés dans la littérature résultent généralement de modifications et de combinaison des trois précédemment cités. Ces mécanismes sont bifonctionnels, puisqu'ils font intervenir à la fois des réactions acidobasiques et oxydo-réductrices. Cependant, des divergences sur le nombre et la nature des sites actifs intervenant dans ce mécanisme existent toujours. Le rôle des espèces polyvanadates V_xO_y ou des espèces oxydes $\text{V}-\text{Mo}$ et $\text{V}-\text{W}$ n'est toujours pas clairement identifié. L'acidité de surface peut être influencée par la présence d'eau et de SO_2 , et les études spectroscopiques et mécanistiques menées jusqu'ici l'ont été en absence de ces deux derniers composés. Aujourd'hui, même si il reste encore des points à élucider, le mode de fonctionnement des catalyseurs est mieux cerné. Les propriétés catalytiques de $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ résulteraient de leurs propriétés redox mais aussi de leurs propriétés acides nécessaires pour l'adsorption dissociative de l'ammoniac.

I.2.3.d Exemples de réacteurs utilisés

La réduction catalytique sélective de NO par NH_3 a lieu généralement dans un réacteur multicouche, comme présenté dans la figure I-10 [46], où sont présentes deux ou trois couches de catalyseur. Dans cette configuration, la réduction de NO qui a lieu dans le premier lit catalytique est favorisée par une quantité importante d'ammoniac. Le surplus d'ammoniac est alors réduit par le second ou le troisième lit, quand la réduction des NO_x n'est plus significative [47]. Le catalyseur est sous forme de monolithe ou de plaque, il est disposé dans des modules en acier pour former les lits catalytiques. NH_3 est introduit après évaporation depuis le bac de stockage puis dilution dans de l'air.

L'implantation de ce réacteur pour le traitement des effluents des centrales électriques doit se faire en tenant compte de la température. Par exemple, pour les centrales au charbon, ce réacteur est situé juste après le bouilleur, quand la température des effluents est optimale pour le catalyseur, soit entre 300 et 400°C. Cette configuration permet d'atteindre une réduction des NO_x entre 80 et 85% à cause de la présence de poussières et de SO_2 . Le positionnement optimal se situe en fin de la chaîne de traitement, c'est-à-dire après le dépoussiéreur électrostatique et l'unité de traitement du dioxyde de soufre, où la conversion des NO_x peut atteindre 95%.

Une nouvelle approche utilise des membranes poreuses non-perméables [48]. Ces membranes permettent d'atteindre une conversion importante même avec des concentrations fluctuantes de NO_x , tout en ne nécessitant qu'une faible quantité de NH_3 . Ces matériaux catalytiques composent la paroi poreuse qui sépare NO et NH_3 . La diffusion a lieu grâce au gradient de concentration entre les deux gaz.

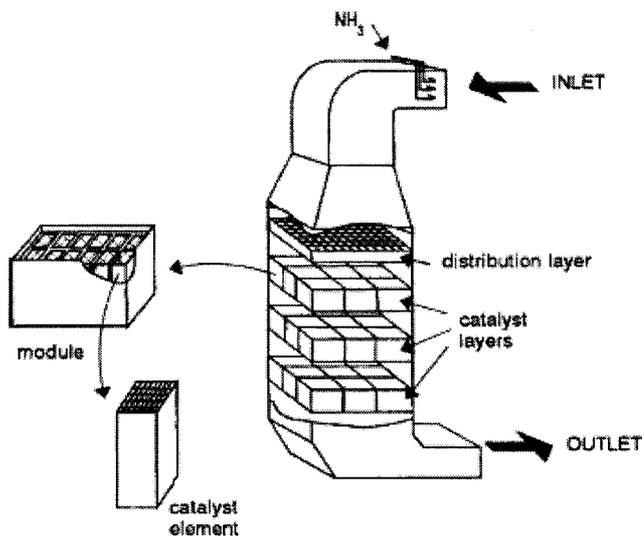


Figure I-10: Schéma de réacteur de-NO_x par SCR-NH₃ [46].

I.2.3.e Autres catalyseurs

La technologie présentée ci-dessus est consolidée et peut être adaptée à différents procédés pour atteindre les normes expérimentales. Cependant la stabilité de ces catalyseurs doit encore être améliorée. Ainsi d'autres catégories de catalyseurs montrent des propriétés intéressantes

(i) Zeolites

Les zéolites sont utilisées pour des procédés fonctionnant à des températures plus élevées 345-590°C [49], là où les oxydes mixtes de vanadium et de titane se désactivent rapidement. Ces catalyseurs ont la particularité de ne pas favoriser l'oxydation de l'ammoniac par O₂, qui est un facteur limitant pour ce type d'application. La zéolithe au cuivre (Cu/ZSM5) est la plus couramment utilisée en réduction catalytique sélective par l'ammoniac mais aussi par les hydrocarbures comme nous le verrons par la suite. Elle présente également des propriétés remarquables en décomposition de NO [50, 51], alors que les oxydes mixtes de vanadium et de titane sont complètement inactifs.

La désactivation du catalyseur est associée à une perte d'aluminium qui migre hors de la structure de la zéolithe et à un frittage des particules de cuivre [52].

Le domaine de fonctionnement haute température des zéolites, ainsi que leur faible résistance thermique en présence d'eau et à l'empoisonnement par le dioxyde de soufre, limitent leur application commerciale.

(ii) Métaux nobles

En règle générale la réduction de NO par NH₃ a lieu pour le traitement d'effluents industriels où le soufre est présent en proportion non négligeable. Bien que les conversions soient conséquentes [55], l'utilisation de métaux nobles est impossible à cause de l'effet d'empoisonnement au soufre.

(iii) Charbon actif

L'avantage important de ce type de catalyseur est leur faible coût. Moulijn et Coll. [57] ont mis en avant leurs très bonnes performances pour la SCR avec NH₃. Cependant il

existe de nombreuses variétés de charbon actif si l'on prend en compte la présence d'hétéroatomes, leur texture ou encore leur méthode de préparation. La réaction est sélective pour des températures inférieures à 450K. L'oxydation de NH_3 a lieu à haute température, quand le catalyseur se dégrade en libérant du CO_2 . La présence d' O_2 est nécessaire. La vapeur d'eau active le catalyseur mais les auteurs n'ont pas expliqué cet effet.

D'autres catalyseurs sont étudiés dans la littérature. La mise en forme du catalyseur est aussi importante, sous forme de monolithe il est sensible aux poussières alors qu'en forme de plaque, ce handicap disparaît [18].

I.2.3.f Applications aux sources mobiles

Le traitement des oxydes d'azote produits par les véhicules lourds, bus ou camions, peut être effectué grâce à de l'urée ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), qui se décompose en NH_3 à l'échappement du véhicule. Cette technologie est envisagée pour répondre à la norme Euro 4, en compétition avec la recirculation des gaz d'échappement.

En découplant l'optimisation de la combustion et la réduction des NO_x , la consommation est fortement réduite car les températures du moteur sont élevées et il atteint alors un haut rendement. Le surplus de NO_x créée est traité par l'urée. Cette voie nécessiterait un réseau de distribution d'urée en Europe et des stratégies de contrôle avancées. Les premières études menées par l'ADEME montrent que le surcoût engendré par la consommation d'urée se transforme en gain grâce à la baisse de la consommation. [58]

La décomposition de l'urée (I.10) et l'hydrolyse de l'acide isocyanique (I.11), formé intermédiairement, produit in situ l'ammoniac.



La décomposition thermique de l'urée opère après vaporisation en amont dans les tubulures du pot d'échappement. En revanche l'hydrolyse intervient à la surface du catalyseur Dé- NO_x .

L'urée présente de réels avantages, beaucoup moins toxique que l'ammoniac et beaucoup plus facile à stocker sous forme de solution aqueuse concentrée [59]. Cependant contrairement au traitement des sources fixes la technologie doit être adaptée, les vitesses volumiques horaires des effluents sont dix fois plus importantes dans ce cas.

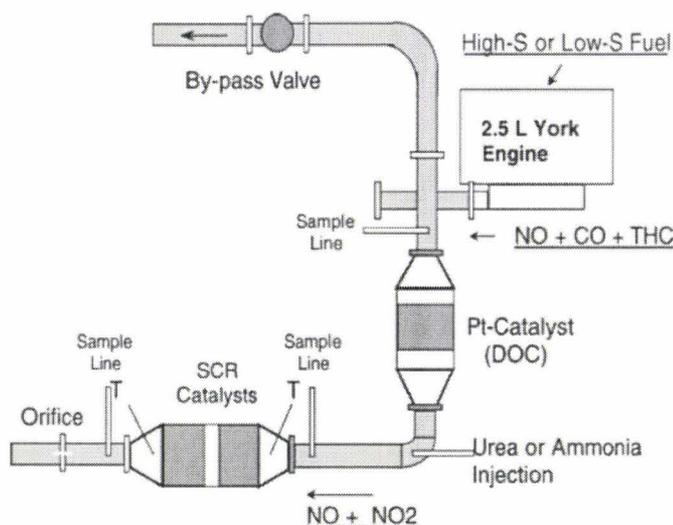


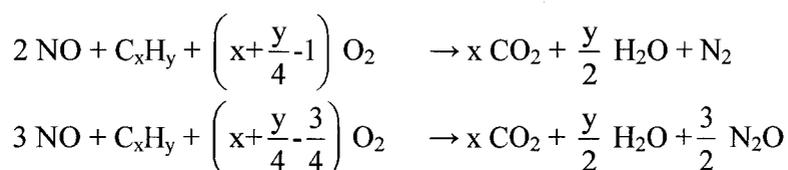
Figure I-11: Dispositif expérimental pour l'étude de la réduction de NO par l'urée [60].

1.2.4 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures

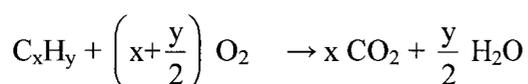
Le remplacement de l'ammoniac par un autre réducteur moins toxique tel que les hydrocarbures ou l'hydrogène dans les procédés de réduction catalytique sélective constitue un enjeu aussi bien économique qu'environnemental. Cette option pourrait également être envisagée dans le cas de sources dont les températures des effluents ne se situent plus dans le domaine de fonctionnement d'un procédé classique de SCR par NH₃. Ainsi, d'autres réducteurs pourraient être utilisés, tels que l'hydrogène lorsque les températures avoisinent 100 °C, ou les hydrocarbures, tels que le méthane, lorsque celles-ci excèdent 500 °C. Dans ces conditions, leur utilisation pourrait s'avérer être une solution attrayante à divers points de vue, pratique, puisque ces réducteurs offrent une plus grande souplesse d'emploi, mais aussi économique, le méthane étant présent en grande quantité dans le gaz naturel. Dans cette partie, nous ferons un rappel bibliographique sur les nombreuses études qui ont été menées ces dernières décennies sur un certain nombre d'hydrocarbures. On peut aussi inclure l'hydrogène parmi les méthodes de traitement en source fixe, mais ce sujet sera traité en détails dans la partie suivante.

1.2.4.a Généralités

Dans les procédés de réduction catalytique sélective, plusieurs réactions sont en compétition, d'une part les réactions de réduction de NO par les hydrocarbures :



D'autre part, les réactions d'oxydation des hydrocarbures :



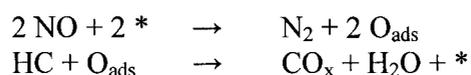
La réduction catalytique est dite sélective si la compétition est en faveur des deux premières réactions au détriment de la dernière.

La réduction de NO par les hydrocarbures a été largement étudiée sur les zéolites depuis les années 1990 [61]. Un résumé de tous les brevets publiés sur les zéolites telles que Cu-, Fe-, Pt-, Co-, Gé-, Ce- et H-ZSM5 a été rapporté par Tabata [62]. La zéolithe Cu/ZSM5 présente les meilleures performances en réduction de NO par l'éthylène, le propène et le butène. Lorsque le propane et le méthane sont utilisés comme réducteurs, les zéolites échangées au cobalt, sont les plus actives. Les métaux nobles sont également actifs, particulièrement le platine supporté sur l'alumine gamma. D'autres catalyseurs à base de métaux de transition supportés [63, 64], d'oxydes métalliques [65, 66] et de pérovskites [67-69] ont été étudiés, mais les résultats obtenus ont montré qu'en présence d'un excès d'oxygène, la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure par l'oxygène est largement favorisée sur ces catalyseurs, au détriment de la réduction de NO.

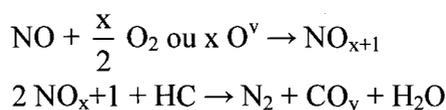
I.2.4.b Zéolithes

Les recherches menées sur ce sujet ont montré l'influence de différents paramètres, comme la structure de la zéolithe, la nature du métal, les conditions de préparation ou encore la nature de l'hydrocarbure. Quelque soit le paramètre étudié, la température à laquelle le maximum de conversion était atteint était inférieure à celle attendue pour la décomposition de NO.

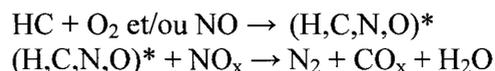
Le cuivre échangé sur la zéolithe ZSM-5 est plus actif en atmosphère oxydante comparé aux zéolithes de type fierrite, mordenite, L, ou Y. Les réactions conduisant à la réduction de NO par CH₄ ou des hydrocarbures C₂₊ sont complexes et plusieurs mécanismes ont été proposés selon les propriétés réductrices de la zéolithe. La nature des espèces actives et du mécanisme réactionnel est très controversée. Les mécanismes rapportés dans la littérature peuvent être divisés en trois groupes [69-74]. Dans le premier mécanisme, NO s'adsorbe dissociativement pour produire N₂. L'hydrocarbure en phase gaz réagit avec l'oxygène adsorbé pour régénérer le site actif. Le mécanisme fait intervenir les réactions suivantes :



Dans le second mécanisme, l'étape importante est l'oxydation de NO en NO₂, N₂O₃ ou nitrates par l'oxygène de la phase gaz ou les oxygènes de réseau (O^v). L'étape suivante est la réaction entre l'hydrocarbure et ces oxydes d'azote pour former N₂ et CO_x, selon les réactions suivantes :



Enfin, dans le dernier mécanisme proposé, la première réaction est l'oxydation de l'hydrocarbure par l'oxygène ou NO pour former un intermédiaire organique composé de carbone, d'azote et d'oxygène. Ce dernier réagit avec NO pour former N₂, CO₂ et H₂O. Ce mécanisme peut être représenté de façon schématique par les réactions suivantes :



Une grande majorité des mécanismes rapportés résultent généralement d'une combinaison des deux derniers. Le problème rencontré est dû à une diversité d'études faites dans des conditions expérimentales très variables.

Ces zéolithes sont très sensibles à la présence d'eau et se désactivent rapidement lorsqu'elles sont soumises aux conditions réelles. D'un point de vue fondamental l'eau pourrait modifier la géométrie des sites métalliques [75, 76], ou modifierait irréversiblement l'acidité de Brønsted [77]

I.2.4.c Métaux nobles supportés

L'utilisation à grande échelle du catalyseur Cu-ZSM-5 est donc impossible à cause des perturbations induites par la présence d'eau ou de dioxyde de soufre. Obuchi et Coll. ont

montré que seuls des catalyseurs à base de platine seul ou de platine-rhodium n'étaient pas sensibles à la désactivation lorsque l'on traite des effluents gazeux provenant de moteurs diesel [78].

Fischer et Coll. ont proposé un mécanisme pour expliquer la réaction entre un hydrocarbure et NO à la surface d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ [79].

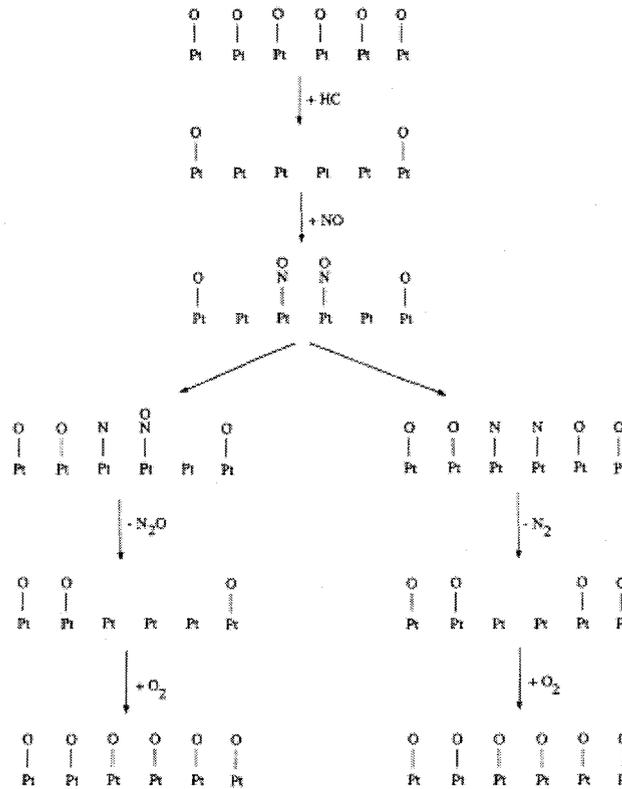


Figure I-12: SCR de NO par le propène sur une surface entièrement réduite de Pt/Al₂O₃ [79].

I.3 Méthode de réduction d'émission des oxydes d'azote de source mobile

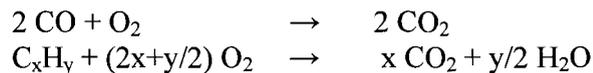
Dés le milieu des années 1960, les Etats Unis ont limité les émissions concernant les véhicules à moteur. Le durcissement des normes a obligé l'installation de matériels sophistiqués pour contrôler les émissions de CO, des hydrocarbures imbrûlés et des NO_x.

L'élément le plus important développé pour répondre à cette demande est le pot catalytique. Actuellement la technologie mise en œuvre fait appel à un catalyseur trois voies où NO, CO, H₂ et des hydrocarbures imbrûlés réagissent pour former principalement CO₂ et H₂O.

I.3.1 Principe du pot catalytique

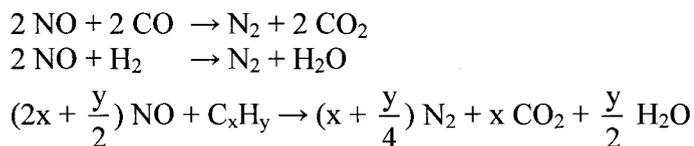
I.3.1.a Historique

Les pots catalytiques de première génération ne catalysaient que les deux réactions d'oxydation suivantes et étaient appelés catalyseurs 2 voies:



A cette époque, les catalyseurs d'oxydation étaient bien maîtrisés et la mise en œuvre du pot catalytique était assez facile et rapide. Pour oxyder les hydrocarbures et CO, des métaux nobles et des oxydes de métaux de transition étaient envisagés. Cependant les métaux nobles ont de meilleures caractéristiques avec des températures d'amorçage de réaction (ou température de « light-off ») et des sensibilités moindres aux composés soufrés ou aux autres composés présents dans l'essence ou les lubrifiants. Ainsi le platine, associés parfois au palladium, était le composé actif de ces catalyseurs. De petites particules de métal étaient supportés sur de l'alumine γ , présentant une grande surface spécifique et une bonne stabilité thermique.

La seconde génération de catalyseur a été nécessaire quand les régulations ont concerné les émissions de NO_x. Après plusieurs années de recherche, le catalyseur le plus efficace s'est révélé être un catalyseur 3 voies (TWC ou Three Way Catalyst), qui accélérât l'oxydation de CO et des hydrocarbures ainsi que la réduction de NO.



Le principe du TWC est montré dans la figure I-13, qui montre l'évolution de la conversion des 3 principaux polluants en fonction du rapport air/carburant. Ce rapport est communément exprimé en gramme d'air par gramme de carburant. On arrive facilement à le convertir pour obtenir le rapport d'équivalence λ , pour lequel la valeur 1 représente la conversion totale du carburant en CO₂ et H₂O, soit la stoechiométrie [80].

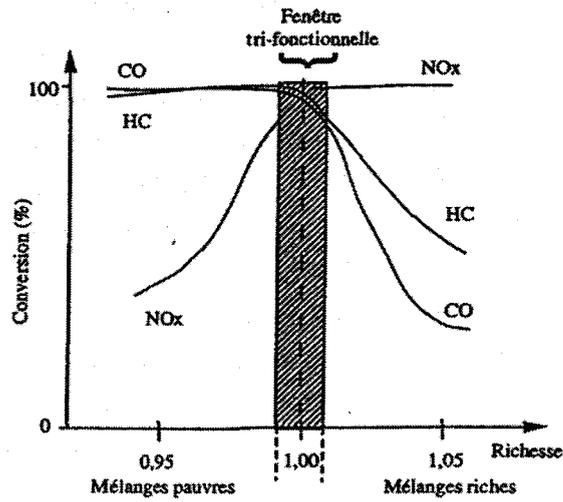


Figure I-13 : efficacité d'un catalyseur 3 voies pour les conversions de CO NO et des hydrocarbures en fonction du rapport A/C [80].

I.3.1.b Caractéristiques du pot catalytique

Les réactions d'oxydation sont favorisées dans des conditions présentant un excès d'air ($\lambda > 1$), alors que la réduction complète des oxydes d'azote nécessite des conditions réductrices ($\lambda < 1$). Heureusement, la conversion simultanée de NO, CO et des hydrocarbures peut avoir lieu dans une fenêtre étroite autour de la composition stoechiométrique. La composition du mélange air/carburant introduit dans le moteur est contrôlée électroniquement par la sonde Lambda, qui enregistre la concentration d'oxygène à l'échappement. L'évolution technologique de ce composant permet d'améliorer l'efficacité du traitement, comme le montre la figure I-14 [81].

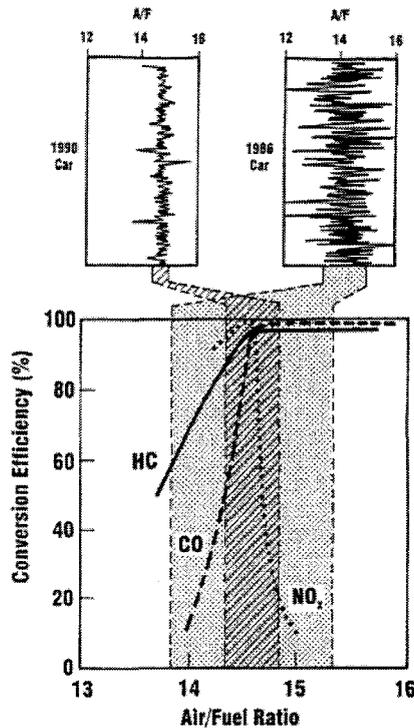


Figure I-14: Evolution de la variation du rapport A/C pour une voiture entre 1986 et 1990 [81].

La plupart des pots catalytiques sont composés d'un monolithe en céramique où les parois des canaux sont recouvertes d'alumine γ présentant une grande surface active (le « washcoat ») qui contient les particules de catalyseur. Le monolithe est composé de cordierite, d'origine minérale ayant comme composition $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. La composition chimique d'un pot catalytique moderne est assez complexe. En plus de l'alumine, le « washcoat » contient jusqu'à 30% d'additifs composés d'oxydes de métaux basiques, ajoutés pour diverses raisons. Les additifs les plus communs sont le cérium et le lanthane ; BaO , ZrO_2 et parfois NiO sont présents. Les principaux constituants du « washcoat » sont les métaux nobles Pt, Pd et Rh avec une quantité comprise entre 1 et 3 g. Les pots catalyseurs actuels contiennent dix fois plus de Pt que de Rh. Au cours de ces 10 dernières années des catalyseurs à base de palladium ou de palladium et de rhodium ont remplacé ceux à base de platine et de rhodium, principalement aux Etats Unis.

En Europe, les législations successives ont rendu obligatoire le pot catalytique en 1993 pour les moteurs à essence et 1997 pour les moteurs diesel.

I.4 Réduction catalytique par l'hydrogène

L'hydrogène est un des gaz présents parmi les gaz d'échappement. Plusieurs études ont montré son efficacité comme agent réducteur des oxydes d'azote. Ce gaz pourrait d'ailleurs aussi être utilisé pour traiter les effluents de sources stationnaires. Cependant, il existe peu d'études concernant cette réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en présence d'oxygène. Nous résumerons les principaux avantages des métaux nobles avant de regarder les propriétés d'adsorption des principaux produits sur ces métaux et montrer la compétition entre l'oxygène et les NO_x . Dans les dernières parties nous aborderons les différents mécanismes proposés, ainsi que leur justifications, en milieu pauvre ou riche.

I.4.1 Catalyseurs à base de métaux nobles

La présence d'hydrogène dans les effluents d'échappement peut avoir trois origines complémentaires. Tout d'abord, l'hydrogène moléculaire comme sous produit de combustion, puis par la réaction de « water-gas shift », la vapeur d'eau peut former en présence de CO de l'hydrogène et du CO_2 , enfin les hydrocarbures imbrûlés peuvent libérer de l'hydrogène par craquage, comme l'a montré Shelef dès 1975 [82].

Historiquement, les catalyseurs à base de métaux nobles présentaient les meilleures caractéristiques pour la réduction de NO par CO, réaction considérée comme sélective car produisant principalement de l'azote. Or, lorsque l'on remplace CO par H_2 , la production d'ammoniac, en quantité non négligeable, ne permet plus d'atteindre la sélectivité en azote nécessaire.

Plusieurs catalyseurs à base de Pd et de Pt (1% en masse) ont été testés par Ueda et Coll. pour la réduction de NO par H_2 en présence d'oxygène et d'eau. A 100 °C, la plupart des catalyseurs permettent une réduction de NO, majoritairement en N_2O [83]. A cette température les sites actifs envisagés sont les métaux nobles.

Catalyseur	T = 100°C			T = 300°C		
	N ₂ (%) ^a	N ₂ O (%) ^b	NO (%) ^c	N ₂ (%) ^a	N ₂ O (%) ^b	NO (%) ^c
Pd / TiO ₂	21,7	25,8	47,5	27,4	17,5	44,9
Pd / Al ₂ O ₃	2,7	0	2,7	2,1	0	2,1
Pd / MgO	7,8	5,4	13,2	8,1	3,7	11,8
Pd / SiO ₂	4,5	2,3	6,8	10,2	5,4	15,6
Pt / TiO ₂	10,5	40,1	50,6	0,6	0	0,6
Pt / Al ₂ O ₃	6,6	55,6	62,2	2,8	0	2,8
Pt / MgO	5,4	38,2	43,6	1,4	0	1,4

Tableau I-2 : composition 0,1% NO, 0,3% H₂, 5% O₂, 10% H₂O, VVH = 20000 h⁻¹ – ^a conversion de NO en N₂, ^b conversion de NO en N₂O, ^c conversion globale de NO [82]

Une autre indication du tableau est le rôle du support, en effet le palladium possède l'activité la plus importante lorsqu'il est déposé sur un support réductible.

Si l'on s'intéresse aux travaux réalisés en catalyseur de post combustion, une grande partie de la recherche, avant la phase de commercialisation vers les années 1975, a été consacrée aux catalyseurs à base de métaux non nobles, en grande partie dus aux problèmes du coût et de la disponibilité des métaux nobles. Cependant, il est devenu évident que les métaux non précieux (oxydes de Ni, de Cu, de Co, de Mn, et de Cu/Cr, par exemple) manquaient de réactivité, de longévité, et de résistance intrinsèque aux poisons exigée pour les applications aux véhicules à moteur [84–88]. Par conséquent, la recherche sur des catalyseurs à base de métaux nobles a commencé, dans le but d'identification de leur excellente stabilité thermique, de leur tendance inférieure (comparée aux métaux non précieux) de réagir avec les matériaux du support, et de leur capacité de traiter des flux de gaz contenant du soufre à plus de 1000 ppm (en poids) sans être transformée en sulfates massiques. Peut-être le facteur le plus important pour la liste des métaux du groupe du platine était l'identification que Ru, Ir, et Os forment tous des oxydes volatils. Ainsi, le platine et le palladium ont été clairement choisis pour les catalyseurs d'oxydation utilisés pendant la première phase du contrôle d'émission catalytique commençant aux USA en 1975, d'autant plus que le rhodium est plus rare que le platine et le palladium et montre une activité inférieure pour la conversion d'oléfine sous des conditions oxydantes [86].

Le rhodium est devenu le catalyseur de référence pour la réduction des NO_x, comme le montre la figure suivante où c'est le catalyseur à base de rhodium qui permet la meilleure conversion proche de la stoechiométrie, en domaine pauvre c'est-à-dire avec des concentrations en CO inférieures à 1,05% en volume. Il faut aussi éliminer l'iridium car ses oxydes sont volatils.

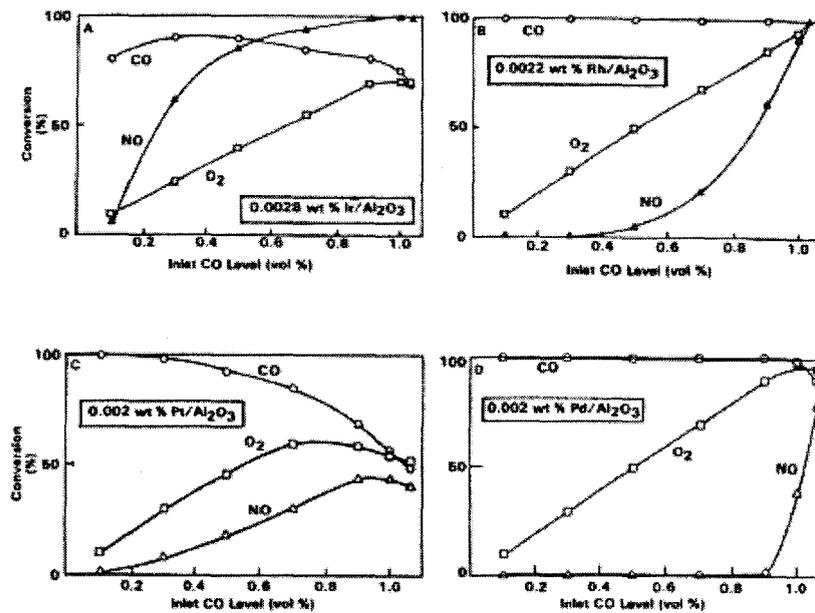


Figure I-15 : Conversion de NO, CO et O₂ sur Ir, Rh, Pt et Pd déposé sur alumine, en fonction de la concentration en CO à l'alimentation. Composition du mélange : 0,05 vol% NO, 0,5 vol% O₂, 10 vol% H₂O, 0 à 1.05 vol% CO, dilué dans N₂. Température du lit : 550 °C [89].

I.4.2 Adsorption des gaz réactifs

La catalyse hétérogène gaz solide étudie des réactions qui ont lieu à la surface du catalyseur et qui fait intervenir au moins une espèce adsorbée. Avant d'étudier les mécanismes réactionnels, il faut observer comment les réactifs s'adsorbent pour ensuite prévoir les réactions possibles.

La plupart des molécules qui composent notre étude sont diatomiques, il existe donc une compétition entre l'adsorption moléculaire et l'adsorption dissociative. A basse température l'adsorption moléculaire est plus souvent observée, cela s'explique d'un point de vue cinétique car l'énergie d'activation de la dissociation est trop élevée. Il faut aussi tenir compte du nombre de sites métalliques libres à la surface. Si le recouvrement est bas, l'adsorption dissociative peut avoir lieu car elle nécessite un groupe de plusieurs atomes adjacents.

Diverses études de désorption thermiques ont montré que H₂, O₂, et N₂ ne sont que faiblement adsorbés à l'état moléculaire sur les métaux de transition, alors que leurs atomes adsorbés sont fortement liés à la surface. Ce comportement est à l'inverse de NO, dont l'adsorption moléculaire est souvent prépondérante [90].

(i) H₂

L'hydrogène s'adsorbe dissociativement, plus facilement quand il est coordonné à de nombreux sites métalliques. A faible recouvrement sur FCC 111 on le trouve sur des sites à 3 connections [91]. L'hydrogène se désorbe à environ 75-125 °C. La chaleur d'adsorption initiale se situe entre 80 et 100 kJ/mol, à 20% près selon les différents métaux. Elle diminue avec le taux de recouvrement, principalement due au fait de l'hétérogénéité de la surface, aux plus fort recouvrement les adatoms H se repoussent les uns les autres ce qui amplifie cette baisse [92].

(ii) O₂

L'adsorption de O₂ sur la platine a été étudiée en détails et de nombreux résultats peuvent être étendus aux autres métaux du groupe 8.

Trois espèces d'oxygène peuvent être détectées, tout d'abord à l'état moléculaire (γ) avec une faible chaleur d'adsorption (37 kJ/mol) vers -170 °C [93]. Ensuite, à partir de -100 °C, la formation d'atomes d'oxygène adsorbés (β -O) est détectée ainsi que de la désorption d'un peu d'oxygène γ . La chaleur d'adsorption de β -O diminue rapidement, quand le recouvrement augmente, de 500 à 160 kJ/mol. Le troisième état peut être observé pour des températures supérieures à 930 °C et est peu réactif.

En plus de chimisorber l'oxygène et de former des oxydes, de nombreux métaux incorporent de l'oxygène dans leur masse. L'établissement d'une corrélation qui relierait la chaleur d'adsorption initiale en fonction du métal n'est donc pas simple. Cependant les différentes données montrent que cette propriété augmente selon l'ordre suivant : Pt, Pd (230 kJ/mol) < Ir < Rh < Ru < Ni (330 kJ/mol). Cet ordre est cohérent avec celui obtenu pour la chaleur de formation des oxydes et la propension du métal à former des oxydes métalliques à la surface ou dans la masse.

(iii) NO

La chaleur d'adsorption de NO à l'état moléculaire est d'environ 110 kJ/mol pour les différents métaux du groupe 8. La température à partir de laquelle la dissociation est observée dépend du taux de recouvrement en NO et de la structure de la surface. La baisse de la vitesse de dissociation quand le recouvrement augmente peut être expliquée si l'on considère que la dissociation de NO nécessite trois ou quatre sites [94]. La dissociation de NO est négligeable sur une surface Pt(111) parfaite, ce sont les défauts de surface qui provoquent la dissociation en N₂ et O₂. Cependant la production de N₂O a été observée sur de nombreuses surfaces de Pd et Pt.

La littérature suggère que l'adsorption de NO sur des surfaces de Pt et de Pd est majoritairement moléculaire à température ambiante, puis la dissociation est observée à des températures plus élevées. La dissociation de NO est détectée dès la température ambiante pour des surfaces de Ir, Rh ou encore Ru.

(iv) N₂, N₂O, NH₃

L'interaction de ces différents produits avec des surfaces métalliques propres ont mis en évidence que le nitrogène ne peut être que moléculairement adsorbé, avec une chaleur d'adsorption de 40 kJ/mol. Pour l'ammoniac, sa décomposition peut avoir lieu pour des températures supérieures à 300 °C [95].

Bien que l'adsorption de N₂O n'ait pas été étudiée en détail, les données actuelles montrent que les molécules de N₂, N₂O et NH₃ quittent la surface une fois formées.

1.4.3 Réduction de NO par H₂ en absence d'oxygène

1.4.3.a HNO intermédiaire réactionnel ?

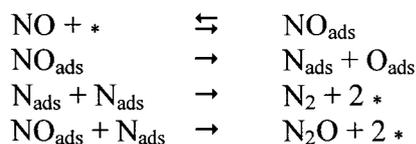
Les premières études de réaction pour la réduction des NO_x par l'hydrogène catalysée sur Pt supporté sur alumine montrent la formation préférentielle de N₂O à basse température. Au delà de 120°C, l'ammoniac et l'eau sont les produits prépondérants. A cette époque,

Gonzalez et Audette [96] suggèrent déjà l'intervention de l'intermédiaire HNO pour expliquer la formation de NH₃ alors qu'à basse température N₂O serait produit à partir de l'espèce dimère (HNO)₂. Cette interprétation repose en partie sur l'identification d'espèce HNO en phase gaz [97]. Ces premières propositions ont été largement critiquées, celles-ci apparaissant peu vraisemblable au regard des travaux des sciences des surfaces menés sous ultra-vide ($\cong 10^{-3}$ Pa) sur des monocristaux. Des études plus récentes montrent néanmoins le caractère très discuté de la nature des intermédiaire pour la formation d'ammoniac sur Pt par hydrogénation d'atomes N_{ads} [98], de NO_{ads} [99], de NH [98] ou HNO [99].

D'une manière générale, le développement des sciences des surfaces a largement contribué à une meilleure compréhension des étapes élémentaires impliquées dans les mécanismes de transformation de NO. Il est aujourd'hui admis que NO s'adsorbe moléculairement sur Pt à température ambiante. Des études par HREELS et thermodésorption confirment une désorption complète de NO sur Pt (111) sans dissociation [100]. En revanche, un état dissocié est observé aux températures plus élevées. Cependant cet état dissocié avec formation d'atomes N et O chimisorbés à la surface de Pt passe par la formation intermédiaire d'un précurseur adsorbé moléculairement. Pirug et Bonzel [101] ont été parmi les premiers à réfuter l'hypothèse d'un intermédiaire HNO ou (HNO)₂ pour expliquer la formation de N₂O. Ces auteurs excluent cette proposition à partir d'arguments concernant les différences de structure électronique des molécules HNO et NO. En effet, il est prévisible que la liaison d'adsorption de HNO avec Pt soit plus faible que celle obtenue avec NO dans la mesure où les orbitales moléculaires de NO sont également impliquées dans une liaison avec H. Une énergie d'adsorption beaucoup plus faible s'accompagnera d'une concentration à l'équilibre en espèces HNO négligeable. C'est pour cette même raison que ces espèces seraient plutôt détectées en phase gaz. Si on examine maintenant la longueur de liaison N-O dans la molécule NO (1,151 Å) et HNO (1,239 Å) on conclue aisément qu'une dissociation de la liaison N-O sera plutôt favorisée dans la molécule HNO. L'ensemble de ces arguments ne plaide pas en faveur d'une intervention d'espèces HNO. Pirug et Bonzel s'appuient également sur des observations expérimentales qui tendent à démontrer un comportement semblable du catalyseur lorsqu'on travaille sous faible pression (sous ultra-vide) et sous haute pression (pression atmosphérique) qui correspond au domaine d'application de la catalyse environnementale. Les distributions des produits issus de la transformation de NO sous ultra-vide corroborent les observations obtenues sous pression atmosphériques [101].

L'examen des figures I-16 et I-17 montre essentiellement la formation de N₂, N₂O et NH₃ étant les sous produits minoritaires en excès de NO. En revanche, la formation initiale d'ammoniac au détriment de N₂ intervient en excès d'hydrogène dans la phase gaz. Une augmentation consécutive de la température s'accompagne d'une inversion de la sélectivité en faveur de N₂.

Les résultats obtenus par Pirug et Bonzel sont significatifs dans la mesure où l'accord n'est pas toujours bien établi lorsqu'on travaille dans des domaine de pression pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur. Cette différence peut susciter des controverses sur la nature des intermédiaires réactionnels impliquées dans les mécanismes de transformation des NO_x. Ces auteurs suggèrent les étapes suivantes pour la désorption de NO à partir d'études XPS et de thermodésorption de NO :



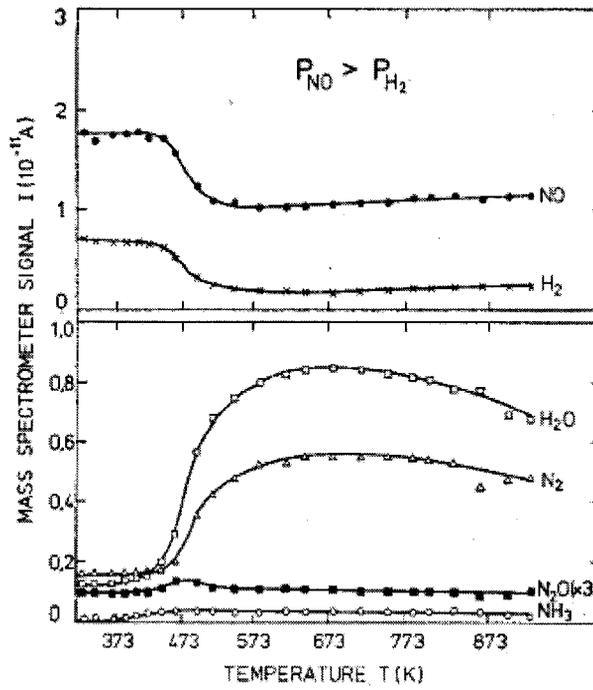


Figure I-16 : Réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en régime permanent en fonction de la température sur Pt. La section haute montre la baisse de concentration des réactifs. La section basse montre la hausse de la concentration des produits. Pour l'étude, le rapport $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NO}}$ était d'environ 0,5 à température ambiante [101].

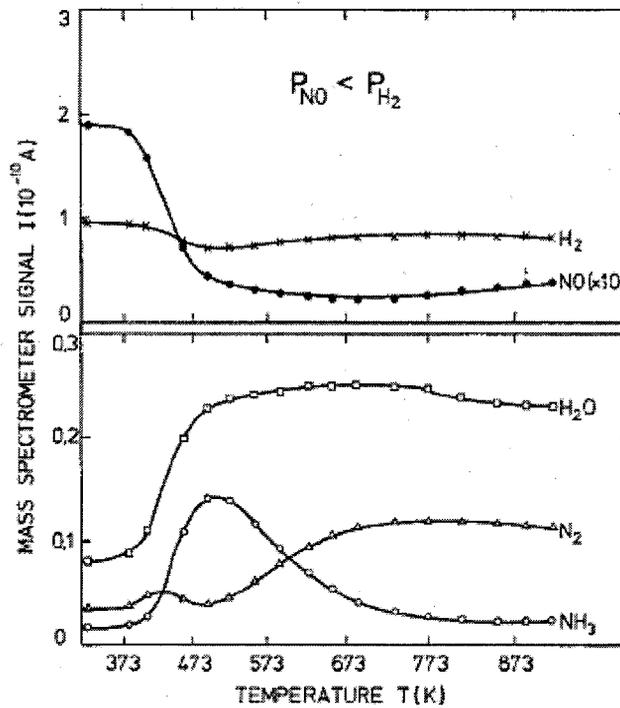


Figure I-17: Réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en régime permanent en fonction de la température sur Pt, pour $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NO}} = 5$. La section haute montre la baisse de concentration des réactifs. La section basse montre la hausse de la concentration des produits. A noter la formation de NH_3 [101].

La décomposition isotherme de NO permet de proposer une étape supplémentaire pour la formation de N₂ sur Pt. Cette étape peut se justifier sur la faible capacité des espèces nitrosyle à se dissocier à basse température sur Pt.



L'introduction d'hydrogène améliore la conversion. Dans ce cas la dissociation de NO à haute température interviendrait également. Le gain d'activité observé à basse température est expliqué par un effet inhibiteur de NO atténué lors d'une augmentation de la pression de H₂.

L'effet promoteur de l'hydrogène sur la conversion de NO en N₂ et N₂O peut d'expliquer différemment. L'étude de l'interaction de NO et H₂ sur un catalyseur Ru/SiO₂ à partir de D₂ suivi par spectroscopie infrarouge [102] apporte des éléments supplémentaires pour l'identification des étapes élémentaires. Les bandes de vibration associées aux -N-D et -O-D respectivement dans NH₃ et D₂O sont observées sans pouvoir attribuer la nature du substrat avec lequel elles interagissent. Pozdnyakov et Coll. [103] ont observés également sur Ru/SiO₂ les bandes de vibration caractéristiques de l'ammoniac. En revanche ces bandes sont absentes sur le support seul après exposition à NH₃.



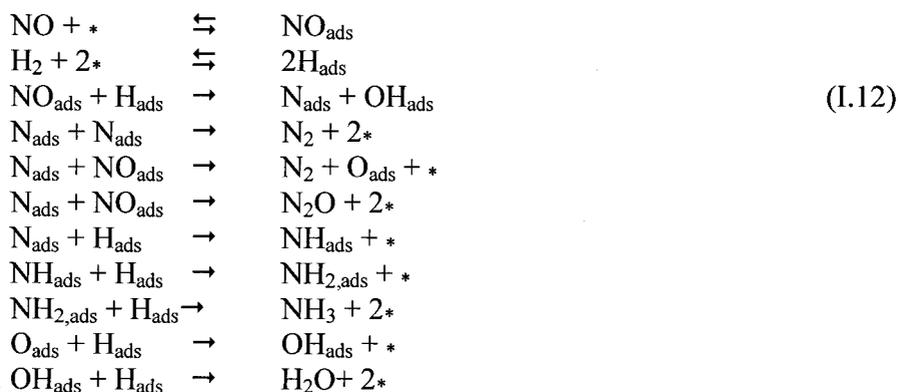
L'étude cinétique et spectroscopique de la réaction NO+H₂ réalisée sur Rh/SiO₂ par Hecker et Bell [104] constitue un article de référence. Selon la nature du prétraitement d'activation du catalyseur, sous atmosphère oxydante ou réductrice, on observe des comportements catalytiques différents décrits dans le tableau suivant :

	$N_i = k_i P_{\text{H}_2}^{m_i} P_{\text{NO}}^{n_i}$											
	NO			N ₂ O			N ₂			NH ₃		
Pretreatment	$k_1 \times 10^3$	m_1	n_1	$k_2 \times 10^3$	m_2	n_2	$k_3 \times 10^3$	m_3	n_3	$k_4 \times 10^3$	m_4	n_4
Red.	20.1	0.59	-0.22	6.9	0.59	-0.19	1.1	0.40	-0.14	3.8	0.71	-0.37
Oxid.	22.0	0.58	-0.24	7.7	0.54	-0.16	2.0	0.46	-0.21	3.1	0.82	-0.50

Note. $[k_i] = \text{atm}^{-(m_i+n_i)} \text{s}^{-1}$.

Tableau I-3: Paramètres de la loi de puissance pour la réduction de NO par H₂ à 445K. [104]

La formation de N₂ est favorisée après un prétraitement d'activation sous atmosphère oxydante. Toutefois le produit majoritaire est le protoxyde d'azote indépendamment de la nature de ce traitement. On remarque également de faibles variations des sélectivités en fonction du temps de contact des réactif. Cette faible sensibilité des sélectivités aux variations de pressions partielles a déjà été observé et discuté sur Rh/Al₂O₃ au cours de l'étude de la réaction CO+NO [105-107]. Les produits formés N₂O, N₂ et NH₃ sont expliqués à partir du mécanisme suivant :



L'adsorption de NO est considérée à l'équilibre sur la base des calculs de Chin et Bell [107, 108] qui montrent que les vitesses d'adsorption et de désorption de NO et H₂ sont 10⁴ à 10⁶ fois supérieures à la vitesse de réaction. Les observations spectrales montrent que le taux de recouvrement en NO est indépendant de la pression partielle de NO. Dans le domaine de l'étude la surface est saturée en NO_{ads}. L'étape clé est la dissociation de la molécule NO adsorbé. En présence d'autres réducteurs, tel que CO, il est généralement admis que la rupture de la liaison N-O dans la molécule adsorbée nécessite un site adjacent libre. L'étape de dissociation est considérée cinétiquement limitante. Le gain d'activité obtenu en présence d'hydrogène est généralement expliqué par une dissociation assistée par la présence d'atome d'hydrogène adjacent en accord avec l'étape (I.12). Cette interprétation repose essentiellement sur un ordre positif obtenu par rapport à la pression d'hydrogène, alors que l'ordre négatif généralement observé par rapport à NO traduit un effet inhibiteur sur la vitesse de réduction de NO.

Quelques travaux mentionnent l'effet bénéfique de l'hydrogène dans la réaction NO+CO sur Au/NaY [109]. Les auteurs jugent l'effet de l'hydrogène indirectement à partir de la formation d'espèces isocyanates NCO observée par spectroscopie infrarouge lorsque l'hydrogène est introduit. Le gain d'activité pourrait s'expliquer différemment sur la base des travaux obtenus par Pirug et Bonzel [101] qui observent une diminution de l'énergie d'activation, associée à la dissociation de NO, corrélativement à une augmentation du taux de recouvrement en NO, θ_{NO}. La co-adsorption d'hydrogène peut déplacer les espèces NO_{ads} libérant des sites vacants pour la dissociation de NO. L'estimation des enthalpies d'adsorption de NO et H₂ sur Pt-Mo-Co/α-Al₂O₃ respectivement égales à -59 et -77 kJ.mol⁻¹ pourrait expliquer l'effet promoteur de H₂.

Les mécanismes de formation de N₂O au cours de la réduction de NO par H₂ ont été largement discutés sur la base d'études cinétiques en régime transitoire [110-112]. D'autres étapes sont suggérées qui nécessiteraient la présence d'espèces en phase gaz ou d'espèces NO faiblement adsorbées:



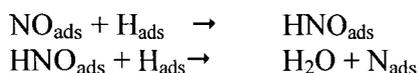
Burch et Coleman montrent également que la formation de N₂O nécessite la présence de la phase gaz sur Pt. En fait l'étape (I.13) couramment proposée sur les métaux nobles, en particulier sur le rhodium, n'interviendrait pas sur Pt. En revanche, l'étape suivante semble plus vraisemblable [111, 112].



Les auteurs mentionnent également le rôle de l'alumine dans l'acte catalytique capable de stocker les oxydes d'azote sous forme de nitrate par spillover. Ce processus serait

réversible, les nitrates pouvant migrer à nouveau sur le métal et se décomposer pour restituer NO. Cette molécule adsorbée pourrait ensuite se dissocier et se recombinaison. Une alimentation alternée en hydrogène montre l'effet bénéfique de l'hydrogène sur la conversion de NO. En absence d'hydrogène la formation de NO₂ est promue. Parallèlement la formation de N₂O est inhibée. Ces processus sont favorisés lorsque les métaux nobles sont supportés sur des oxydes réductibles. La présence d'espèces oxygène labiles dans les pérovskites confère à ces matériaux une capacité de stockage des NO_x sous forme de nitrates ou nitrite [113].

L'ensemble de ces remarques est repris dans un article de revue récent [80]. Nieuwenhuys, montre qu'il est encore à l'heure actuelle difficile d'obtenir un consensus sur les mécanisme de réaction de réduction de NO par H₂ en dépit des comparaisons faites avec la réaction NO+CO montrant des comportements assez semblables. Pourtant le gain de conversion obtenu en présence d'hydrogène est toujours aussi discuté et l'intervention d'espèces HNO_{ads}, pas complètement abandonnée. Cet intermédiaire de réaction si souvent controversé est également proposé par Williams et Coll. [114] sur Rh à partir d'étude par spectrométrie Raman. Les auteurs démontrent qu'il est possible de caractériser des espèces adsorbées par un effet d'exaltation du signal Raman sur des films de rhodium ultrafins.



En fait l'effet bénéfique de l'hydrogène est en général observé pour des taux de recouvrement en NO, l'hydrogène favoriserait la désorption de NO libérant des sites vacants pour la dissociation de NO. Dans ce cas, il n'est plus question d'un effet direct de l'hydrogène sur la dissociation de NO par comparaison au processus s'accompagnant d'une formation intermédiaire de HNO_{ads}. Pour des faibles taux de recouvrement, l'effet promoteur de H₂ n'apparaît pas distinctement. En fait cet effet promoteur de l'hydrogène peut trouver diverses explications. Parmi celles-ci, la plus grande réactivité des atomes d'azote adsorbés à la surface vis-à-vis de l'hydrogène pour former NH_{x,ads} est sans doute un aspect à considérer.

I.4.3.b Rôle des agents modifiant sur les mécanismes de réaction

L'introduction d'additifs aux métaux nobles peut avoir plusieurs conséquences qui s'inscrivent principalement dans deux catégories :

L'interaction entre l'additif et le métal noble peut modifier ses propriétés électroniques et consécutivement ses propriétés d'adsorption. Dans ce cas l'additif considéré pourrait engendrer une modification de la vitesse de relative des étapes élémentaires intervenant sur le métal noble

Un autre scénario serait l'intervention directe du support dans l'acte catalytique avec des étapes intervenant sur le support.

Ces deux aspects ont été indifféremment considérés dans la littérature pour la réduction de NO sur Pt modifié par ajout de molybdène. Par exemple Tanaka et Coll. [115] montre que NO est réduit sélectivement par le propène en présence d'un excès d'oxygène qu'il attribue à la faible capacité du platine à adsorber O₂ lorsqu'il est modifié par Mo. En revanche Burch et Coleman [116] suggère une intervention directe du molybdène entrant dans la composition des sites actifs plutôt qu'une modification d'ordre électronique qu'ils jugent négligeable. Une explication plus probable serait la capture sur l'oxyde de molybdène d'espèces azotées sous une forme réduite typiquement NH_x. Ces mêmes auteurs n'ont pas pu

conclure à partir de mesure in situ par spectroscopie infrarouge. Toutefois, les observations préliminaires [102, 103] sembleraient en bon accord avec cette hypothèse.

1.4.4 Réduction de NO par H₂ en présence d'oxygène

L'effet de l'oxygène sur la réduction de NO par l'hydrogène est primordial. En effet, les métaux nobles étant généralement peu sélectifs, un large excès d'oxygène favorise à basse température l'oxydation de H₂ par O₂. Frank et Coll. [117] ont examiné l'effet de l'oxygène sur la cinétique de réduction des oxydes d'azote par l'hydrogène sur Pt-Mo-Co/ α -Al₂O₃. Ils ont exploité leurs données sur la base du même mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood proposé antérieurement par Hecker et Bell [104]. Ces auteurs mentionnent pour la première fois un effet bénéfique de l'oxygène lorsqu'on travaille à des pressions relatives en oxygène pas trop élevées (2% O₂) avec un gain d'activité en conversion de NO en azote. Pour des compositions en oxygène supérieures, les auteurs observent au contraire un effet inhibiteur.

L'effet promoteur de l'oxygène a déjà été souligné au cours de la réaction NO+CO. Il a été attribué à un affaiblissement de la liaison Pt-CO consécutivement à la ségrégation d'entités électrophiles Pt^{δ+} [118] favorisée en présence d'oxygène. L'effet promoteur de l'oxygène est également signalé lorsque le réducteur est un hydrocarbure. Dans ce cas il est associé à la formation de NO₂ jugé meilleur oxydant que NO. L'oxygène pourrait jouer un autre rôle par exemple en éliminant les résidus hydrocarbonés à la surface libérant ainsi l'accessibilité des sites actifs. Ces différentes interprétations ne semblent pas complètement satisfaisantes pour expliquer le maximum de vitesse de réaction observé par Frank et Coll. [117] lors d'une variation de la pression d'hydrogène lorsque la pression de O₂ est faible (cf. figure I-18).

En fait ces auteurs montrent un effet promoteur de l'hydrogène pour des taux de recouvrement en H faibles. Dans ce cas la probabilité de retrouver deux atomes d'azote adjacents capables de se recombiner pour former N₂ serait importante et permettrait d'expliquer l'effet promoteur de O₂ sur la sélectivité de transformation de NO en N₂.

En revanche pour des pressions élevées cette probabilité diminuerait fortement. Lorsque la pression d'hydrogène croît, ce maximum disparaît. Dans ces conditions la consommation des atomes d'hydrogène adsorbés pour des pressions d'hydrogène élevées permettrait de maintenir des taux de recouvrement faibles expliquant de cette façon l'effet bénéfique de l'oxygène.

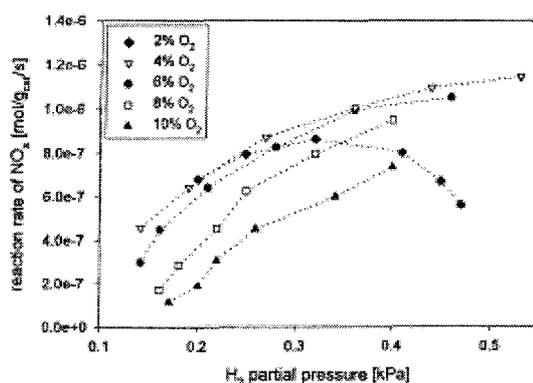


Figure I-18: Vitesse de réaction de NO en fonction de la pression partielle de H₂ pour différentes concentrations de O₂. (0,2% NO, T=157°C, p=164kPa). [117]

Le taux de recouvrement en hydrogène semble être également un paramètre essentiel pour contrôler la sélectivité des catalyseurs Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO₃ [113]. Costa et Coll. [113] montrent également une conversion de NO en N₂ accrue en présence d'oxygène. Parallèlement la réaction H₂+O₂ est moins rapide comparé à un catalyseur Pt supporté sur SiO₂. Dans le cas particulier de support présentant une mobilité importante des espèces oxygène, une valeur de θ_H optimale pourrait être obtenue grâce à la réactivité de ces espèces oxygène du support.

La formation d'azote via la formation d'une espèce dimère N₂O_{4,ads} reste également d'actualité notamment en milieu oxydant.



Références bibliographiques

- [1] W. C. Troglér. *Coordination Chemistry Reviews* 187 (1999) 303.
- [2] www.citepa.org.
- [3] www.ademe.fr.
- [4] www.sfc.fr.
- [5] *Energie Plus*, 275 (2001).
- [6] O. Sorriau, V. Delvinquier, M. Czernicki, S. Pietrzyk. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 15 (2001) 467.
- [7] J. O. L. Wendt, C. V. Stemling, M. A. Matovich. *Fourteenth Symposium on Combustion* (1973) 897.
- [8] L. D. Smoot, S. C. Hill, H. Xu. *Progress in Energy and Combustion Science* 14 (1998) 385.
- [9] V. I. Parvulescu, M. A. Centeno, P. Grange and B. Delmon. *J. Catal.* 191 (2000) 445.
- [10] A. W. Aylor, S. C. Larsen, J. A. Raymer, A. T. Bell. *J. Catal.* 157 (1995) 592.
- [11] P. Forzatti. *Appl. Catal. A* 222 (2001) 221.
- [12] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti. *Appl. Catal. B* 18 (1998) 1.
- [13] K. Kartte, H. Nonnenmaker. *US Patent* 3,279,884 (1966).
- [14] F. Nakajima, M. Tacheuci, S. Matsuda, S. Uno, T. Mori, Y. Watanabe, M. Inamuri, *US patent* 4,085,193 (1978).
- [15] G. Busca. *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 157.
- [16] G. Busca, G. Ricchiardi, D. S. H. Sam, J. C. Volta. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 1161.
- [17] J. M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano, G. Busca. *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1245.
- [18] P. Forzatti, L. Lietti. *Heterogeneous Chem. Rev.* 3 (1996) 33.
- [19] F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Van Der Kerkhof. *Kema Sci. Tech. Rep.* 3 (1985) 71.
- [20] W. C. Wong, K. Nobe. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 564.
- [21] I. Nam, J. W. Eldridge, I. R. Kittrell. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 1186.
- [22] J. W. Beekman, L. L. Hegedus. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 969.
- [23] L. J. Pinoy, B. G. Massart, L. H. Hosten. *Proceedings of the First World Congress on Environmental Catalysis, Pisa, 1995, SCI, Rome, 1995, 215.*
- [24] L. J. Pinoy, L. H. Hosten. *Catal. Today* 17 (1993) 151.
- [25] J. Marangozis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 987.
- [26] C. U. I. Odenbrand, S. T. Lundin, L. A. H. Andersson. *Appl. Catal.* 18 (1985) 335.
- [27] H. G. Lintz, T. Turek. *Appl. Catal. A* 85 (1992) 13.
- [28] V. Tufano, M. Turco. *Appl. Catal. B* 2 (1993) 9; M. Turco, L. Lisi, R. Pirone, P. Ciambelli. *Appl. Catal. B* 3 (1994) 133.
- [29] T. Komatsu, M. A. Uddin, T. Yashima, L. Bonneviot, S. Kaliaguine. *Zeolites, A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, Elsevier, Amsterdam, 1995, 437.
- [30] C. U. I. Odenbrand, P. L. T. Gabrielsson, J. G. M. Brandin, L. A. H. Andersson. *Appl. Catal.* 78 (1991) 109.
- [31] N. Y. Topsøe, T. Slabiak, B. S. Clausen, T. Z. Srnak, J. A. Dumesic. *J. Catal.* 134 (1992) 742.
- [32] C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca. *J. Catal.* 116 (1990) 586.
- [33] G. Ramis, C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca. *J. Catal.* 124 (1990) 574.
- [34] R. T. Yang, W. Li. *J. Catal.* 155 (1995) 414.
- [35] M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami. *J. Catal.* 62 (1980) 140.
- [36] M. G. Gasior, J. Haber, T. Machej, T. Czeppe. *J. Mol. Catal.* 43 (1998) 359.

- [37] F. Janssen, F. Van den Kerkhof, H. Bosch, J. J. Ross. *Phys. Chem.* 91 (1987) 5931.
- [38] J. Biermann, F. Janssen. *Appl. Catal. A* 86 (1992) 165.
- [39] U. S. Ozkan, Y. Cai, M. W. Kumthekar. *J. Catal.* 149 (1994) 375.
- [40] M. W. Kumthekar, U. S. Ozkan. *Appl. Catal. A.* 151 (1997) 289.
- [41] A. M. Efstathiou, X. E. Verikios. *Appl. Catal. A.* 151. (1997) 109.
- [42] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti. *Appl. Catal.* 64 (1990) 259.
- [43] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti. *Catal. Today* 42 (1998) 101.
- [44] G. T. Went, L. J. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell. *J. Catal.* 134 (1992) 492.
- [45] N. Y. Topsøe, H. Topsøe, J. H. Dumesic. *J. Catal.* 151 (1995) 226 and 241.
- [46] P. Forzatti. *Appl. Catal. A* 222 (2001) 221.
- [47] J. N. Armor. *Appl. Catal. B* 1 (1992) 221.
- [48] M. Kennedy, J. Rietmann, T. Fransen, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross. Abstracts of EUROACAT-1 Conference, Montpellier, 1993.
- [49] M. Shelef. *Chem. Rev* 95 (1995) 209.
- [50] M. Iwamoto, H. Furukawwa, S. Kagawa. *New Developments in Zeolite Science Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1986, 943.
- [51] M. Hamad, H. Iwamoto. *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [52] R. A. Grinstedt, H. W. Jen, C. N. Montreuil, M. J. Rokosz, M. Shelef. *Zeolites*, 13 (1993) 8.
- [53] K. Arakawa, S. Matsuda, H. Kinoshita. *Applied Surface Science*, 121-122 (1997) 382.
- [54] M. B. Padley, C. H. Rochester, G. J. Hutchings, F. King. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1) (1995) 141.
- [55] M. Markvart, P. Pour. *J. Catal.* 7 (1967) 279.
- [56] M. F. H. van Tol, J. Siera, P. D. Cobden, B. E. Nieuwenhuys. *Surf. Sci.* 274 (1992) 63.
- [57] J. M. Martin-Martinez, L. Singoredjo, M. Mittelmeijer-Hazeleger, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. *Catal. Today* 7 (1990) 157.
- [58] G. Plassat. « Premiers résultats de système DeNOx SCR par injection d'urée sur Bus Euro 5 » Ademe (2005).
- [59] M. Engelmann, G. Leclercq, P. Granger. *Bulletin Technique Renault*, 95 (2005) 30.
- [60] L. Xu, R. W. McCabe, R. H. Hammerle. *Appl. Catal. B*, 39 (2002) 51.
- [61] M. D. Amaridis, T. Zhang, R. J. Farrauto. *Appl. Catal. B* 10 (1996) 203.
- [62] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada. *Catal. Today* 22 (1994) 147.
- [63] K. A. Bethke, D. Alt, M. C. Kung. *Catal. Letter* 25 (1994) 37.
- [64] H. Hamad. *Catal. Today* 22 (1994) 21.
- [65] T. Ohno, F. Hatayama, Y. Toda, S. Konishi, H. Miyata. *Appl. Catal. B*, 5 (1994) 89.
- [66] X. Zhang, A. B. Walters, M. A. Vannice. *Appl. Catal. B*, 4 (1994) 237.
- [67] M. Skoglundt, L. Lowendahl, K. Jansson, L. Dahl, M. Nygren. *Appl. Catal. B*, 3(1994) 259.
- [68] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W. F. Shangguan. *Appl. Catal. B* 5 (1995) L181.
- [69] H. Yahiro, M. Iwamoto. *Appl. Catal. A* 222 (2001) 163.
- [70] M. Iwamoto, H. Yahiro. *Catal. Today* 22 (1994) 5.
- [71] A. Fritz, V. Pitchon. *Appl. Catal. B* 13 (1997) 1.
- [72] Y. Traa, B. Burger, J. Weikamp. *Microp. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 3.
- [73] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito. *Appl. Catal.* 70 (1991) L15.
- [74] N. W. Cant, I. O.Y. Liu. *Catal. Today* 63 (2000) 133.
- [75] M. Shelef. Abstracts of EFCAT-1 Conference, Montpellier, 1993, 878.
- [76] B. Wichterlova, Z. Sobalik, M. Skokanek. *Appl. Catal. A* 103 (1993) 269.
- [77] F. Radtke, R. A. Koppel, A. Baiker. *Catal. Today* 26 (1995) 159.

- [78] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogato, K. Mizuno, H. Ohuchi. *Appl. Catal. B* 2 (1993) 71.
- [79] T. E. Fischer, S. R. Kelemen. *J. Catal.* 53 (1978) 24.
- [80] B. E. Nieuwenhuys. *Adv. Catal.* 44 (2000) 259.
- [81] M. Shelef, R. W. McCabe. *Catal. Today* 62 (2000) 35.
- [82] M. Shelef. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 1.
- [83] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi. *Appl. Catal. B* 45 (1998) 135.
- [84] M. Shelef, K. Otto, N. C. Otto. *Adv. Catal.* 27 (1978) 311.
- [85] J. T. Kummer. *J. Prog. Energy Combust. Sci.* 6 (1980) 177.
- [86] J. T. Kummer. *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4747.
- [87] K. C. Taylor. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457.
- [88] R. M. Heck, R. J. Farrauto. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- [89] K. C. Taylor, J. C. Schlatter. *J. Catal.* 63 (1980) 53.
- [90] B. E. Nieuwenhuys. *Surf. Sci.* 126 (1983) 307.
- [91] A. Winkler, K. D. Rendulic. *Surf. Sci.* 118 (1982) 19.
- [92] K. Christmann. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 88 (1979) 519.
- [93] J. P. Campuzano. *Chem. Phys. Solid State Surf. Sci. Catal.* 95 (1991) 587.
- [94] H. J. Borg, J. F. C. J. M. Reijerse, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10051.
- [95] D. G. Loffler, L. D. Schmidt. *Surf. Sci.* 59 (1976) 195.
- [96] R. D. Gonzalez, D. E. Audette. *J. Catal.* 17 (1970) 117.
- [97] J. L. Bancroft, J. M. Hollas, D. A. Ramsay. *Can. J. Phys.* 40 (1962) 322.
- [98] H. Hirano, T. Yamada, K. I. Tanaka, J. Siera, P. Cobden, B. E. Nieuwenhuys. *Surf. Sci.* 262 (1992) 97.
- [99] V. V. Gorodetskii, M. Y. Smirnov, A. R. Cholach. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 1587.
- [100] D. Y. Zemlyanov, M. Y. Smirnov, V. V. Gorodetskii, J. H. Block. *Surf. Sci.* 329 (1995) 61.
- [101] G. Pirug, H. P. Bonzel. *J. Catal.* 50 (1977) 64.
- [102] A. A. Davydov, A. T. Bell. *J. Catal.* 49 (1977) 345.
- [103] D. V. Pozdnyakov, F. N. Filimonov. *Kinet. Katal.* 13 (1972) 475.
- [104] W.C. Hecker, A. T. Bell. *J. Catal.* 92 (1985) 247.
- [105] P. Granger, J. J. Lecomte, L. Leclercq, G. Leclercq. *Top. Catal.* 16/17 N°1-4 (2001) 349.
- [106] P. Granger, J. J. Lecomte, L. Leclercq, G. Leclercq. *Appl. Catal. A* 208 (2001) 369.
- [107] P. Granger, J. J. Lecomte, C. Dathy, L. Leclercq, G. Leclercq. *J. Catal.* 175 (1998) 194.
- [108] A. A. Chin, A. T. Bell. *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3700.
- [109] T. M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichikawa. *J. Catal.* 162 (1996) 169.
- [110] H. Papp, D. P. Sabde. *Appl. Catal. B* 60 (2005) 65.
- [111] R. Burch, A. A. Shestov, J. A. Sullivan. *J. Catal.* 186 (1999) 353.
- [112] A. A. Shestov, J. A. Sullivan. *J. Catal.* 186 (1999) 362.
- [113] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [114] C. T. Williams, A. A. Tolia, C. G. Takoudis, M. J. Weaver. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4599.
- [115] T. Tanaka, K. Yokota, N. Isomura, H. Doi, M. Sigiura. *Appl. Catal. B* 16 (1998) 199.
- [116] R. Burch, M.D. Coleman. *J. Catal.* 208 (2002) 435.
- [117] B. Frank, G. Emig, A. Renken. *Appl. Catal. B* 19 (1998) 45.
- [118] M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito. *Catal. Lett.* 15 (1992) 297.

Chapitre II: Techniques Expérimentales

Introduction.....	- 45 -
II.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs.....	- 45 -
II.1.1 Pérovskites.....	- 45 -
II.1.1.a Synthèse	- 45 -
II.1.1.b Structure	- 45 -
II.1.1.c Mode de dépôt des métaux nobles	- 46 -
II.1.2 Caractérisations physico-chimiques	- 47 -
II.1.2.a Surface spécifique	- 47 -
II.1.2.b Diffraction des Rayons X.....	- 47 -
II.1.2.c Réduction en programmation de température (TPR)	- 48 -
II.1.2.d Chimisorption d'hydrogène.....	- 48 -
II.1.2.e Spectrométrie Raman	- 48 -
II.2 Mise en œuvre de la réaction en régime permanent	- 49 -
II.2.1 Description du montage.....	- 49 -
II.2.1.a Introduction	- 49 -
II.2.1.b Mélange réactionnel	- 49 -
II.2.1.c Réacteur.....	- 49 -
II.2.1.d Diffusion de chaleur et de matière dans les particules de catalyseur	- 50 -
II.2.2 Analytique du montage.....	- 51 -
II.2.2.a Chromatographie en phase gaz	- 51 -
II.2.2.b Spectrométrie de masse	- 54 -
II.3 Mise en œuvre de la réaction en régime transitoire.....	- 56 -
II.3.1 Montage expérimental	- 56 -
II.3.1.a Plan des flux gazeux.....	- 56 -
II.3.1.b Réacteur utilisé.....	- 57 -
II.3.1.c Déroulement des expériences.....	- 57 -
II.3.2 Méthode d'analyse.....	- 58 -
II.3.2.a Etalonnage.....	- 58 -
II.3.2.b Calcul de la composition du mélange	- 59 -

Introduction

Cette partie est consacrée à la description de nos montages et des expériences que nous avons effectuées.

Les caractéristiques des catalyseurs utilisées sont exposées ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

La mise en œuvre en régime permanent permet de réaliser les réactions en programmation de température ainsi que les études cinétiques.

La mise en œuvre du régime transitoire est effectuée en soumettant le lit catalytique à des paliers successifs de mélange réactionnel (contenant l'oxyde d'azote) et de mélange régénérant (contenant l'hydrogène). Cette succession de paliers permet de limiter le nombre de réactions présentes et d'étudier ainsi plus facilement le mécanisme.

Le suivi des réactions par spectrométrie de masse est développé, celui-ci est relativement compliqué à cause des recouvrements de plusieurs pics de masse correspondant à différents produits.

II.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs

II.1.1 Pérovskites

II.1.1.a Synthèse

Pour la plupart des méthodes de préparation, l'obtention de pérovskites bien cristallisées, sans ségrégation de phases, nécessite une calcination des échantillons à des températures de l'ordre de 1000 °C conduisant à des aires spécifiques relativement faibles ($\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$) [1]. Seules quelques méthodes de préparation se distinguent. L'utilisation de ligands tels que l'acide citrique ou l'éthylène glycol, permet d'obtenir des pérovskites après calcination à 600 °C. Dans ces conditions, les aires spécifiques des solides obtenus peuvent atteindre 20 m^2/g . La méthode de préparation par voie solide-gel a été mise en œuvre pour les préparations des supports LaCoO_3 . Les étapes de la préparation sont résumées ci-dessous.

On ajoute à une solution obtenue à partir de sels de nitrate de lanthane et de cobalt, l'acide citrique en respectant le rapport molaire $(\text{Ac. Citrique})/(\text{n}_{\text{Co}} + \text{n}_{\text{La}}) = 1$

La solution obtenue subit une évaporation sous vide (à 70 °C pendant 2 heures) de façon à obtenir un gel. Ce dernier est mis à l'étuve 12 heures à 80 °C. Le solide obtenu à l'issue du séchage est broyé puis chauffé à 250 °C afin de décomposer les nitrates puis calciné à 600 °C sous flux d'air (3 L.h^{-1}) pendant huit heures.

II.1.1.b Structure

Les pérovskites ont des structures de type ABO_3 . La structure idéale cubique, représentée sur la figure II.1, présente un paramètre de maille de 4 Å contenant une unité ABO_3 . Le cation B, généralement un élément de transition 3d, 4d ou 5d, occupe le centre d'un octaèdre formé par 6 ions O^{2-} . Le cation A possède la coordinence 12. Il est le plus souvent un alcalino-terreux, une terre rare ou un cation de rayon ionique important (Pb^{2+} , Bi^{3+} , etc.).

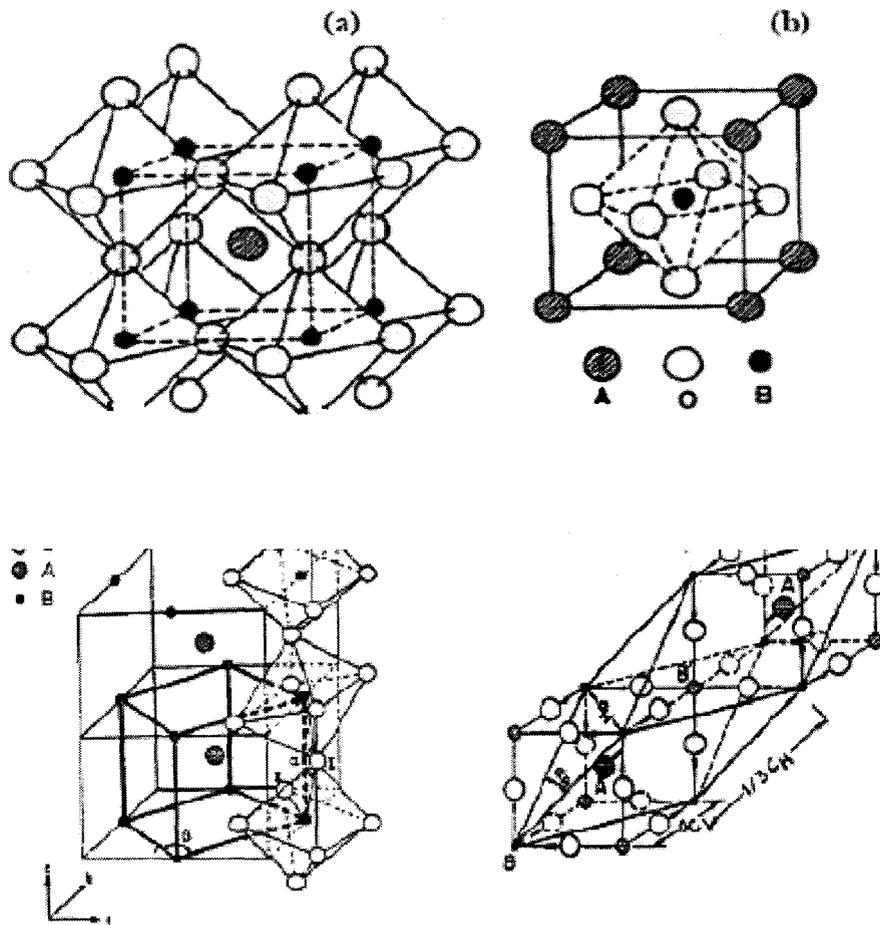


Figure II-1: Structure type des pérovskites ABO_3

En catalyse, l'intérêt des pérovskites est qu'elles peuvent supporter des défauts de structure, ou des stœchiométries en oxygène excédentaires, qui permet une stabilisation des métaux à des degrés d'oxydation normalement instables, entraînant une mobilité plus ou moins importante des espèces oxygène de réseau. Par exemple, Ferri et Forni ont observé un défaut d'oxygène dans les pérovskites contenant Co en position B, ce qui entraîne donc la formation de lacunes anioniques [2].

II.1.1.c Mode de dépôt des métaux nobles

Un gramme de nitrate de palladium dihydraté $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ou un gramme d'acide hexachloroplatinique $PtH_2Cl_6 \cdot xH_2O$ ont été dissout dans 100ml d'eau distillée. On prélève un volume équivalent à 1% de palladium ou de platine déposés par imprégnation en phase aqueuse sur les pérovskites. Après imprégnation, le précurseur est séché à l'évaporateur rotatif puis calciné à 400° .

Avant réaction, les précurseurs calcinés sont réduits sous hydrogène à $450^\circ C$ de façon à stabiliser le palladium sous forme métallique.

II.1.2 Caractérisations physico-chimiques

II.1.2.a Surface spécifique

La surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

Les aires spécifiques des solides sont déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB Junior (Ankersmidt). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) à un point. La mesure de la quantité d'un gaz physisorbé par la surface, en une monocouche d'un catalyseur, permet de calculer son aire spécifique.

L'équation BET utilisée dans son domaine de validité (pour une pression relative comprise entre 0,05 et 0,3) est :

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} X \quad (\text{II.1})$$

X étant la pression relative, V_a , le volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant, V_m , le volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant, et C, la constante d'adsorption du gaz utilisé.

II.1.2.b Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier les différentes phases cristallines d'un échantillon. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractographe HUBER. Les rayons X sont générés par l'action d'électrons (émis par un filament de tungstène et accélérés par une forte différence de potentiel), qui viennent percuter une anticathode de cuivre. Le faisceau de rayons X atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté vérifie la loi de Bragg ($2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$) et est détecté par un compteur à scintillation. A un angle de diffraction de θ correspond un déplacement de 2θ du compteur sur le diffractogramme.

L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons à température ambiante est effectué avec un pas de mesure de $0,04^\circ\text{C}$ et un domaine de 2θ allant de 10°C à 80°C et un temps d'intégration de 4 secondes.

Les diffractogrammes obtenus sont ensuite comparés à ceux de matériaux de référence. Les positions et les intensités des raies observées sont comparées à celles données par des fiches références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Enfin, la taille des cristallites est estimée à partir de l'équation de Sherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\vartheta)} \quad (\text{II.2})$$

avec λ : Longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$ ($\text{Cu K}\alpha$)

ϑ : Angle de Bragg

k : Facteur de correction

β : Largeur du pic à mi-hauteur

II.1.2.c Réduction en programmation de température (TPR)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction, TPR), permet d'étudier la réduction par l'hydrogène des phases oxydes massiques ou supportées par le suivi de l'hydrogène consommé en fonction de la température. Ces études ont été effectuées sur un appareil Micromeritics Autochem II de série 2920. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la TPR et de la température correspondant aux maxima de réduction permet de connaître la stabilité des catalyseurs oxydes sous atmosphère réductrice. Le profil de réduction d'un solide dépend de nombreux paramètres :

- La vitesse de montée en température.
- La concentration du gaz réactif (H_2) dans le gaz diluant (Ar, He ou N_2).
- Le débit total de gaz.
- La masse de l'échantillon.

Toutes les analyses ont donc été effectuées dans les mêmes conditions. Les échantillons (50 mg) sont d'abord dégazés sous argon à 300 °C ($30\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, $D_{Ar}=3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), afin d'éliminer toute trace d'eau, puis refroidis à température ambiante. Le volume d'hydrogène consommé est ensuite évalué au cours d'une montée de température de l'ambiante à 1100 °C sous un mélange constitué de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon. La vitesse de chauffe est de 10 °C/min et le débit de 3 L.h⁻¹. La consommation d'hydrogène est mesurée à l'aide d'un catharomètre. Une référence correspondant à la concentration maximum d'hydrogène est obtenue lorsque le réacteur est mis en by-pass. Le nombre de moles d'hydrogène consommé, lorsqu'une phase est réduite, est ensuite obtenu par intégration de la surface correspondant à la consommation d'hydrogène.

II.1.2.d Chimisorption d'hydrogène

Les études de chimisorption ont été effectuées sur le même appareil que celui utilisé pour les analyses TPR. Les analyses de chimisorption permettent de déterminer le pourcentage de dispersion de la phase métallique par le calcul de la quantité d'hydrogène adsorbé au cours des pulses de H_2 . L'échantillon (100 mg) est réduit à 500 °C sous H_2 pur ($6\text{ °C}/\text{min}$, $D_{H_2}=20\text{ ml}/\text{min}$) durant deux heures, puis dégazé sous hélium à 400 °C pendant deux heures. Les pulses d'hydrogène (5% H_2/Ar) sont injectés à 30 °C sur les catalyseurs au platine et à 100 °C sur ceux au palladium supporté pour éviter la formation d'hydrures [1].

II.1.2.e Spectrométrie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés avec une microsonde Raman Infinity, de type XY (Dilor) dans la zone spectrale 150 à 1200 cm^{-1} . La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532 nm d'un laser vert monochromatique à argon de type Nd-YAG, de puissance 25 mW. La sonde est équipée d'un détecteur CCD (constitué de plusieurs barrettes de 1024 diodes) refroidi à l'azote liquide.

II.2 Mise en œuvre de la réaction en régime permanent

II.2.1 Description du montage

II.2.1.a Introduction

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

II.2.1.b Mélange réactionnel

Les différents gaz utilisés sont fournis par la société *Air Liquide*. Ils sont conditionnés sous haute pression dans des bouteilles de type B50. Le gaz porteur (He) a une pureté de 99,996 % alors que les autres gaz de mélange (5% de O₂, H₂ ou O₂ dans He) ont une précision absolue de 0,099%. La pression en sortie de bouteilles est fixée à 3 bars à l'aide de manomètres détendeurs *Air Liquide*. Les débits de gaz sont ensuite réglés par des débitmètres massiques protégés en amont par un filtre et en aval par un clapet anti-retour, tous deux fournis par la société *Swagelock*.

Les traces d'eau et d'oxygène contenues dans l'hydrogène servant au pré-traitement des catalyseurs sont éliminés par l'intermédiaire d'un piège « oxytrap » de la société *Alltech* (pour l'oxygène) ainsi que par deux pièges de type « gaz-clean » de la société *Chrompack* (pour l'eau et l'oxygène résiduel). La voie hélium possède également un purificateur en eau.

Chacune des lignes de gaz (He, H₂, NO, O₂) est reliée au montage par une vanne trois voies, ce qui permet d'envoyer chaque gaz :

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

Les gaz réactifs sont, en fait, des mélanges car ils sont dilués à 5% dans l'hélium.

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

II.2.1.c Réacteur

Le réacteur utilisé est en pyrex. Un thermocouple de type K plonge à l'intérieur de celui-ci, son point de soudure est ainsi disposé 1 mm au dessus du fritté de porosité 1 (directement à l'intérieur du lit catalytique), ce qui permet de repérer avec une précision satisfaisante la température du catalyseur. Ce dispositif est équipé d'une re-circulation qui permet de recycler les effluents gazeux en tête de réacteur. L'utilisation d'une pompe à re-circulation *Metal Bellows* avec un débit de 30 L/min permet dans ces conditions d'utilisation, de travailler avec un réacteur en régime différentiel (comme le débit en réactifs est de 10 L/h, le taux de recirculation est de 180). La vitesse de réaction est calculée à partir de l'expression suivante :

$$r = \frac{F_{NO}^0 \tau}{m} \text{ (mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) \quad \text{(II.3)}$$

F_{NO}^0 : débit molaire de NO
 m : masse du catalyseur (g)
 τ : taux de conversion de NO

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

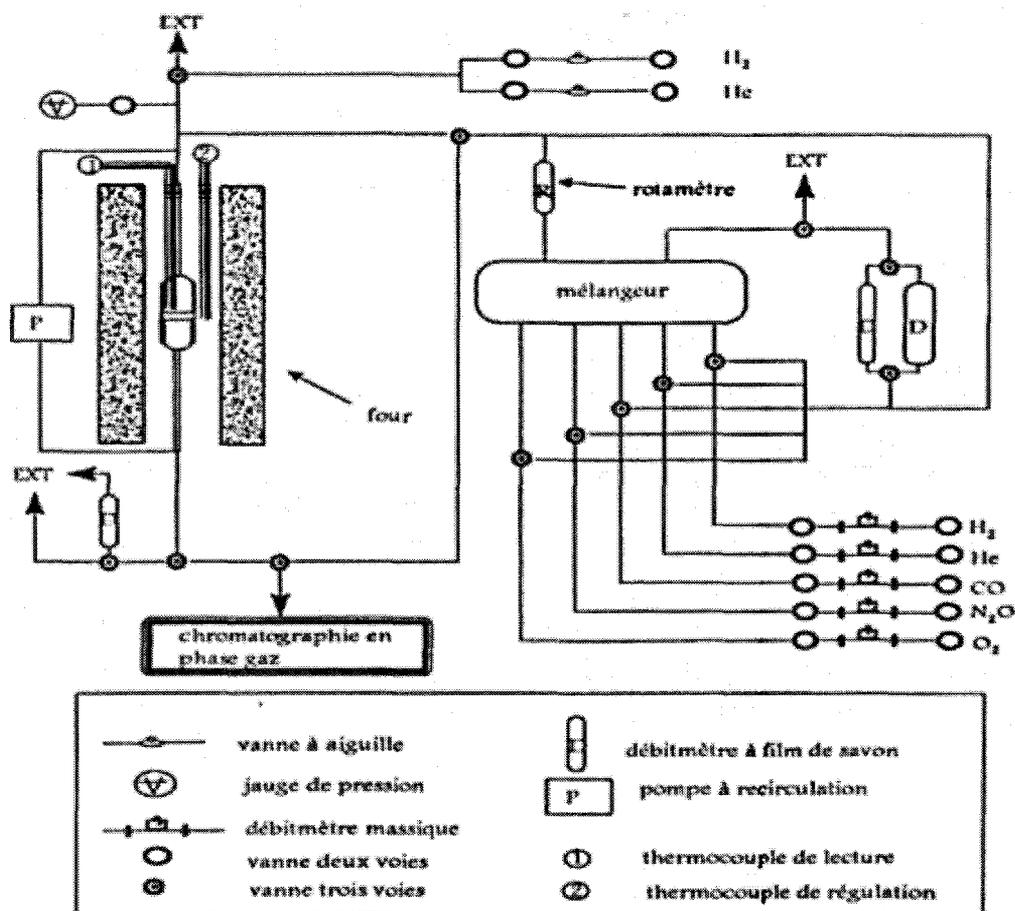


Figure II-2: Montage expérimental pour les études en régime permanent.

II.2.1.d Diffusion de chaleur et de matière dans les particules de catalyseur

Comme le réacteur est équipé d'une pompe de recyclage, on peut le considérer comme opérant sous conditions différentielles, à cause du fort taux de recyclage.

Si la quantité de catalyseur est modifiée, mais que le débit varie lui aussi pour conserver la même vitesse volumique horaire, la conversion n'est pas modifiée par cette variation. Cette observation suggère qu'aucune limitation due aux phénomènes de transport externe ne doit être considérée pour nos conditions opératoires. Les différentes valeurs calculées pour les énergies d'activation nous confirment cette hypothèse.

Concernant les phénomènes de transport internes, le calcul du critère de Thiele ne peut s'effectuer que si la vitesse est connue en surface du grain de catalyseur. Or cette valeur ne peut être mesurée si l'on soupçonne une falsification de la cinétique par la diffusion. Weisz a donc proposé un critère modifié, entièrement fondé sur des grandeurs mesurables [3].

$$\phi^2 \eta = R^2 \frac{r_{\text{obs}} \rho_p}{C D_e} \quad (\text{II.4})$$

Dans cette équation, R représente le rayon de la particule égal à $7,5 \cdot 10^{-5}$ m, r_{obs} la vitesse de réaction par unité de masse égale à environ $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, ρ_p la densité du catalyseur ($\approx 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), C la concentration en réactif ($\approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) et D_e le coefficient de diffusion effective ($\approx 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les valeurs calculées pour le module de Weisz sont donc très faibles ($\approx 8 \cdot 10^{-2}$) et, d'après les corrélations classiques entre $\phi^2 \eta$ et η pour différents ordres de réaction, on peut donc conclure que le facteur d'efficacité est proche de 1 quelque soit l'ordre de réaction. D'après ce premier calcul, les phénomènes de transports internes peuvent être négligés [4].

En ce qui concerne les limitations dues au transfert de chaleur, le nombre de Prater β_1 est proche de $3 \cdot 10^{-4}$, si l'on considère un coefficient de conductivité thermique, λ_c , de $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. A partir du nombre de Prater, on obtient l'écart de température maximal entre le cœur du grain de catalyseur et sa surface qui ne devrait donc pas varier de plus de $0,3^\circ\text{C}$ dans notre cas [5].

A partir de ces deux calculs, nous observons bien le régime chimique lors de nos études cinétiques.

II.2.2 Analytique du montage

II.2.2.a Chromatographie en phase gaz

Pour ce montage, nous disposons d'un chromatographe *Hewlett-Packard* de type « 5890 II » équipé d'un détecteur catharométrique et d'un intégrateur « 3390A ». Une vanne valco à 6 voies, actionnée par un vérin pneumatique, permet d'injecter périodiquement le contenu d'une boucle d'échantillonnage de 5 cm^3 . Cette boucle est balayée en permanence par le mélange issu soit du réacteur (après réaction = outlet), soit du mélangeur (avant réaction = inlet). Ci dessous ont été reportées les conditions d'analyse.

Température du four de la colonne	30°C
Température du détecteur	110°C
Débit du flux vecteur	45 mL/min
Débit du flux d'analyse	68 mL/min

Tableau II-1: Paramètres caractéristiques de la chromatographie en phase gazeuse

(i) Analyse des produits

Pour l'analyse du mélange réactionnel, nous avons utilisé une colonne de type « CTR1 » fabriquée par la société *Alltech*. Cette colonne est basée sur la complémentarité de deux colonnes concentriques de nature différente. La colonne externe d'un diamètre d'un quart de pouce est remplie de tamis moléculaire 5Å , elle permet la séparation de N_2 , O_2 , NO et H_2 mais elle retient N_2O et NH_3 . La colonne interne, d'un diamètre d'un huitième de pouce contient du Porapak Q et permet de séparer N_2O , CO_2 et H_2O . Les autres composés non

retenus sont élués simultanément en tout début d'analyse sous la forme d'un pic composite (air, NO, H₂).

Cependant s'il y a de l'oxygène dans le mélange, NO va se combiner avec O₂. NO₂ formé sera retenu sur le tamis 5Å. Le pic de NO présente alors une forme traînante, provoquant une sous évaluation de ce dernier. Ainsi en présence d'oxygène, le bilan en azote sera incohérent.

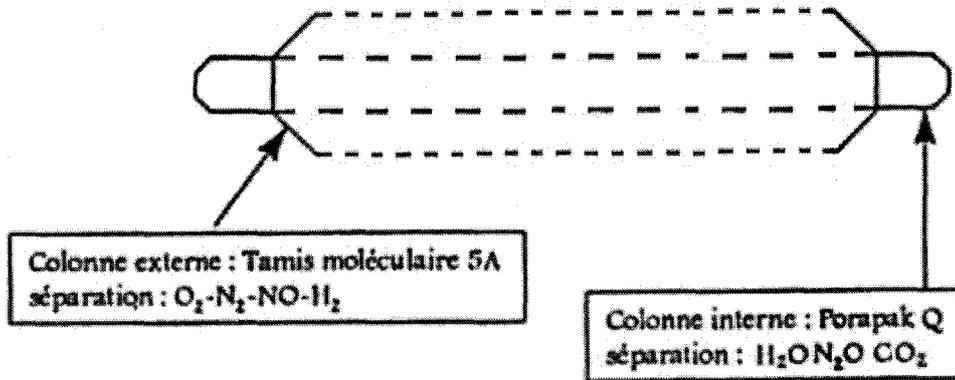


Figure II-3 : Colonne chromatographique CTR1.

(ii) Étalonnage

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

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

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

$$f_{i/CO} = \frac{K_i}{K_{CO}} \quad (II.5)$$

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

$$R_i = R_{CO} \cdot f_{i/CO} = 42 f_{i/CO} \quad (II.6)$$

On trouve ainsi $R_{NO} = 34$

Les valeurs obtenues pour chacun des composés sont reportées dans le tableau suivant :

Composé	NO	N ₂	N ₂ O	O ₂
R _i	34	35,5	42,2	38 ,8

Tableau II-2: Facteurs de réponse molaire pour les principaux composés.

(iii) Coefficient de répartition des gaz entre les deux colonnes

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

$$k = \frac{\text{flux } 5\text{Å}}{\text{flux } Q} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Soit } k = \frac{\text{Somme des surfaces des pics } 5\text{Å}}{\text{Surface du pic composite}} \quad (\text{II.8})$$

Ce système chromatographique peut se révéler insuffisant pour analyser l'ammoniac et l'eau produits au cours de la réaction H₂+NO. C'est pourquoi, on utilise la spectrométrie de masse en complément de l'analyse chromatographique.

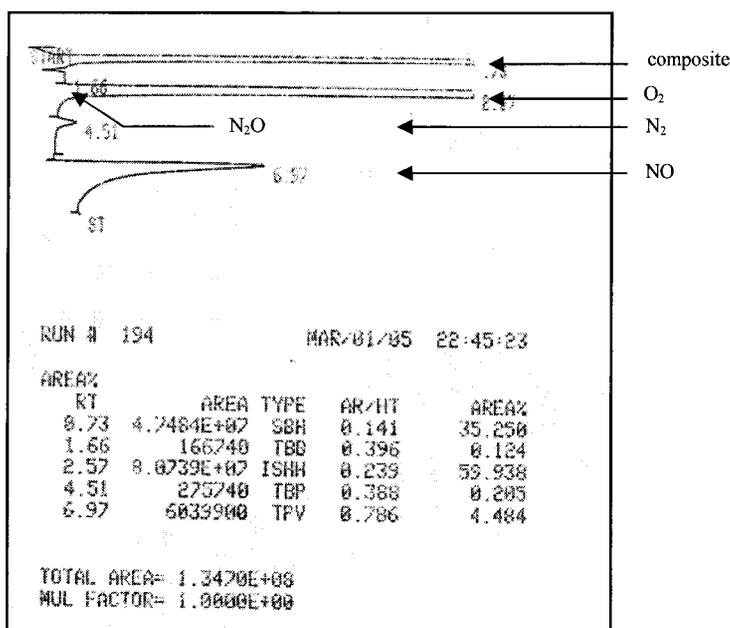


Figure II-4: exemple de chromatogramme

II.2.2.b Spectrométrie de masse

On dispose d'un appareil de type « QMS 200 » de la société *Pfeiffer*. Il s'agit d'un spectromètre de masse quadripolaire permettant l'analyse de la pression partielle de composés gazeux allant jusqu'au rapport masse sur charge (m/e) égal à 200. Ce quadripôle est disposé dans une chambre d'analyse à l'intérieur de laquelle règne une pression de 10^{-7} mbar. Ce vide est obtenu par l'action conjointe d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe rotative à palette. Les gaz à analyser sont introduits dans la chambre par un système d'admission. Les résultats obtenus sont ensuite transmis à un ordinateur par une interface de type RS232C. Le logiciel « Quadstar » de *Pfeiffer* permet la saisie et le traitement des données expérimentales.

Les valeurs m/e et les abondances relatives des principaux ions fragments caractéristiques des différentes molécules sont reportées dans le tableau suivant.

m/e	NO	N ₂ O	NO ₂	N ₂	NH ₃	H ₂	H ₂ O	O ₂	He	Ar
2						100				
4									100	
14	4,5	10,2	9,5	6,8	2					
15	2,4				7,5					
16		5,2	22,4		80,2		2			
17					100		38,9	9,33		
18							100			
20										15
28		10,6		100						
30	100	31,3	100							
32								100		
40										100
44		100								
46			37,1							

Tableau II-3: Abondance relative des principaux ions fragments de différentes molécules.

L'intensité totale I_a du signal d'une molécule α est égale à la somme des intensités i_{α} des signaux de chacun de ses fragments ioniques, avec n la somme des fragments ioniques de ce gaz:

$$I_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\beta=n} i_{\alpha,\beta} \quad (II.9)$$

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

$$I_{\alpha} = \left(\sum_{\beta=1}^{\beta=n} \frac{i_{\alpha,\beta}}{i_{\alpha,M}} \right) i_{\alpha,M} \quad (II.10)$$

L'énergie des électrons émis par la cathode est constante, par conséquent, la fragmentation d'un composé est reproductible. On peut donc poser $K_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \frac{i_{\alpha,\beta}}{i_{\alpha,M}}$. K_{α} représente la somme des intensités relatives des ions fragments détectés au cours de l'analyse

d'un composé α . I_α peut donc être calculé directement à partir de l'intensité du pic majoritaire $i_{\alpha,M}$ suivant la relation :

$$I_\alpha = K_\alpha i_{\alpha,M} \quad (\text{II.11})$$

Un étalonnage du système de détection est nécessaire pour établir une relation de proportionnalité entre l'intensité totale I_α du courant ionique pour le composé α et sa pression partielle P_α dans la chambre d'analyse :

$$I_\alpha = C_\alpha P_\alpha \quad (\text{II.12})$$

L'intensité du signal délivré par le spectromètre de masse peut être perturbée par la variation de la pression totale régnant dans la chambre d'analyse au cours d'expérience. Il importe donc d'étalonner le spectromètre par rapport à un composé gazeux de référence : l'Argon. Aucune interférence n'intervient entre ces ions et ceux présents au cours de l'analyse des réactifs ou produits de réactions étudiés. La relation suivante doit être considérée, avec P_α la pression partielle du composé α et P_{Ar} , celle de l'Argon:

$$\frac{P_\alpha}{P_{Ar}} = \frac{C_{Ar}}{C_\alpha} \frac{I_\alpha}{I_{Ar}} \quad (\text{II.13})$$

Grâce au système d'introduction à deux étages, le rapport des pressions $\frac{P_\alpha}{P_{Ar}}$ dans la chambre d'analyse est identique au rapport des concentrations de ces produits en sorties de réacteur. $\frac{C_{Ar}}{C_\alpha}$ représente le facteur de calibration relatif à l'argon du composé α . Les valeurs déterminées à partir de la construction des graphes $\frac{P_\alpha}{P_{Ar}} = f\left(\frac{I_\alpha}{I_{Ar}}\right)$ sont reportées dans le tableau suivant :

	NO	N ₂ O	N ₂	NO ₂	NH ₃	O ₂	Ar
k_α	1,08	1,57	1,07	1,69	1,88	1,09	1,15
C_{Ar}/C_α	1,3	1,53	1,25	1,4	2	1,65	1

Tableau II-4:Coefficients d'étalonnage des principales molécules en spectrométrie de masse.

Dans ces conditions, pour un composé a donné, sa concentration est proportionnelle à $\frac{C_{Ar}}{C_\alpha} \times K_\alpha \times i_\alpha$. Avant chaque manipulation il faut réaliser un enregistrement des courants ioniques résiduels des pour fixer l'intensité à concentration nulle. Ainsi les différentes concentrations sont calculées de la façon suivante :

$$[\text{NO}]_t = \left(i_{30,t} - \left(i_{46,t} \times \frac{100}{37} \right) - \left(i_{44,t} \times \frac{31}{100} \right) \right) \times 1,08 \times 1,3 \quad (\text{II.14})$$

$$[\text{N}_2\text{O}]_t = i_{44,t} \times 1,57 \times 1,53 \quad (\text{II.15})$$

$$[N_2]_t = \left(i_{28,t} - \left(i_{44,t} \times \frac{10,6}{100} \right) \right) \times 1,07 \times 1,25 \quad (II.16)$$

Il existe donc plusieurs façons de calculer le taux de conversion de NO :

$$\tau_{NO} = \frac{[NO]_0 - [NO]_t}{[NO]_0} \quad (II.17)$$

$$\tau_{NO} = \frac{2[N_2]_t + 2[N_2O]_t + [NH_3]_t}{[NO]_0} \quad (II.18)$$

$$\tau_{NO} = \frac{2[N_2]_t + 2[N_2O]_t + [NH_3]_t}{2[N_2]_t + 2[N_2O]_t + [NH_3]_t + [NO]_t} \quad (II.19)$$

Pour le calcul du taux de conversion de NO en N₂, deux équations sont utilisables :

$$\tau_{NO \rightarrow N_2} = \frac{2[N_2]_t}{[NO]_0} \quad (II.20)$$

$$\tau_{NO \rightarrow N_2} = \frac{2[N_2]_t}{2[N_2]_t + 2[N_2O]_t + [NH_3]_t + [NO]_t} \quad (II.21)$$

II.3 Mise en œuvre de la réaction en régime transitoire

La mise en œuvre du régime transitoire est effectuée ici en soumettant le lit catalytique à des paliers successifs de mélange réactionnel (contenant NO et l'hélium) et de mélange régénérant (contenant l'hydrogène et l'hélium). Cette succession de paliers permet d'étudier le comportement du catalyseur lorsqu'il est soumis à des changements rapides et ainsi étudier plus facilement le mécanisme.

II.3.1 Montage expérimental

Un montage existant a été adapté à l'étude de la réaction SCR. Son principe consiste à exposer un lit fixe de catalyseur à un flux de réactifs au débit constant et une composition variable – pulses ou paliers de concentration. L'analyse des produits se fait par spectrométrie de masse ce qui permet de suivre les variations avec une fréquence de l'ordre de 1 s⁻¹ [6].

Pour nos applications, il permet de simuler le comportement chimique d'un catalyseur de pot catalytique passant d'un milieu riche à un milieu pauvre. Autrement dit, il permet de soumettre le catalyseur placé dans un réacteur à lit fixe, à une succession de paliers de mélanges réactionnels de composition choisie.

II.3.1.a Plan des flux gazeux

Le montage est schématisé par la figure (II-5).

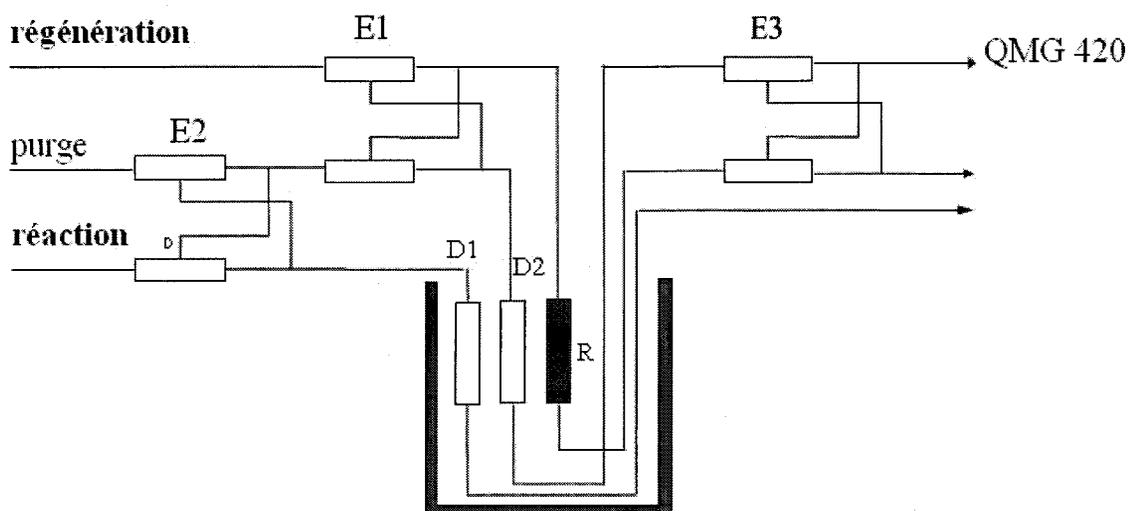


Figure II-5: Schéma du montage expérimental utilisé pour les études en régime transitoire.

Trois mélanges gazeux sont préparés : le mélange réactionnel (NO, Hélium et éventuellement oxygène), le mélange régénérant (Hydrogène et Hélium) et la purge (Hélium). Deux paires de vannes électromagnétiques 3 voies (vannes E1 et E2 de la figure II-5) permettent à tout moment de choisir lequel de ces trois flux va traverser le réacteur. Les deux flux restant passent à travers deux circuits secondaires engendrant la même perte de charge que le circuit principal (« ballasts »), de façon à éviter des perturbations au moment de l'échange des flux. Lorsque les vannes sont au repos le catalyseur est sous flux réactionnel.

Le réacteur est placé dans un four dont la température est régulée.

Le flux gazeux sortant du réacteur peut être analysé au moyen d'un spectromètre de masse quadripolaire « QMS 200 » de la société *Pfeiffer* (cf paragraphe II.2.b). Le troisième jeu de vanne électromagnétique (vanne E3 de la figure 2-1) permet de choisir le mélange à analyser, pour éviter les interactions éventuelles entre les composants à l'intérieur du spectromètre.

II.3.1.b Réacteur utilisé

Le réacteur est un tube en inox de ¼ de pouce. Son diamètre interne est de 1/8 de pouce (3,175 mm). Il est soudé en sortie à un tube en inox de 1/8 de pouce (taille des tubes sur le reste du montage). Une charge contient environ 100 mg de catalyseur, mélangé avec 400 mg d'inerte (SiC ou α -Al₂O₃), ce qui représente une hauteur d'environ 5 cm.

La température est mesurée au moyen d'un thermocouple placé contre la paroi extérieure du tube, à la hauteur du lit catalytique.

II.3.1.c Déroulement des expériences

Le catalyseur réduit et ramené à la température voulue est soumis à une séquence choisie des mélanges ; en fonction de la réaction étudiée, on distingue 3 types d'expériences :

(i) Palier de réaction

Le catalyseur est soumis à la séquence suivante : mélange réactionnel, hélium, mélange régénérant, hélium. Cette séquence est appliquée plusieurs fois, en général 3 ou 4 cycles. Le circuit des différents gaz est optimisé pour que le palier réactionnel ne soit pas perturbé.

Les conditions les plus couramment utilisées sont les suivantes :

Mélange réactionnel : 1% NO dans l'hélium
Mélange régénérant : 1% H₂ dans l'hélium
Durée des paliers : 30 s

La température étudiée varie au cours des expériences, entre 70 °C et 150 °C. La teneur en NO varie de 0,5% à 1,5%.

(ii) Palier de régénération

Le principe est le même que précédemment, mais la mesure diffère. Le catalyseur est soumis à la séquence suivante : mélange régénérant, hélium, mélange réactionnel, hélium. Cette séquence est appliquée plusieurs fois, en général 3 ou 4 cycles. Le circuit des différents gaz est optimisé pour que le palier régénérant ne soit pas perturbé.

(iii) Etude de la réaction de NO + H₂

Pour cette analyse le mélange réactionnel contient à la fois NO et H₂. Le mélange régénérant reste inchangé. La séquence appliquée plusieurs fois est la suivante : mélange régénérant, mélange réactionnel.

Les compositions couramment utilisées sont les suivantes :

Mélange réactionnel : 1% NO, 2% H₂ dans l'hélium
Mélange régénérant : 2% H₂ dans l'hélium

II.3.2 Méthode d'analyse

II.3.2.a Etalonnage

La précision des mesures étant nécessaire, avant toute campagne de test, un étalonnage du spectromètre de masse est réalisé pour NO, H₂, N₂O, N₂ et O₂. Les premières études ont montré que NH₃ n'était pas un produit de réaction, et que l'eau n'apparaissait qu'après des paliers de réaction longs.

Les intensités résiduelles de chaque pic de masse sont mesurées avant chaque expérience pour permettre la définition de la ligne de base.

L'étalonnage est généralement réalisé avec 4 concentrations différentes.

II.3.2.b Calcul de la composition du mélange

Pour chaque cycle de mesure, soit toutes les secondes, les pressions partielles des produits sont calculées ainsi [7]:

$$\begin{aligned}
 P_{H_2} &= c_{H_2} i_2 \\
 P_{O_2} &= c_{O_2} i_{32} \\
 P_{N_2} &= c_{N_2} i_{28} \\
 P_{N_2O} &= c_{N_2O} i_{44} \\
 P_{NO} &= c_{NO} (i_{30} - c'_{N_2O} i_{44})
 \end{aligned}
 \tag{II.22}$$

avec :

$i_2, i_{32}, i_{28}, i_{44}$ et i_{30} : les intensités mesurées du pic de masse correspondant (moins les intensités résiduelles).

$c_{H_2}, c_{O_2}, c_{N_2}, c_{N_2O}, c_{NO}$: les facteurs de réponse du produit considéré.

c'_{N_2O} : la contribution du N_2O au pic de masse 30.

Références Bibliographiques

- [1] M. Engelmann-Pirez. Thèse de doctorat, USTL (2004).
- [2] D. Ferri, L. Forni. Appl. Catal. B 16 (1998) 119.
- [3] J. Villermaux. Génie de la réaction chimique (2nde édition), Lavoisier, Paris (1993) 297.
- [4] P. Trambouze, H. Van Landeghem, J. P. Wauquier. Les réacteurs chimiques, Conception, Calcul, Mise en Œuvre, Technip, Paris (1984).
- [5] J. F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. P.Franck, Y. Yacquin, B. Juquin, C. Marsilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem. Catalyse de Contact, Technip, Paris (1978) 53.
- [6] E. Muller. Thèse de Doctorat, Erlangen (Allemagne).
- [7] F. Genser. Thèse de Doctorat, Université de Compiègne.

Partie A :
Analyse Micro-Cinétique de la Réduction
de NO par H₂

Le rôle de l'analyse microcinétique est de consolider les données expérimentales disponibles, les principes théoriques ainsi que les corrélations pertinentes relatives au mécanisme catalytique.

Le point de départ de l'analyse microcinétique réside dans la formulation des étapes élémentaires de la réaction chimique, qui représentent l'essentiel de la chimie de surface impliquée dans l'acte catalytique. De telles descriptions cinétiques ont été documentées pour de nombreuses réactions catalytiques à différents niveaux de détails. L'analyse microcinétique doit être considérée comme un outil de travail qui doit être continuellement révisé au fur et à mesure que les données expérimentales sont disponibles.

L'analyse microcinétique n'utilise pas d'hypothèses à propos d'une réaction limitante ou d'espèces de surface adsorbées en grande proportion. Les estimations des vitesses des étapes élémentaires, ainsi que des taux de recouvrement, sont une conséquence de l'analyse microcinétique. La confrontation des vitesses calculées avec les valeurs expérimentales représente le test déterminant la réalité chimique de l'analyse microcinétique.

Selon J. A. Dumesic, l'utilisation de la microcinétique doit aller au-delà des simulations des études cinétiques en régime transitoire, comme par exemple la description des réactions en programmation de température et les études avec traceurs isotopiques. De plus les prédictions de l'analyse microcinétique concernant les intermédiaires de réactions doivent être cohérentes avec les analyses spectroscopiques disponibles. Une autre caractéristique de l'analyse microcinétique est l'utilisation de paramètres physiques et chimiques qui peuvent être mesurés indépendamment ou qui peuvent être estimés par des théories. Parmi ces paramètres, il y a les coefficients de collage, les chaleurs d'adsorption, les facteurs préexponentiels, les énergies d'activation de réactions de surface et les géométries d'adsorption.

Des corrélations peuvent être utilisées pour relier les paramètres cinétiques fondamentaux à la nature des composants catalytiques. Ces corrélations incluent le modèle BOC-MP, ou UBI-QEP, pour les interactions entre deux centres et le calcul des énergies d'activation des actes catalytiques.

D'autres sources de paramètres cinétiques peuvent être envisagées, comme la mécanique quantique (méthode ab-initio, ou DFT) pour la détermination des énergies d'activation, ainsi que la théorie de l'état de transition (TST), résumée par A. B. Mhadeshwar, pour déterminer les facteurs préexponentiels.

J. A. Dumesic. « The Microkinetics of heterogeneous catalysis », American Chemical Society (1993)

A. B. Mhadeshwar, H. Wang, D. G. Vlachos. J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12721

Chapitre III: Etude de la Réaction NO+H₂ par UBI-QEP

Introduction.....	- 65 -
III.1 Hypothèses du modèle BOC-MP	- 66 -
III.1.1 Calcul des chaleurs d'adsorption.....	- 68 -
III.1.1.a Chaleurs d'adsorption d'atomes.....	- 68 -
III.1.2 Energie d'activation pour une réaction de dissociation	- 69 -
III.2 Application du modèle à la réaction NO+H ₂ sur métaux nobles	- 70 -
III.2.1 Données de base du modèle	- 70 -
III.2.2 Calcul des énergies d'adsorption.....	- 71 -
III.2.2.a Atomes	- 71 -
III.2.2.b Molécules adsorbées	- 71 -
III.2.2.c Cas particulier de N ₂ O.....	- 72 -
III.2.3 Calcul d'énergies d'activation.....	- 73 -
III.2.3.a Réactions de dissociation et de recombinaison	- 73 -
III.2.3.b Réactions de disproportionations, A _s +BC _{g,s} → AB _s + C _s	- 75 -
III.2.4 Récapitulatif	- 77 -
III.2.5 Influence du taux de recouvrement	- 79 -
Conclusion.....	- 81 -

Introduction à la méthode UBI-QEP (BOC-MP)

En introduction de l'étude expérimentale de la cinétique de la réduction de NO par H₂, en présence et en absence d'oxygène, nous allons détailler un modèle théorique développé par E. Shustorovich et H. Sellers [1] appelée d'abord Bond Order Conservation – Morse potential (BOC-MP) et, dans les travaux ultérieurs, Unity Bond Index – Quadratic potentiel (UBI-QEP) qui permet d'obtenir des estimations des paramètres thermochimiques (enthalpies d'adsorption) et cinétiques (énergies d'activation) des étapes des réactions catalysées par des solides, surtout métaux. La précision de ces estimations a été souvent étudiée et trouvée satisfaisante. Un grand avantage est ici une relative simplicité des calculs, qui peuvent être automatisés.

Aujourd'hui ces paramètres peuvent être accessibles par le calcul théorique grâce à l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Toutefois dans le cas particulier du calcul d'énergies d'activation, la précision obtenue sur les valeurs peut être discutable. Un des avantages de la méthode dite « Bond Order Conservation – Morse Potential » est la précision obtenue sur les valeurs de ces grandeurs énergétiques à partir d'un modèle analytique fondé sur un formalisme mathématique rigoureux. Cette approche développée par Shustorovich a été appliquée à plusieurs réactions catalysées sur des métaux, en particulier à la synthèse de Fischer-Tropsch, la synthèse du méthanol à partir de CH₄ ou de gaz de synthèse, la synthèse d'ammoniac, l'hydrogénolyse, les réactions de SO_x avec les surfaces métalliques et les réactions de NO (décomposition ou réduction) [1-3].

De bonnes corrélations ont pu ainsi être établies avec les résultats expérimentaux. Cette méthode est applicable pour calculer les chaleurs d'adsorption de molécules diatomiques et polyatomiques dans des modes de coordination différents. A partir des profils énergétiques, il est donc possible de discuter la nature des étapes élémentaires et celle des espèces réactives. Le potentiel de cette méthode est bien illustré par les travaux de Zeigarnik consacrés à l'adsorption et la réaction de N₂O sur des surfaces modèles [4] et sur l'hydrogénolyse des hydrocarbures [5]. Concernant N₂O, l'énergétique de l'adsorption et les énergies d'activation des différentes réactions ont été discutées et comparées avec des valeurs expérimentales. Sur la base de ces considérations, les informations extraites à partir de ce modèle peuvent permettre de confirmer les modèles cinétiques proposés à partir d'études expérimentales. Malgré quelques incertitudes concernant la géométrie, les valeurs calculées des enthalpies d'adsorption et des énergies d'activation sont proches à 1-3 kcal.mol⁻¹ pour ces grandeurs énergétiques. Ce dernier point est particulièrement intéressant si on considère qu'une variation de quelques kilocalories sur l'énergie d'activation peut engendrer une erreur sur les vitesses de réaction de plusieurs ordres de grandeur.

Par conséquent les valeurs obtenues pour les grandeurs énergétiques telles que les énergies d'activation (E) et les enthalpies d'adsorption (ΔH_a) peuvent servir à la modélisation des courbes de conversion et de formation des produits de réaction à partir d'étude en régime transitoire (cf. chapitre VI).

Toutefois nous devons analyser les valeurs d'une manière critique. Seules des surfaces modèles sont considérées. Même si de nombreuses corrélations entre des études de science de surface et dans les conditions réelles tentent à montrer que les mécanismes demeurent indépendamment des changements de gamme de pression. Cet aspect devra être considéré sur l'estimation des valeurs de ΔH car celles-ci peuvent varier sensiblement avec le taux de recouvrement : l'intervention d'interactions répulsives entre molécules adsorbées peut considérablement affaiblir la liaison d'adsorption sur les sites métalliques. Par ailleurs, les catalyseurs supportés sont polycristallins et l'intervention du support est un facteur supplémentaire à considérer qui peut affecter aussi bien la chaleur d'adsorption des réactifs

sur les métaux nobles que la nature des étapes élémentaires impliquées dans les réactions de transformation de NO en N₂.

Nous nous intéresserons plus particulièrement au platine et au palladium qui sont les éléments constitutifs des phases actives de nos catalyseurs supportés.

III.1 Hypothèses du modèle BOC-MP

On considère la chimisorption d'une espèce X, un atome A ou une molécule diatomique AB, sur une surface d'un métal de transition M. Comme les atomes du métal M possèdent une coordination élevée, les forces d'interaction M-M et M-A sont quasi sphériques et l'énergie totale E dépend principalement de la distance entre ces 2 entités r .

Pour exprimer ces interactions quasi sphériques, on peut utiliser le modèle proposé par Morse en 1929 [6] :

$$x = e^{-\left(\frac{r-r_0}{a}\right)} \quad (III.1)$$

$$E(x) = -Q(x) = -Q_0(2x - x^2) \quad (III.2)$$

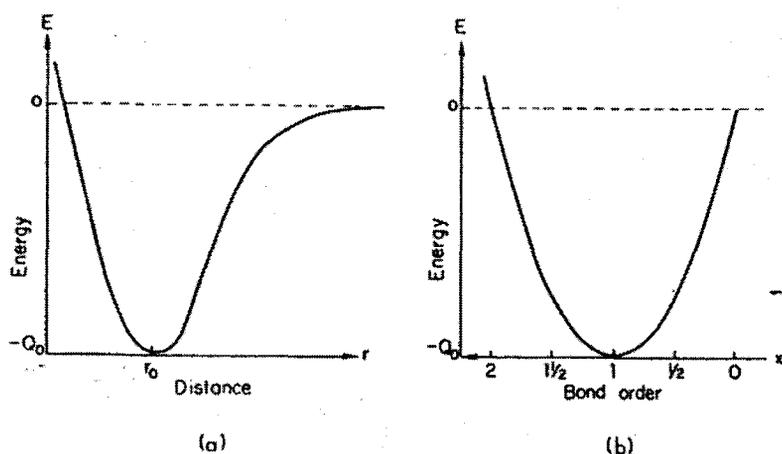


Figure III-1: Représentation graphique du potentiel de Morse. (a) $E=f(r)$. (b) $E=f(x)$.

Cette relation, qui est une fonction exponentielle de la distance M-A, r , et de deux paramètres a et r_0 , a pour but de produire une courbe $E(r)$ présentant un minimum de l'énergie totale E , le modèle doit donc contenir des forces à la fois attractives et répulsives. Pour des interactions à deux centres, l'expression du potentiel de Morse la plus simple, fait intervenir uniquement des termes linéaires et quadratiques en x .

Q_0 représente l'énergie de liaison M-A à l'équilibre. L'énergie totale $E(x)$ est minimum à la distance d'équilibre r_0 , lorsque x tend vers 1. $E(x)$ tend vers 0 lorsque x tend vers 0, ou r vers l'infini.

Pour décrire $Q(n)$, l'interaction entre n atomes métalliques et un atome A, (M_n-A), il s'agit d'additionner toutes les contributions des liaisons M-A vers Q et x respectivement :

$$Q(n) = \sum_{i=1}^n Q_i \quad (\text{III.3})$$

$$x(n) = \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{III.4})$$

Dans le modèle BOC-MP, on considère Q_0 , r_0 et a pour la liaison isolée M-A et pour chaque contribution additive M-A dans M_n -A, ainsi ces contributions changeraient uniquement selon leurs x_i .

Expérimentalement on observe que $Q(n)$ augmente moins que linéairement avec n , ce qui impose des contraintes sur les valeurs autorisées de x_i . C'est-à-dire :

$$Q_0 < Q(n) < nQ_0 \quad \text{pour } n > 1 \quad (\text{III.5})$$

Pour obtenir des valeurs de x_i inférieures à 1, il faut supposer x indépendant de n , x doit donc être conservé et normalisé à l'unité.

$$x = \sum_{i=1}^n x_i = x_0 = 1 \quad \text{pour } n \geq 1 \quad (\text{III.6})$$

Enfin, il faut choisir les valeurs de n dans M_n -A. Le plus simple est de limiter n aux atomes voisins du métal les plus proches. Par exemple, sur la face (100) d'un cristal cubique face centré, la valeur de n maximum est égale à 4, dans le cas de sites pontés et 1 pour les sites linéaires.

En résumé les hypothèses du modèle sont résumées dans [1]:

- Le potentiel de l'interaction entre deux centres est sphérique, dans ce sens qu'il dépend uniquement de la distance entre ces mêmes centres.
- Le potentiel de l'interaction entre deux centres possède un seul minimum et s'approche de façon monotone de zéro quand la distance augmente.
- Le potentiel de l'interaction entre deux centres s'exprime par une fonction polynomiale d'une variable appelée « bond index ».
- Le potentiel d'interaction entre plusieurs centres s'obtient par addition des interactions entre les atomes voisins avec, comme contrainte, $\sum_{i=1}^n x_i = 1$.

III.1.1 Calcul des chaleurs d'adsorption

III.1.1.a Chaleurs d'adsorption d'atomes

Considérant un atome adsorbé sur un site à n atomes de métal, M_n -A:

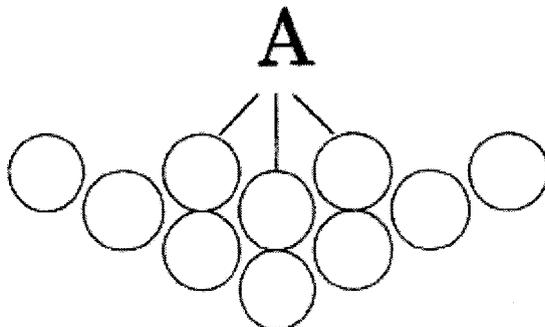


Figure III-2: Atome A adsorbé dans un site de surface à trois interactions (les atomes du métal sont représentés par des cercles) [7].

La configuration d'adsorption la plus stable dépend de la face cristallographique. En général, n peut prendre les valeurs 3, 4 ou 5 selon la nature du plan exposé, en particulier $n=3$ sur cfc(111) [7]. Toutefois les reconstructions de surface peuvent modifier la valeur de n .

$$Q_A = Q_{0A} \left(2 - \frac{1}{n}\right)$$

avec Q_{0A} l'énergie de liaison M-A.

Cette relation peut être facilement vérifiée à partir de l'équation (III.2) appliquée aux n atomes métalliques:

$$E = Q_{0A} \sum_i (x_i^2 - 2x_i)$$

Avec la contrainte $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ et en supposant que tous les atomes exercent la même influence, on arrive à :

$$x_i = \frac{1}{n}$$

enfin, en remplaçant, on arrive à :

$$Q_A = -E = Q_{0A} \left(2 - \frac{1}{n}\right)$$

Shustorovich et Coll. donnent une autre méthode de calcul par optimisation dans [1].

Les autres formules pour le calcul des chaleurs d'adsorption sont développées dans l'annexe A

III.1.2 Energie d'activation pour une réaction de dissociation

Considérons l'énergie d'activation $E_{AB_g}^*$ pour la dissociation $AB_g \rightarrow A_s + B_s$ quand AB, en phase gazeuse, approche la surface. Traditionnellement le maximum de potentiel de Lennard-Jones, $\Delta E_{AB_g}^{*LJ}$, correspond à l'intersection de la courbe due à la molécule AB et de celle représentant l'énergie des atomes A+B, comme le montre la figure suivante :

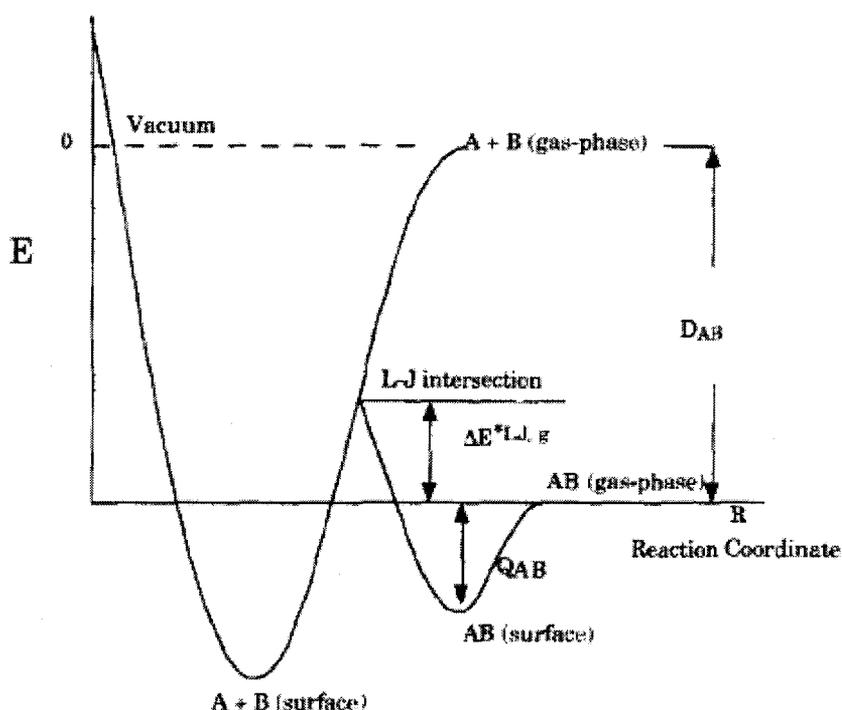


Figure III-3: Chimisorption et dissociation d'une molécule diatomique AB, le diagramme de potentiel de Lennard-Jones (E) est représenté en fonction de la coordonnée de réaction, R, la distance entre AB et la surface [7].

Dans la réalité, ces profils d'énergie sont multidimensionnels et $\Delta E_{AB_g}^{*LJ}$ surestime la valeur recherchée. Toutefois la dissociation de AB doit avoir lieu lorsque AB se situe entre l'état chimisorbé et l'état dissocié de Lennard-Jones. L'interpolation la plus simple est de considérer que la dissociation a lieu au milieu de cet intervalle. Les équations découlant de cette hypothèse sont résumées dans l'annexe A, ainsi que les énergies d'activation pour les réactions de recombinaison et de disproportionation.

III.2 Application du modèle à la réaction NO+H₂ sur métaux nobles

Dans une de leurs premières publications, Shustorovich et Bell ont reporté leurs calculs des chaleurs d'adsorption et des énergies d'activation pour les réactions entre NO et H₂ sur Pt, Rh, Ru et Re [8]. Jusqu'aux dernières années, il n'y avait pas de données comparables pour le palladium. Les nouvelles données expérimentales et les approches modifiées ont changé certains paramètres du modèle [1] et des méthodes de calcul [9]. Nous avons donc vérifié les calculs sur Pt et effectué ceux pour Pd. Nous avons complété l'étude en envisageant des étapes supplémentaires pour la réaction considérée. Nous avons envisagé, pour ces calculs, une surface cubique face centrée. Les enthalpies d'adsorption à taux de recouvrement nul sont reportés dans le tableau III-1 pour les plans Pt(111) et Pd(111). Dans le cas des molécules ou radicaux diatomiques (AB) susceptibles de se former en phase adsorbée, les énergies de liaison D_{AB} sont reportés dans le tableau III-2.

III.2.1 Données de base du modèle

Comme indiqué précédemment, les données de départ comprennent les énergies de liaison, Q_{0A} , et les énergies de dissociation en phase gazeuse, D_{AB} .

- Les valeurs de Q_{0A} pour différents atomes, en kJ/mol, ont été calculées à partir de [1].

kJ/mol	H	O	N
Pt	153,1	213,2	290,9
Pd	155,5	218,6	326

Tableau III-1: Q_{0A} pour différents atomes, sur Pt(111) et Pd(111) [1].

- Les énergies de liaison pour différentes molécules diatomiques, en kJ/mol [1].

kJ/mol	D_{AB}
H ₂	434,7
NO	631,2
N ₂	944,7
O ₂	497,4
NH	338,6
OH	426,4

Tableau III-2: Énergie de liaison pour les molécules diatomiques envisagées [1].

- Les énergies de liaison pour différentes molécules poly atomiques, en kJ/mol.

kJ/mol	D _{AB}
NH ₂	706,4
NH ₃	1166,2
H ₂ O	919,6
N ₂ O	1111,9

Tableau III-3: Energie de liaison pour les molécules poly atomiques envisagées [1, 9]

III.2.2 Calcul des énergies d'adsorption

III.2.2.a Atomes

La première partie du calcul permet de calculer des énergies d'adsorption, d'abord pour les atomes adsorbés :

$$Q_A = Q_{0A} \left(2 - \frac{1}{n}\right) \quad (III.7)$$

Q _A (kJ/mol)	H	O	N
Pt	255	355.3	484.9
Pd	259.2	364.7	543.4

 Tableau III-4: Q_A pour différents atomes, sur Pt et Pd, cfc(111) (n=3) [7].

III.2.2.b Molécules adsorbées

La seconde partie du calcul permet d'atteindre les énergies d'adsorption pour les molécules ou les radicaux. Les équations nécessaires pour ce calcul sont développées en annexe A.

Le mode de coordination de NO peut dépendre du taux de recouvrement [7]. Nieuwenhuys [10] reporte des valeurs proches de 130 kJ.mol⁻¹ pour la chaleur d'adsorption de NO sur les métaux appartenant au groupe VIII. Généralement, NO s'adsorbe en orientation normale par l'atome N [11, 12].

Système	Coordination	Paramètres du modèle			Q _{AB} (kJ/mol)	
		Q _{0A}	Q _{0B}	D _{AB}	Calculé	Expérimental
NO / Pt(111)	Normale, n=2	290.9	213.2	631.2	109	113 [13]
NO / Pd(111)	Normale, n=2	326.0	218.6	631.2	134	130 [13]
O ₂ / Pt(111)	Parallèle, n=2	213.2	213.2	497.4	44	38 [13]
O ₂ / Pd(111)	Parallèle, n=2	218.6	218.6	497.4	46	
N ₂ / Pt(111)	Parallèle, n=2	290.9	290.9	944.7	45	38 [13]
N ₂ / Pd(111)	Parallèle, n=2	326.0	326.0	944.7	56	
H ₂ / Pt(111)	Parallèle, n=2	153.1	153.1	434.7	21 [14]	
H ₂ / Pd(111)	Parallèle, n=2	155.5	155.5	434.7	29 [14]	

Tableau III-5: Chaleur d'adsorption pour les molécules diatomiques

Comme on le voit, les valeurs sont en bon accord avec les données expérimentales de la littérature. Pour H₂, calculé par l'équation (A.7), ces valeurs ne peuvent pas être comparées avec des valeurs expérimentales [8, 15].

La précision pour les molécules polyatomiques a été un peu moins bonne:

Système	Coordination	Paramètres du modèle		Q _{AB} (kJ/mol)	
		Q _{0A}	D _{AB}	Calculé	Expérimental
NH ₃ / Pt(111)	Normale, n=1	290.9	1166.2	58	50 [16]
NH ₃ / Pd(111)	Normale, n=1	326.0	1166.2	71	
H ₂ O / Pt(111)	Normale, n=1	213.2	919.6	40	50 [16]
H ₂ O / Pd(111)	Normale, n=1	218.6	919.6	42	

Tableau III-6: Chaleur d'adsorption pour les molécules poly atomiques

Les radicaux sont supposés être fortement liés à la surface avec un atome de métal (n=1):

Système	Paramètres du modèle		Q _{AB} (kJ/mol)
	Q _A	D _{AB}	calculé
OH / Pt(111)	355,3	426,4	162
OH / Pd(111)	364,7	426,4	168
NH / Pt(111)	484,8	313,5	294
NH / Pd(111)	543,4	313,5	346
NH ₂ / Pt(111)	484,8	706,4	197
NH ₂ / Pd(111)	543,4	706,4	236

Tableau III-7: Chaleur d'adsorption pour les radicaux [7]

III.2.2.c Cas particulier de N₂O

L'adsorption de N₂O a été récemment discutée par Zeigarnik [4]:

• Si N₂O est adsorbé normalement à la surface via l'atome N terminal, l'équation (A.2) s'applique :

$$Q_{N_2O} = \frac{Q_{0N}^2}{\frac{Q_{0N}}{n} + D_{N_2O}} \text{ avec } n = 1, Q_{0N} = 291 \text{ kJ/mol sur Pt et } 326 \text{ kJ/mol sur Pd}$$

$$D_{N_2O} = 1112 \text{ kJ/mol.}$$

On a alors Q_{N₂O} = 60,3 kJ/mol pour le platine et 73,2 kJ/mol pour le palladium, ce qui paraît assez élevé.

• Si N₂O est assimilée à une molécule quasi diatomique, son énergie d'adsorption est calculée de la façon suivante par Shustorovitch, selon l'équation (A.4):

$$Q_{N_2O} = \frac{ab(a+b) + D_{N_2O}(a-b)^2}{ab + D_{N_2O}(a+b)} \text{ avec } a = \frac{Q_{0N}^2(Q_{0N} + 2Q_{0O})}{(Q_{0N} + Q_{0O})^2} \text{ et } b = \frac{Q_{0O}^2(Q_{0O} + 2Q_{0N})}{(Q_{0N} + Q_{0O})^2} \quad (\text{III.8})$$

Avec toujours les mêmes valeurs numériques, les valeurs calculées sont $Q_{N_2O} = 51$ kJ/mol pour le platine et de 71,5 kJ/mol pour le palladium.

• Cette dernière équation est améliorée par Zeigarnik, en prenant pour la valeur a l'interaction entre le métal et la liaison N-N, tout en laissant la valeur de b inchangée car il est bien calculé pour une interaction entre le métal et une liaison N-O :

$$Q_{N_2O} = \frac{ab(a+b) + D_{N_2O}(a-b)^2}{ab + D_{N_2O}(a+b)} \text{ avec } a = \frac{Q_{0N}^2(Q_{0N} + 2Q_{0N})}{(Q_{0N} + Q_{0N})^2} = \frac{3}{4}Q_{0N} \text{ et } b \text{ inchangé.}$$

Les valeurs calculées pour la chaleur d'adsorption de N₂O sont ainsi de 41 kJ/mol pour Pt et de 54,7 pour Pd.

Selon Zeigarnik, et d'après les températures de désorption de N₂O, les valeurs les plus basses sont les plus réalistes [4].

Pour la suite des calculs, les valeurs suivantes seront utilisées :

Système	Coordination	Paramètres du modèle			Q _{AB} (kJ/mol)
		Q _{0N}	Q _{0O}	D _{N₂O}	Calculé
N ₂ O / Pt(111)	Parallèle a(N-N), b(N-O)	290.9	213.2	1112	41
N ₂ O / Pd(111)	Parallèle a(N-N), b(N-O)	326.0	218.6	1112	54.7

Tableau III-8: Chaleur d'adsorption pour N₂O. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

III.2.3 Calcul d'énergies d'activation

III.2.3.a Réactions de dissociation et de recombinaison

Pour les différents mécanismes envisagés, il existe plusieurs réactions ne faisant intervenir que des espèces de surface.

(i) Réaction d'adsorption, AB_g → AB_s

Par le calcul de la chaleur d'adsorption, toutes les données du modèle sont accessibles puisqu'il est considéré : $\Delta H = -Q_{AB}$, $E_f = 0$ et $E_r = -\Delta H$ [15].

Le tableau suivant rassemble ces données pour l'adsorption moléculaire de NO et H₂.

kJ/mol	Réaction	ΔH	E_f	E_r
Pt	$\text{NO}_g \rightarrow \text{NO}_s$	-109	0	109
	$\text{H}_{2g} \rightarrow \text{H}_{2s}$	-21	0	21
Pd	$\text{NO}_g \rightarrow \text{NO}_s$	-134	0	134
	$\text{H}_{2g} \rightarrow \text{H}_{2s}$	-28	0	28

Tableau III-9: Energie d'activation des réactions d'adsorption. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

(ii) Pour les réactions de dissociations, $\text{AB}_{g,s} \rightarrow \text{A}_s + \text{B}_s$

Les relations de l'annexe A sont utilisées pour calculer les énergies d'activation des dissociations et des recombinaisons.

La chaleur de réaction est toujours imposée par : $\Delta H = E_f - E_r$.

Les valeurs négatives d'énergies d'activation seront considérées comme égales à 0 pour respecter les relations thermodynamiques initiales.

Voici le tableau des réactions envisagées qui sont incluses dans nos mécanismes :

AB	$\text{AB}_{g,s} \rightarrow \text{A}_s + \text{B}_s$				Pt							
	A	B	D_{AB}	$D_A + D_B$	Q_A	Q_B	Q_{AB}	ΔH	E_f	E_{fg}	E_r	E_{rg}
NO	N	O	631,2		484,9	355,3	109	-100	53	0	153	209
NH	N	H	313,5		484,9	255	294	-132	17	0	150	426
OH	O	H	426,4		355,3	255	162	-22	63	0	85	184
NH ₂	NH	H	706,4	313,5	294	255	197	41	89	0	48	156
NH ₂	H ₂	N	706,4	434,7	21	484,9	197	-29	0	0	29	234
H ₂	H	H	434,7		255	255	21	-75	37	16	91	91
O ₂	O	O	497,4		355,3	355,3	44	-213	4	0	173	213
N ₂	N	N	944,7		484,9	484,9	45	-25	131	86	111	111
N ₂ O	NO	N	1111,9	631,2	484,9	109	41	-113	8	0	81	113
NH ₃	NH ₂	H	1166,2	706,4	255	197	58	8	88	30	23	23
NH ₃	NH	H ₂	1166,2	748,2	294	21	58	32	90	32	0	0
H ₂ O	OH	H	919,6	426,4	255	162	40	68	108	68	0	0
H ₂ O	H ₂	O	919,6	434,7	355,3	21	40	44	84	44	0	0

Tableau III-10: Energie d'activation des réactions de dissociation pour Pt. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol. Les espèces en gras sont considérées en phase gaz.

Ce tableau rassemble les valeurs calculées sans hypothèses particulières. Cependant, pour la dissociation de OH dans [1], une valeur de $Q_{OH} = 247$ kJ/mol est annoncée pour prendre en compte les interactions latérales entre les atomes d'hydrogène sur Pt(111). L'énergie d'activation, E_f , est alors de 100 kJ/mol, et non plus de 63 kJ/mol. Pour la réaction inverse l'énergie d'activation est de 42 kJ/mol, l'enthalpie de réaction est de 58 kJ/mol et devient positive.

Pour le palladium, certains résultats peuvent être vérifiés par rapport à différents calculs publiés :

AB _{g,s} → A _s +B _s					Pd							
AB	A	B	D _{AB}	D _A	Q _A	Q _B	Q _{AB}	ΔH	E _f	E _{f,g}	E _r	E _{r,g}
NO	N	O	631,2		543,4	364,7	134	-143	38	0	181	277
NH	N	H	313,5		543,4	259,2	346	-143	16	0	159	489
OH	O	H	426,4		364,7	259,2	167	-31	61	0	91	198
NH ₂	NH	H	706,4	313,5	346	259,2	236	24	86	0	62	212
NH ₂	H ₂	N	706,4	434,7	364,7	259,2	236	-45	0	0	45	300
H₂	H	H	434,7		259,2	259,2	29	-84	37	8	92	92
O₂	O	O	497,4		364,7	364,7	46	-232	0	0	184	232
N₂	N	N	944,68		543,4	543,4	56	-142	93	37	179	179
N₂O	NO	N	1111,9	631,2	543,4	134	54,7	-197	0	0	125	197
NH₃	NH ₂	H	1166,2	706,4	259,2	236	71	-35	80	9	44	44
NH₃	NH	H ₂	1166,2	748,2	28	346	71	44	70	0	0	0
H₂O	OH	H	919,6	426,4	259,2	168	42	63	105	63	0	0
H₂O	H ₂	O	919,6	434,7	364,7	29	42	38	80	38	0	0

Tableau III-11: Energie d'activation des réactions de dissociation pour Pd. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol. En gras, les espèces considérées en phase gaz.

Kuz'min et Zeigarnik [5] ont effectué les calculs pour l'adsorption dissociative de H₂ sur Pd(111) et Pt(111) lors de l'étude de l'hydrogénolyse de l'éthane. Les valeurs publiées des énergies d'activation sont inférieures de 5 kJ/mol sur chacun des deux métaux. En effet, les valeurs pour la chaleur d'adsorption de H₂, Q_{H2} = 27 kJ/mol pour nos deux métaux envisagés, sont différentes des publications où la réduction de NO est envisagée, où Q_{H2} = 21 kJ/mol sur Pt(111) [1, 8]. Bien entendu, la différence entre ces valeurs reste dans l'incertitude du modèle.

Zeigarnik [4] a calculé les valeurs de la réaction N₂O=NO+N en phase adsorbée sur Pt(111) et Pd(111) entre autre. Nos calculs sont identiques aux résultats publiés, cependant la réaction où N₂O est en phase gaz n'est pas envisagée.

III.2.3.b Réactions de disproportionations, A_s+BC_{g,s} → AB_s + C_s

(i) Réactions entre espèces adsorbées

Les réactions du type NO_s + H_{2,s} → NH_s + OH_s sont étudiées dans l'annexe A, soit :

$$E_f = \frac{1}{2} \left(D + \frac{Q_{NH} Q_{OH}}{Q_{NH} + Q_{OH}} + Q_{NO} + Q_{H_2} - Q_{NH} - Q_{OH} \right) \text{ où } D = D_{NO} + D_{H_2} - D_{NH} - D_{OH}.$$

Pour la réaction inverse, l'énergie d'activation en phase gaz est nécessaire :
 $E_r = Q_{NH} + Q_{OH} - D + \Delta E_{r,g}$ où $E_{r,g} = E_{r,s} - Q_{NO} - Q_{H_2}$.

Les tableaux suivants résument les valeurs calculées :

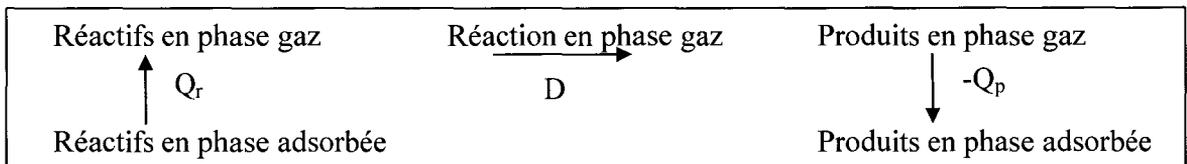
A + BC → AB + C								Pt						
A	BC	AB	C	D _A	D _{BC}	D _{AB}	D _C	Q _A	Q _{BC}	Q _{AB}	Q _C	ΔH	E _f	E _r
H	NO	OH	N		631,2	426,4		255	109	162	484,9	-78	22	100
H	NO	NH	O		631,2	338,6		255	109	286	355,3	15	87	72
NO	H ₂	NH	OH	631,2	434,7	338,6	426,4	108,7	21	286	162	-17	43	60

Tableau III-12: Energie d'activation des réactions de disproportionation pour Pt. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

A + BC → AB + C								Pd						
A	BC	AB	C	D _A	D _{BC}	D _{AB}	D _C	Q _A	Q _{BC}	Q _{AB}	Q _C	ΔH	E _f	E _r
H	NO	OH	N		631,2	426,4		259,2	134	168	543,4	-113	7	121
H	NO	NH	O		631,2	338,6		259,2	134	335	364,7	-14	80	94
NO	H ₂	NH	OH	631,2	434,7	338,6	426,4	134	29	335	168	-39	36	75

Tableau III-13: Energie d'activation des réactions de disproportionation pour Pd. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

Ce premier exemple ne permet pas de considérer les réactions plus complexes. Quand il n'y a qu'une seule espèce gazeuse qui intervient dans la réaction, par exemple $NH_s + NO_s \rightarrow N_{2,g} + OH_s$, il faut considérer le sens de la réaction pour lequel l'enthalpie de réaction en phase gaz est positive puis calculer la chaleur de réaction selon le cycle suivant :



Si on applique ce cycle pour la réaction $N_{2,g} + OH_s \rightarrow NH_s + NO_s$, le calcul de la chaleur de réaction se fait ainsi :

Désorption de OH ; Réaction en phase gaz ; Adsorption de NH et NO.

$$\Delta H = Q_{OH} + (D_{N_2} + D_{OH} - D_{NH} - D_{NO}) - (Q_{NH} + Q_{NO}) \quad (III.9)$$

Pour le calcul de l'énergie d'activation, la relation suivante s'applique :

$$E_f = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_{NH} Q_{OH}}{Q_{NH} + Q_{OH}} \right) \quad (III.10)$$

Enfin, pour l'énergie d'adsorption de la réaction inverse : $E_r = E_f - \Delta H$.

Les tableaux suivants rassemblent les calculs pour ces réactions :

A + BC → AB + C								Pt						
A	BC	AB	C	D _A	D _{BC}	D _{AB}	D _C	Q _A	Q _{BC}	Q _{AB}	Q _C	ΔH	Ef	Er
O	N ₂	NO	N		944,7	631,2		355,3	45	109	485	75	82	7
OH	N ₂	NH	NO	426,4	944,7	338,6	631,2	162	45	286	109	124	124	0
H	N ₂ O	NH	NO		1111,9	338,6	631,2	255	41	286	109	2	41	38
O	N ₂ O	NO	NO		1111,9	631,2	631,2	355,3	41	109	109	-12	21	33
NO	H ₂	H ₂ O	N	631,2	434,7	919,6		109	355,3	21	485	73	73	0

Tableau III-14: Energie d'activation des réactions de disproportionation pour Pt. En gras, les espèces considérées en phase gaz. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

A + BC → AB + C								Pd						
A	BC	AB	C	D _A	D _{BC}	D _{AB}	D _C	Q _A	Q _{BC}	Q _{AB}	Q _C	ΔH	Ef	Er
O	N ₂	NO	N		944,7	631,2		364,7	56	134	543,4	1	54	53
OH	N ₂	NH	NO	426,4	944,7	338,6	631,2	168	56	335	134	98	98	0
H	N ₂ O	NH	NO		1111,9	338,6	631,2	259,2	54,7	335	134	-68	14	82
O	N ₂ O	NO	NO		1111,9	631,2	631,2	364,7	54,7	134	134	-53	7	60
NO	H ₂	H ₂ O	N	631,2	434,7	919,6		134	364,7	543,4	29	65	65	0

Tableau III-15: Energie d'activation des réactions de disproportionation pour Pd. En gras, les espèces considérées en phase gaz. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

Ce type de réaction est rarement considéré par Shustorovich. En effet, pour la réaction $N_{2,g} + OH_s \rightarrow NH_s + NO_s$, la chaleur de réaction est supérieure à l'énergie d'activation de la réaction, ce qui nécessite des modifications à posteriori.

Seule la réaction $NO_s + N_s \rightarrow N_{2,g} + O_s$ est considérée sur Pt(111) par Shustorovich et Bell dans [8]. La valeur publiée pour ΔH est bien de -75 kJ/mol, cependant la valeur de l'énergie d'activation est indiquée comme inférieure à 87 kJ/mol. La valeur calculée, $E = 7$ kJ/mol, correspond bien à cette remarque, cependant la différence entre ces deux valeurs est importante. La raison est, peut être, dans l'introduction par les auteurs d'une étape considérant une espèce intermédiaire $[N_2O]_s$.

III.2.4 Récapitulatif

En dernière partie, il est possible de vérifier les calculs effectués avec ceux déjà publiés. Bien entendu, les valeurs sont données à quelques kcal/mol près, soit environ 15kJ/mol. Le tableau III-16 récapitule les différents calculs menés au cours de ce chapitre.

L'ensemble de ces grandeurs énergétiques peut aider dans la formulation d'un mécanisme réactionnel. En effet, le facteur dominant qui va affecter la vitesse relative des étapes élémentaires, conduisant à la formation des produits de réaction N_2 , N_2O et NH_3 , est l'énergie d'activation.

La discussion de ces valeurs est largement inspirée des arguments précédemment développés [8] dans la mesure où les calculs sur Pd reproduisent les mêmes tendances observées sur Pt.

Réaction	Pt			Pd		
	ΔH	Ef	Er	ΔH	Ef	Er
$\text{NO}_g \rightarrow \text{NO}_s$ [1]	-109	0	109	-134	0	134
$\text{H}_{2g} \rightarrow \text{H}_{2s}$	-27	0	27 [15]	-28	0	28
$\text{H}_{2g} \rightarrow 2\text{H}_s$ [8]	-75	16	91 [5]	-84	8	92
$\text{O}_{2g} \rightarrow 2\text{O}_s$	-213	0	213	-232	0	232
$\text{NO}_s \rightarrow \text{N}_s + \text{O}_s$ [8]	-100	53	153	-143	38	181
$\text{NO}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{N}_s + \text{OH}_s$ [8]	-78	22	100	-113	7	121
$\text{NO}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{NH}_s + \text{O}_s$ [8]	15	87	72	-14	80	94
$\text{NO}_s + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{NH}_s + \text{OH}_s$ [8]	-17	43	60	-39	36	75
$\text{NO}_s + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{N}_s + \text{H}_2\text{O}_g$	73	73	0	65	65	0
$2\text{N}_s \rightarrow \text{N}_{2g}$ [8]	25	111	86	142	179	37
$\text{N}_s + \text{NO}_s \rightarrow \text{N}_{2g} + \text{O}_s$ [8]	-75	7	82	-1	53	54
$\text{NH}_s + \text{NO}_s \rightarrow \text{N}_{2g} + \text{OH}_s$	-124	0	124	-98	0	98
$\text{N}_s + \text{NO}_s \rightarrow \text{N}_2\text{O}_g$	113	113	0	197	197	0
$\text{NH}_s + \text{NO}_s \rightarrow \text{N}_2\text{O}_g + \text{H}_s$	-3	38	41	68	82	14
$2\text{NO}_s \rightarrow \text{N}_2\text{O}_g + \text{O}_s$	12	33	21	53	60	7
$\text{N}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{NH}_s$ [8]	132	150	17	143	159	16
$\text{NH}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{NH}_{2s}$ [8]	-41	48	89	-24	62	86
$\text{NH}_{2s} + \text{H}_s \rightarrow \text{NH}_{3g}$ [1]	29	29	0	45	45	0
$\text{N}_s + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{NH}_{2s}$	-7	23	30	35	44	9
$\text{NH}_s + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{NH}_{3g}$	32	0	32	0	0	0
$\text{O}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{OH}_s$ [15]	22	85	63	30	91	61
$\text{OH}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_g$	-68	0	68	-63	0	63
$\text{O}_s + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_g$	-44	0	44	-38	0	38

Tableau III-16: Energie d'activation des réactions envisagées dans le modèle. Les différentes valeurs sont données en kJ/mol.

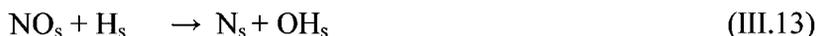
Concernant les étapes de formation de N_2 , deux étapes élémentaires peuvent être envisagées. Classiquement la désorption associative de N_2 , largement proposée dans la littérature, et une réaction entre N et NO chimisorbés, sont considérées dans des conditions proches de la stoechiométrie.



Les valeurs d'énergie d'activation sont très supérieures, quelque soit le métal considéré, pour la recombinaison de deux atomes d'azote. Les valeurs calculées sur Pt par Shustorovich sont supérieures aux valeurs reportées dans le tableau III-16. Toutefois il observe la même tendance que la notre, qui laisse supposer que la désorption de N_2 est beaucoup moins rapide que la réaction (III.12) sur Pd.

Une autre information intéressante extraite de cette étude concerne l'étape de dissociation de NO au cours de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. Hecker et Bell [13] ont montré un ordre

positif par rapport à la pression d'hydrogène qu'ils ont associé à une dissociation de NO assistée par les atomes d'hydrogène chimisorbés (III.13).



Toutefois cette proposition ne fait pas l'unanimité de nombreux auteurs, qui modélisent leur résultat en considérant un site vacant au voisinage de NO_s [15, 16].



L'examen des énergies d'activation montre des valeurs inférieures sur Pt et Pd pour l'étape (III.13) en faveur donc d'un effet bénéfique de l'hydrogène. L'effet promoteur de l'hydrogène peut également être induit par l'hydrogène adsorbé moléculairement avec une énergie d'activation égale à 43 et 36 kJ.mol⁻¹. La valeur obtenue sur Pt reste inférieure à celle obtenue par l'étape (III.14).

On retrouve, pour la formation de N₂O, différentes propositions également examinées dans les travaux de Shustorovich. Les étapes élémentaires suivantes peuvent être envisagées :



En régime stoechiométrique, l'étape (III.15) est couramment suggérée. Cependant au regard des énergies d'activation l'étape (III.16) semble plutôt favorisée. On retrouve des conclusions assez semblables dans les travaux de Zeigarnik. Toutefois, nous devons considérer que les grandeurs énergétiques sont calculées pour un taux de recouvrement nul et qu'elles peuvent être fortement affectées par la présence d'autres adsorbats.

III.2.5 Influence du taux de recouvrement

Les expressions mathématiques dérivées pour le calcul des enthalpies d'adsorption donnent une valeur à taux de recouvrement nul. Les valeurs extraites se rapprocheraient de celles obtenues sur des surfaces propres lorsqu'on travaille sous ultra-vide. On s'éloigne donc des conditions dans lesquelles nous procédons classiquement lors d'études cinétiques sous pression atmosphérique où on caractérisera plutôt une surface polluée avec des taux de recouvrement en adsorbats significatifs.

Les interactions répulsives entre atomes et molécules adsorbées peuvent avoir des conséquences sur les valeurs initiales et également sur les énergies d'activation. Par exemple la présence d'atomes N et O adsorbé sur Rh(100) et Rh(100)-c(2x2)O_sN peut augmenter significativement l'énergie d'activation pour la dissociation de NO adsorbé. La sensibilité de cette grandeur énergétique rend par la suite toute comparaison difficile dans la mesure où le taux de recouvrement n'est pas contrôlé. Par ailleurs de nombreuses études de surface ont montré une reconstruction de la surface [10].

En général les atomes adsorbés sur les surfaces métalliques occupent des sites spacieux où ils se retrouvent triplement coordonnés. Une reconstruction de surface va s'accompagner d'une contraction et d'une formation de structure plus dense des atomes en surface, avec un changement de coordination. Dans le cas de l'hydrogène, celui-ci s'adsorbera

préférentiellement dans des sites où il se trouvera triplement coordonné ($n=3$) sur des surfaces (111) pour de faibles taux de recouvrement en absence de reconstruction de surface.

Le modèle développé par Shustorovich peut prendre en compte l'influence du taux de recouvrement sur les valeurs des enthalpies d'adsorption Q . La force d'interaction entre le métal et l'adsorbat est représentée par la quantité d'énergie Q_A , maintenant il s'agit de définir la variation de la chaleur d'adsorption pour $Q_A(\theta)$ pour M-A lorsque θ varie. Ceci nécessite l'introduction d'une nouvelle variable σ , telle que :

$$Q_A(\theta) = \sigma Q_A$$

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_i \frac{k_i}{n_i} \left(2 - \frac{1}{n_i} \right)$$

où n_i est le nombre d'atomes qui se lient aux sites métalliques présentant une symétrie de type i ($i < n$) et k_i est le nombre de sites d'adsorption de symétrie i [17]. Les différentes valeurs de σ sur les plans cristallins les plus représentatifs sont reportées dans le tableau III-17. A partir de ces données et des différents Q_A pour les métaux nobles, nous pouvons déterminer la variation en fonction du taux de recouvrement.

La table suivante rassemble les valeurs de σ selon le nombre de coordinations de l'atome en fonction de son taux de recouvrement:

θ	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
0	1	1	1
1/4	1	1	1
2/7	1	0,938	0,95
1/3	1	0,875	0,9
2/5	0,917	0,812	0,85
3/7	0,852		
4/9		0,734	0,788
1/2	0,833	0,75	0,8
3/5	0,704		
2/3		0,594	0,675
1	0,556	0,438	0,555

Tableau III-17 : Evolution du facteur σ pour divers taux de recouvrement pour des coordinations communes [1].

Etudions les variations en fonction du taux de recouvrement pour la coordination la plus courante des molécules de nos mécanismes, sur Pd.

Pour H :

θ	$\frac{Q_{\theta}}{Q_{\theta=0}}$	Pt	Pd
	1	255	259.2
0.33	1	255	259.2
0.4	0.917	233.8	238.8
0.430	0.852	217.3	221.0
0.50	0.833	212.4	216.0
0.60	0.704	179.5	182.6
1	0.557	142	144.4

Tableau III-18: Evolution de la chaleur d'adsorption, en kJ.mol^{-1} , de H en fonction du taux de recouvrement sur Pt et sur Pd.

Pour NO :

θ	$\frac{Q_{\theta}}{Q_{\theta=0}}$	Pt	Pd
0	1	109	134.0
0.5	1	109	134.0
0.67	0.875	95.4	117.3
1	0.75	81.8	100.5

Tableau III-19: Evolution de la chaleur d'adsorption, en kJ.mol^{-1} , de NO en fonction du taux de recouvrement sur Pt et sur Pd.

Conclusion

En conclusion de cette étude, il est possible de proposer différentes séquences réactionnelles en considérant les étapes les plus plausibles auxquelles correspondent des énergies d'activation pas trop élevées et en prenant en compte le fait qu'elles peuvent être affectées par le taux de recouvrement. Ce dernier aspect apparaît également significativement dans le calcul des chaleurs d'adsorption et doit être pris en compte dans la comparaison des chaleurs d'adsorption estimées à partir des expressions de vitesse de réaction.

Références Bibliographiques

- [1] E. Shustorovich, H. Sellers. Surf. Sci. Report 31 (1998) 1.
- [2] A. T. Bell, E. Shustorovich. J. Catal. 121 (1990) 1.
- [3] E. Shustorovich. Catal. Lett. 7 (1990) 107.
- [4] A. V. Zeigarnik. Kinetics and Catalysis 44 (2003) 233.
- [5] A. V. Zeigarnik. Kinetics and Catalysis 45 (2004) 561.
- [6] P. M. Morse. Phys. Rev. 34 (1929) 57.
- [7] E. Shustorovich. Adv. Catal. 37 (1990) 101.
- [8] E. Shustorovich, A. T. Bell. Surf. Sci. 289 (1993) 130.
- [9] E. Shustorovich, A. V. Zeigarnik. Surf. Sci. 527 (2003) 137.
- [10] B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 126 (1983) 307.
- [11] B. E. Hayden, Surf. Sci. 131 (1983) 419.
- [12] T. W. Root, G. B. Fisher, L. D. Schmidt. J. Chem. Phys. 85 (1986) 4679.
- [13] W. C. Hecker, A. T. Bell, J. Catal. 92 (1985) 247.
- [14] F. V. Caballero, L. Vicente. Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 5087.
- [15] E. Shustorovich, A. T. Bell. Surf. Sci. 253 (1991) 388.
- [16] B. Frank, G. Emig, A. Renken. Appl. Catal. B 19 (1998) 45.
- [17] E. Shustorovich, A. T. Bell. Surf. Sci. Rep. 6 (1986) 1.

Partie B :
Etude Expérimentale de la Réduction de NO par H₂
en Régime Stationnaire

Cette partie est consacrée à l'étude cinétique de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur des catalyseurs à base de palladium et de platine. Les catalyseurs supportés sur alumine, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous serviront de référence pour examiner les propriétés catalytiques intrinsèques de ces deux métaux nobles. La sélectivité de transformation de NO en N_2 , N_2O et NH_3 sera examinée attentivement. Un accent particulier sera également porté sur l'influence du support sur l'activité et la sélectivité des métaux nobles dans le cas de l'emploi de supports réductibles tels que les pérovskites LaCoO_3 . Selon les conditions du traitement d'activation en milieu réducteur il est possible de modifier la nature de l'interface métal/support [1-3] et consécutivement les performances des métaux nobles. Cet aspect est particulièrement important dans le cas où l'objectif visé en catalyse Dé- NO_x est une réduction de la teneur en métaux nobles. Il sera intéressant d'observer si un effet de synergie est observé sur la conversion sélective des oxydes d'azote en azote et si celui-ci est préservé en milieu oxydant, en présence d'un excès d'oxygène. En effet, des reconstructions de surface peuvent avoir lieu, qui concernent essentiellement le support, dues à sa réoxydation. Toutefois, les métaux supportés peuvent être affectés par ces modifications et voir leurs propriétés d'adsorption complètement modifiées si l'environnement chimique change.

Les différents aspects seront examinés à partir de l'étude cinétique. Nous sélectionnerons un mécanisme réactionnel et l'établissement d'une équation de vitesse nous permettra d'apporter des éléments de réponse quant à la participation directe du support à l'acte catalytique ou si son activité se limite à modifier les propriétés électronique et géométrique des particules de Pd et Pt.

[1] Thèse de Marion Pirez-Engelman, Université de Lille 1 (2004)

[2] M. Pirez-Engelman, P. Granger, L. Leclercq, G. Leclercq. *Top. Catal.* 30-31 (2004) 59

[3] M. Pirez-Engelman, P. Granger, G. Leclercq. *Catal. Today* 107-108 (2005) 315

Chapitre IV: Etude de la Cinétique de la Réaction NO+H₂ en absence d'O₂

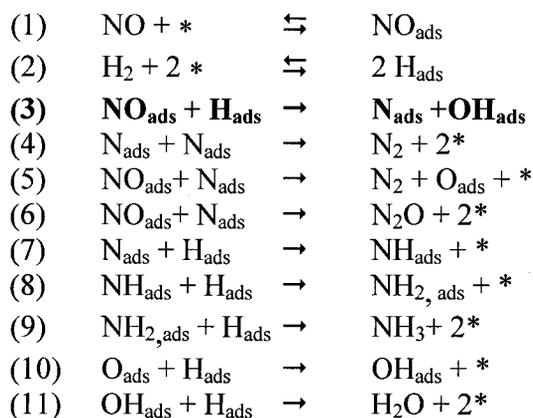
IV.1 Introduction	- 87 -
IV.2 Réaction NO+H ₂ sur Pt et Pd supportés.....	- 89 -
IV.2.1 Etude préliminaire en programmation de température	- 89 -
IV.2.1.a Influence du prétraitement d'activation du catalyseur sur les caractéristiques physicochimiques des catalyseurs.....	- 89 -
IV.2.1.b Etude de la réaction NO+H ₂ en programmation de température	- 93 -
IV.2.2 Etude cinétique et mécanisme de la réaction NO+H ₂ sur Pt et Pd supporté sur alumine	- 95 -
IV.2.2.a Etude expérimentale en régime stationnaire	- 96 -
IV.2.2.b Discussion	- 98 -
IV.2.3 Conclusion	- 107 -
IV.3 Influence du support et du traitement d'activation sur les propriétés catalytiques des métaux nobles.....	- 109 -
IV.3.1 Etude préliminaire en programmation de température	- 110 -
IV.3.1.a Pd/LaCoO ₃	- 110 -
IV.3.1.b Pt/LaCoO ₃	- 112 -
IV.3.2 Etude cinétique de la réaction en régime stationnaire sur Pd et Pd supporté sur LaCoO ₃	- 113 -
IV.3.3 Discussion sur les mécanismes de réaction sur M/LaCoO ₃ (M = Pt ou Pd)..	- 118 -
IV.3.3.a Equation de vitesse et calcul des constantes cinétiques et thermodynamiques sur Pd/LaCoO ₃	- 118 -
IV.3.3.b Equation de vitesse et calcul des constantes cinétiques et thermodynamiques sur Pt/LaCoO ₃	- 128 -
IV.3.3.c Sélectivité de transformation de NO en N ₂ O	- 129 -
IV.3.4 Conclusion	- 132 -
IV.4 Reconstruction de surface et conséquences sur le comportement catalytiques de Pd/LaCoO ₃ pré-réduit	- 133 -

IV.4.1 Introduction.....	- 133 -
IV.4.2 Etude cinétique de la réaction NO+H ₂ sur Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C puis vieilli sous environnement réactionnel.....	- 136 -
IV.4.2.a Influence de la température.....	- 136 -
IV.4.2.b Influence des pressions partielles sur les vitesses r _{NO} et r _H	- 138 -
IV.4.2.c Discussion du mécanisme et calcul des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption.....	- 138 -
IV.4.3 Conclusion	- 141 -
IV.5 Conclusion	- 143 -

IV.1 Introduction

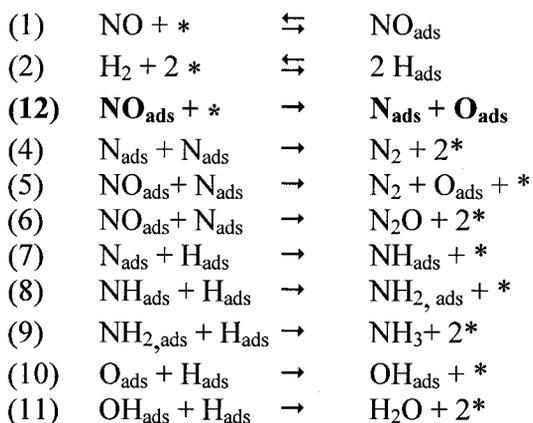
La cinétique des réactions de transformation des oxydes d'azote a largement été étudiée sur métaux nobles. Dans le cas des catalyseurs trois voies, des études se sont particulièrement intéressées à CO comme agent réducteur et au rhodium comme élément actif, compte tenu de son aptitude plus grande à dissocier NO par rapport à celle de Pt et Pd [1, 2]. Les études avec l'hydrogène comme réducteur sont moins nombreuses. Les travaux de Hecker et Bell [3] sur Rh/SiO₂ ont permis de proposer les mécanismes de type Langmuir-Hinshelwood suivants :

Mécanisme 1 :



Ce premier mécanisme se différencie du mécanisme classiquement proposé pour la réaction NO+CO seulement par l'étape de dissociation de NO [4]. Dans ce cas la dissociation d'une molécule de NO nécessite un site libre adjacent (cf. mécanisme 2, étape 12). Par contre en présence d'hydrogène cette étape de dissociation serait initiée par la présence d'atomes d'hydrogène (étape 3) si l'on considère le mécanisme 1.

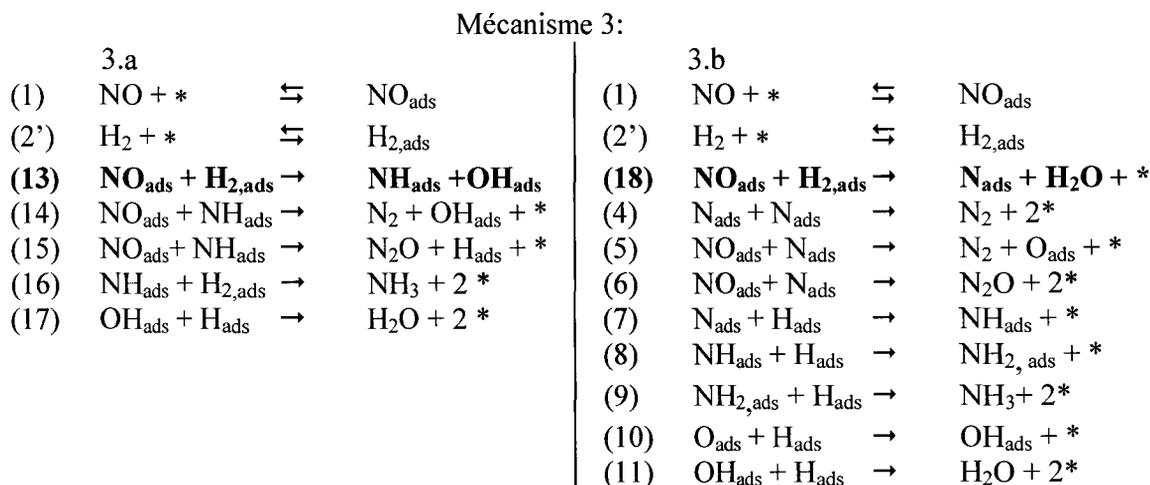
Mécanisme 2 :



Ces deux mécanismes sont communément proposés dans la littérature pour rendre compte de la réaction NO+H₂ sur les métaux nobles [3, 5-7] en présence ou en absence d'oxygène. Remarquons que pour ces deux mécanismes les étapes de formation de N₂ et N₂O

sont identiques. En ce qui concerne la formation de NH₃, nous avons considéré des hydrogénations successives d'espèces adsorbées NH_x.

Toutefois d'autres propositions de mécanismes réactionnels pour la réaction NO+H₂ peuvent être proposés sur la base d'observations expérimentales [7] et de calculs théoriques [8]. Pour illustration certains auteurs ont envisagé, sur Pd(111), la participation d'un précurseur à l'adsorption pour l'hydrogène non dissocié et au cours de réaction d'échange H₂/D₂. A partir de ces investigations, nous avons considéré le mécanisme suivant, où l'étape de dissociation de NO serait favorisée par H₂ adsorbé moléculairement (cf. mécanisme 3). Dans ce cas, deux variantes peuvent être suggérées.



Dans ces conditions, les étapes de formation de N₂ et N₂O pourraient être différentes de celles décrites dans les deux mécanismes précédents.

Notons qu'ici intervient une espèce H₂ non dissociée faiblement adsorbée. Nous n'avons pas considéré le cas d'un mécanisme de type Eley-Rideal avec l'intervention de H₂ en phase gaz dans le cas où la surface est quasi-complètement recouverte par NO_{ads} et O_{ads}. Les travaux de Burch et Coll. sont également à considérer [9]. Ces auteurs ont proposé, à partir d'études transitoires de la réaction NO+H₂ sur Pt en régime transitoire, l'étape suivante pour décrire la formation de N₂O à basse température pour des taux de recouvrement en NO très grand :



Quant à la formation d'azote, elle interviendrait selon l'étape (5).

Dans un premier temps, nous confronterons nos mesures de vitesse de réaction à ces différents mécanismes qui ont été définis dans le cas particulier des métaux nobles et où le site actif est constitué de ces métaux nobles. Nous verrons que le support peut avoir des conséquences dans la définition des étapes des mécanismes. Les travaux les plus significatifs dans ce domaine concernent les catalyseurs 3 voies lorsque les métaux nobles sont dispersés sur des supports réductibles CeO₂ ou des oxydes mixtes de Ce_xZr_{1-x}O₂ réputés pour améliorer la capacité de stockage de l'oxygène. Un gain d'activité en conversion des NO_x est généralement observé à basse température.

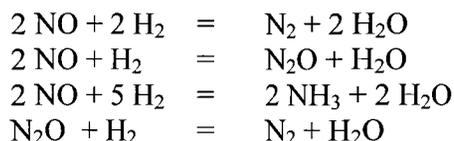
L'effet promoteur du support pourrait, dans ce cas, avoir plusieurs origines liées à la modification des vitesses relatives des étapes élémentaires dans les mécanismes ci-dessus,

notamment celle correspondant à la dissociation de NO jugée pour être l'étape lente, ou à la création de nouveaux sites actifs à l'interface métal/support. L'intervention de ces nouveaux sites impliquerait une nouvelle séquence réactionnelle.

IV.2 Réaction NO+H₂ sur Pt et Pd supportés

IV.2.1 Etude préliminaire en programmation de température

Les réactions de réduction de NO par l'hydrogène en absence d'oxygène, susceptibles de se produire à la surface du catalyseur, sont les suivantes. La conversion de NO s'accompagne de la formation d'azote, qui est la molécule cible, et de sous produits, qu'il faut minimiser tels que le protoxyde d'azote et l'ammoniac.



IV.2.1.a Influence du prétraitement d'activation du catalyseur sur les caractéristiques physicochimiques des catalyseurs

L'hydrogène peut engendrer des réactions supplémentaires qui concernent le solide. La pérovskite est un solide instable en présence d'hydrogène. L'étude de la réduction sous H₂ en programmation de température sur LaCoO₃ et Pd/LaCoO₃ montre l'existence de deux domaines de consommation d'hydrogène qui caractérisent un processus de réduction en deux étapes. Le premier domaine, entre 100°C et 450°C, correspond à la réduction des espèces Co³⁺ en Co²⁺. Au-delà de 500°C, les espèces Co²⁺ sont complètement réduites en cobalt métallique. Dans ce cas, on retrouve un rapport atomique H/Co voisin de 3, proche du rapport théorique.

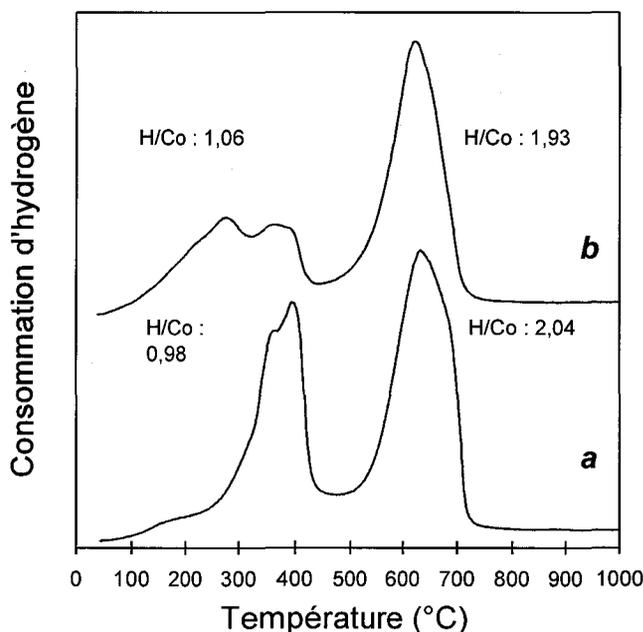


Figure IV-1: Thermogramme réalisé pour LaCoO₃ (a) et Pd/LaCoO₃ (b).

Notons que le pic de réduction basse température est décalé vers les plus basses températures sur Pd/LaCoO₃, ce qui met en évidence le rôle catalytique du palladium métallique dans le processus de réduction des espèces Co³⁺ en surface.

La figure IV-2 illustre une expérience extraite de la thèse de M. Engelmann-Pirez [1] qui confirme les résultats précédents. L'étude in-situ sous atmosphère contrôlée d'hydrogène par diffraction des rayons X montre que la structure rhomboédrique de LaCoO₃, avec les raies caractéristiques les plus intenses à 32,2, 33,3 et 47,5, est conservée jusque 300°C.

On observe un domaine de transition entre 300 °C et 500 °C avec un déplacement vers des valeurs 2θ plus faibles. Au-delà de 500°C, les raies de diffraction caractéristiques de La₂O₃ se développent, avec la réduction des espèces Co²⁺ à l'état métallique. Les raies de diffraction du cobalt métallique sont discernables à partir de 700°C.

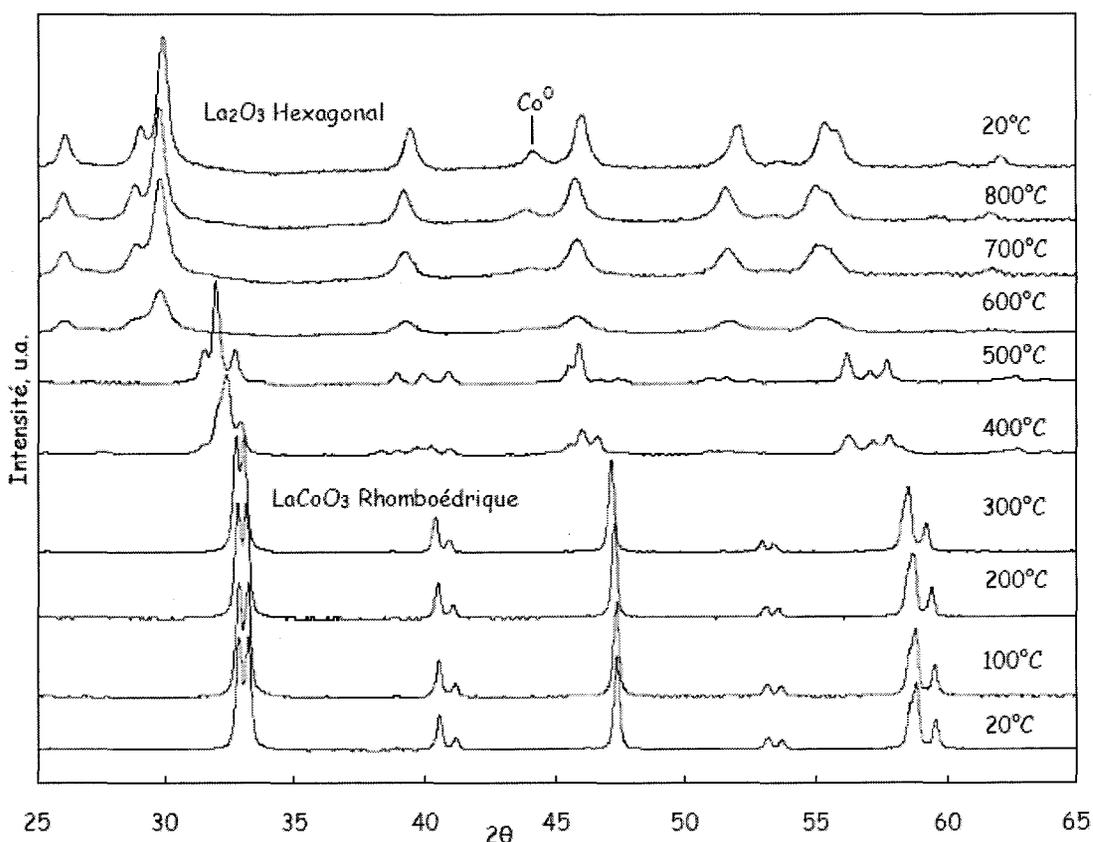
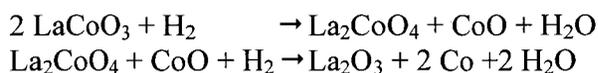


Figure IV-2: Etude par diffraction des rayons X in situ de la réduction de LaCoO₃ par l'hydrogène [1].

Ces résultats ont été interprétés dans la littérature à partir des réactions suivantes [9] :



A partir de ces résultats nous avons choisi différentes températures pour le traitement d'activation des catalyseurs sous H₂. La pérovskite imprégnée par le précurseur de la phase active, Pd⁰ ou Pt⁰, a été réduite à 250°C et 450°C en isotherme pendant 12 heures. Le

diffractogramme reporté sur la figure IV.3 montre les raies caractéristiques de La_2O_3 et des particules de cobalt métallique ségréguées en surface après réduction à 450°C .

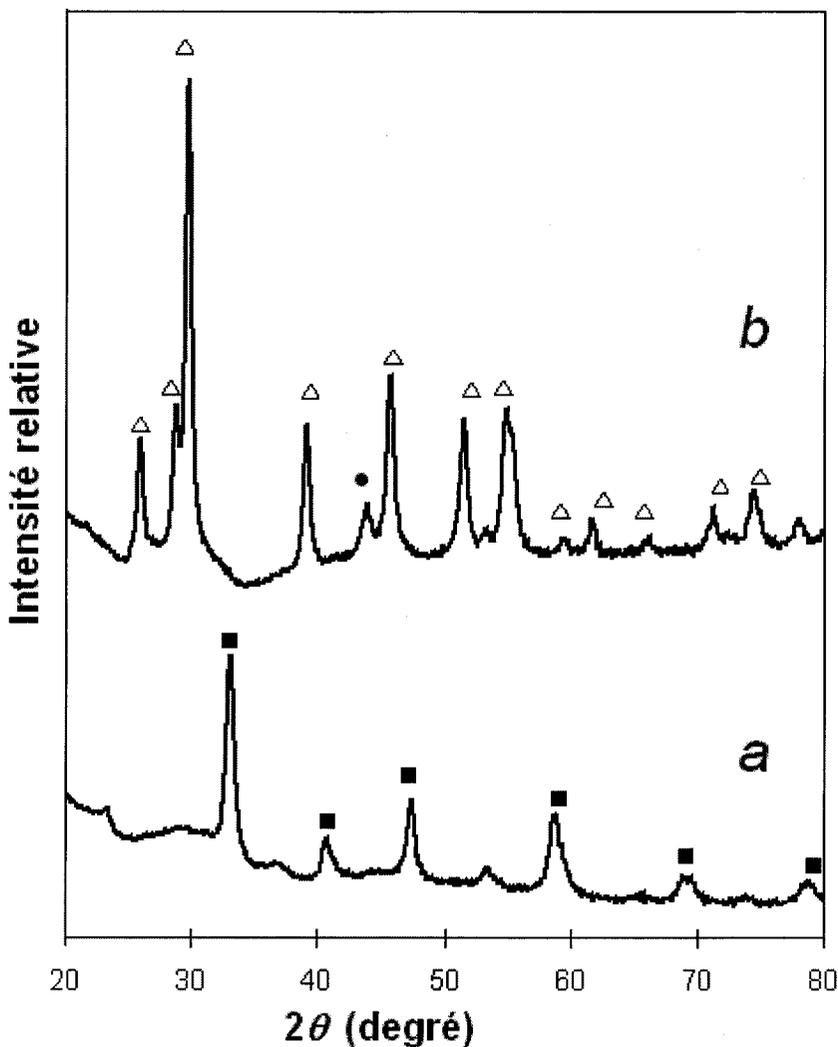


Figure IV-3: Etude par diffraction des rayons X de Pd/LaCoO_3 calciné dans l'air à 600°C (a), après réduction par H_2 pendant 12 heures à 450°C (b). Raies remarquables de : LaCoO_3 (■); Co^0 (●); La_2O_3 (Δ).

Le diffractogramme enregistré après étude cinétique sur Pd/LaCoO_3 pré-réduit sous H_2 à 450°C (cf. figure IV.4) montre que les propriétés structurales du solide sont conservées après le test, avec les raies les plus intenses toujours associées à la présence de La_2O_3 . Les raies caractéristiques de la pérovskite n'apparaissent pas. Des raies non identifiées sont présentes aux valeurs $2\theta=35^\circ$ et 38° . Dans la suite de notre étude nous nommerons le catalyseur M/LaCoO_3 (avec $\text{M} = \text{Pt}$ ou Pd) pré-réduit sous H_2 à 450° : $\text{M}/\text{CoO}_x/\text{La}_2\text{O}_3$.

Concernant le catalyseur réduit initialement sous H_2 à 250°C , seul le diffractogramme obtenu après réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ est reporté (cf. figure IV.4). Dans ces conditions, on constate la coexistence des phases LaCoO_3 et La_2O_3 . On retrouve la raie la plus intense de la pérovskite LaCoO_3 à une valeur $2\theta=33^\circ$. Des raies non identifiées sont présentes aux valeurs $2\theta=34^\circ$ et 68° . Les spectres Raman enregistrés sur la Pd/LaCoO_3 calciné puis réduit sous H_2 à 250°C et 450°C puis exposé sous atmosphère réactionnelle sont reportées sur la figure IV-5. La raie à

400 cm^{-1} est caractéristique de LaCoO_3 , on retrouve normalement cette même raie pour La_2O_3 mais avec un déplacement du maximum. Cette raie s'atténue fortement sur les solides étudiés après réaction. Parallèlement il apparaît une raie supplémentaire à 650 cm^{-1} , qui a été attribuée à une espèce cobalt Co^{n+} dans une matrice CoO_x présentant un environnement chimique différent de celui de LaCoO_3 . Par simplification, et pour distinguer les catalyseurs réduits à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ et $450 \text{ }^\circ\text{C}$, nous nommerons celui réduit à $250 \text{ }^\circ\text{C}$: M/LaCoO_3 (avec $\text{M} = \text{Pt}$ ou Pd).

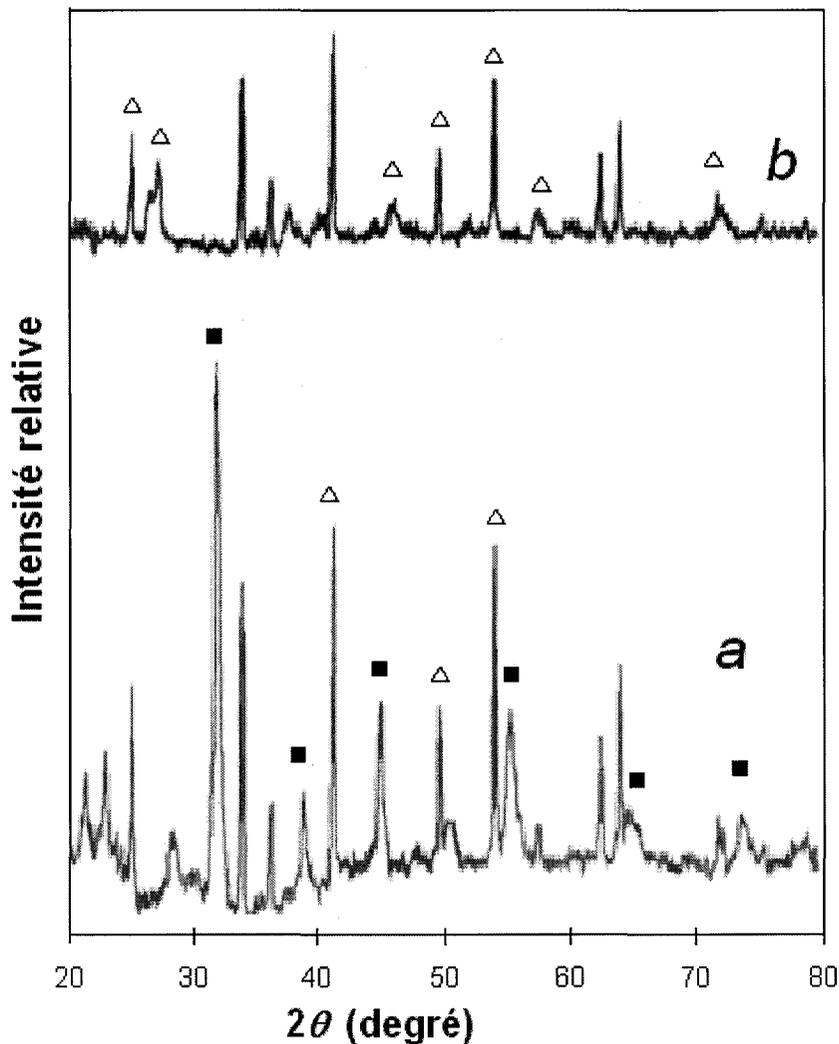


Figure IV-4 : Etude par diffraction des rayons X de Pd/LaCoO_3 réduit à 250°C après TPR (a), réduit à 450°C après étude cinétique $\text{NO} + \text{H}_2$ (b). Raies remarquables de : LaCoO_3 (■); La_2O_3 (△).

L'ensemble de ces observations montre que selon le traitement d'activation, les particules de palladium métallique vont interagir différemment avec le support au cours de la réaction. Après réduction à 250°C , les résultats suggèrent la ségrégation des particules Pd^0 sur LaCoO_3 partiellement réduit. En revanche, ces particules Pd^0 pourraient interagir majoritairement avec La_2O_3 et des espèces CoO_x (avec $x = 0$ ou $x = 1$) en surface après réduction sous H_2 à 450°C . Notons que ces études après réaction ont nécessité la remise à l'air de l'échantillon. Les résultats observés prennent en compte des évolutions subies au cours de la réaction et celles induites par le contact avec l'air.

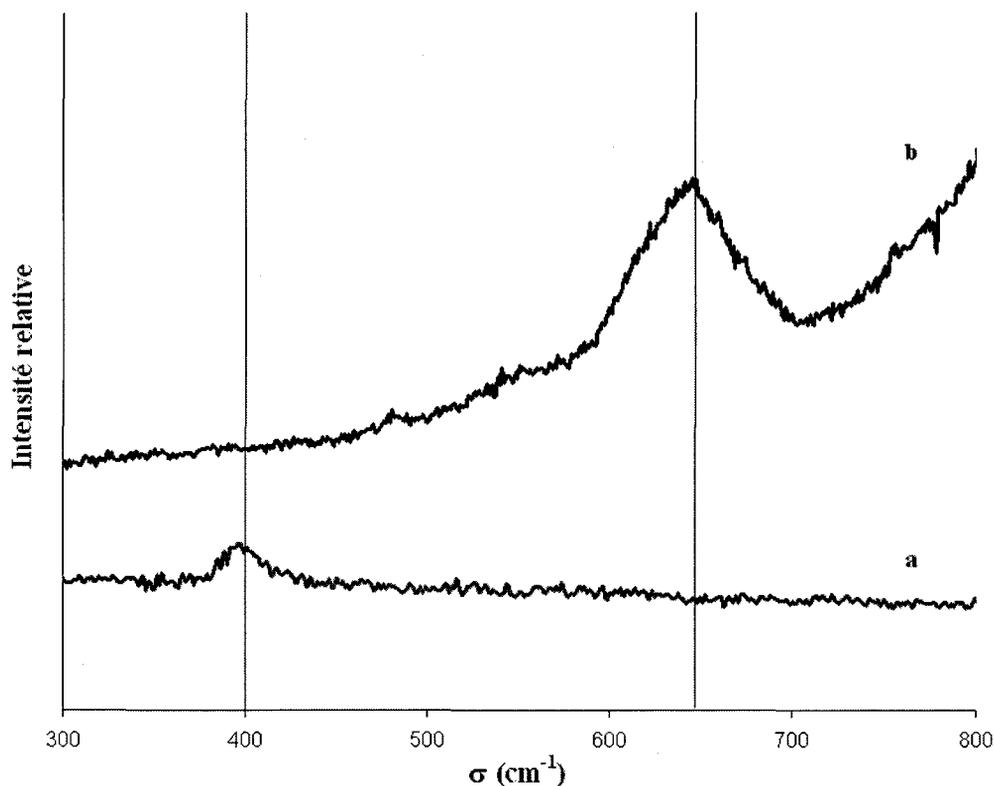


Figure IV-5: Spectre Raman de LaCoO₃ (a), de Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C après étude cinétique NO+H₂ (b).

IV.2.1.b Etude de la réaction NO+H₂ en programmation de température

Les taux de conversion de NO en produits de réaction N₂, N₂O et NH₃ ainsi que le taux de conversion de H₂ par réaction avec NO ont été calculés à partir des équations bilan suivantes.

$$\tau_{\text{NO}} = \frac{2(n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}}) + n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NO}}^0} = \tau_{\text{N}_2} + \tau_{\text{N}_2\text{O}} + \tau_{\text{NH}_3}$$

$$\tau_{\text{H}_2} = \frac{2n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}} + \frac{5}{2}n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{H}_2}^0} = \left[\tau_{\text{N}_2} + \frac{\tau_{\text{N}_2\text{O}}}{2} + \frac{5}{2}\tau_{\text{NH}_3} \right] \frac{n_{\text{NO}}^0}{n_{\text{H}_2}^0}$$

$$\tau_{\text{H}_2} = \left[\tau_{\text{N}_2} + \frac{\tau_{\text{N}_2\text{O}}}{2} + \frac{5}{2}\tau_{\text{NH}_3} \right] \frac{P_{\text{NO}}^0}{P_{\text{H}_2}^0}$$

où τ_i représentant le taux de conversion de NO en produit i ($i = \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_3$), n_j^0 et P_j^0 sont respectivement la quantité et la pression partielle du réactif j (NO ou H₂) à l'entrée du réacteur.

• Pd/Al₂O₃

Les profils de conversion et de sélectivité en fonction de la température enregistrés sur Pd/Al₂O₃ mettent en relief l'intervention simultanée de différents processus réactionnels. La conversion de NO débute après 50°C. La température de light-off, correspondant à 50% de conversion est égale à 136°C, comme le montre la figure IV-6. Aux faibles températures et conversion, N₂O est essentiellement formé. La formation d'azote est observable à partir de 100°C. Notons également la formation importante d'ammoniac qui explique le minimum de conversion de NO entre 250 et 280°C.

L'examen des courbes de sélectivités permet de distinguer deux domaines différents :

- entre 50 et 145°C, la sélectivité en N₂O décroît tandis que celles de NH₃ et de N₂ augmentent.

- après 250°C, la sélectivité en NH₃ diminue, corrélativement on observe une augmentation plus accentuée de la sélectivité en N₂. Au delà de 350°C, NO est totalement converti en N₂.

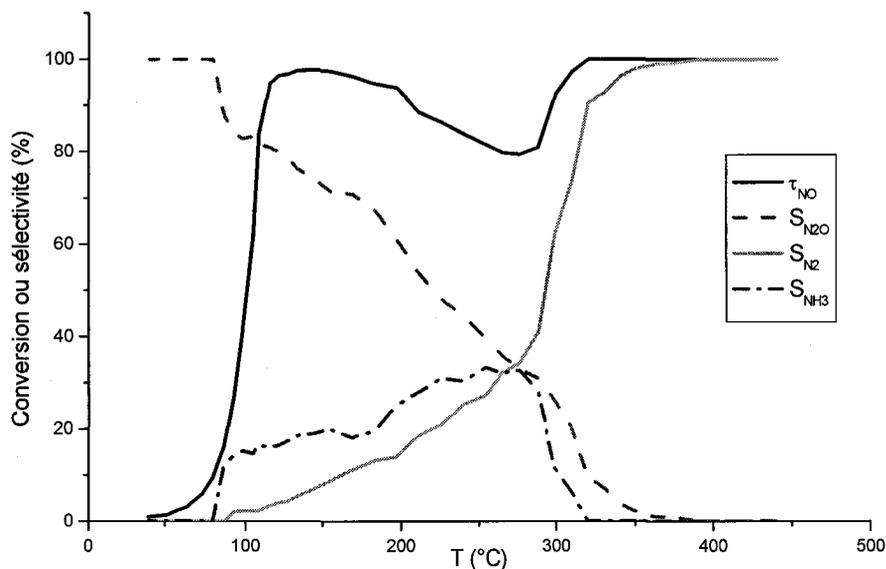
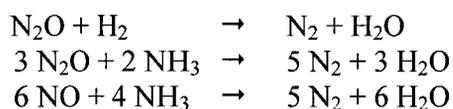


Figure IV-6: Etude en programmation de température sur Pd/Al₂O₃. Pressions initiales en réactifs : NO_i=1.10⁻² atm, H_{2i}=1.10⁻² atm. τ_{NO} représente le taux de conversion de NO. S_{N₂O}, S_{N₂} et S_{NH₃} représentent la sélectivité en N₂O, N₂ et NH₃ respectivement.

Ces observations traduisent l'existence de réactions compétitives et successives :



- $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le comportement catalytique du platine apparaît plus complexe comparé à celui du palladium. L'activité de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieure à celle de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec une température de light-off abaissée à 90°C . On retrouve également le minimum de conversion qui coïncide avec le maximum de la courbe de sélectivité en ammoniac. Les évolutions des courbes de sélectivité en N_2 et N_2O semblent plus complexes avec trois domaines définis par un minimum par $S_{\text{N}_2\text{O}}$ vers 110°C et un maximum vers 250°C .

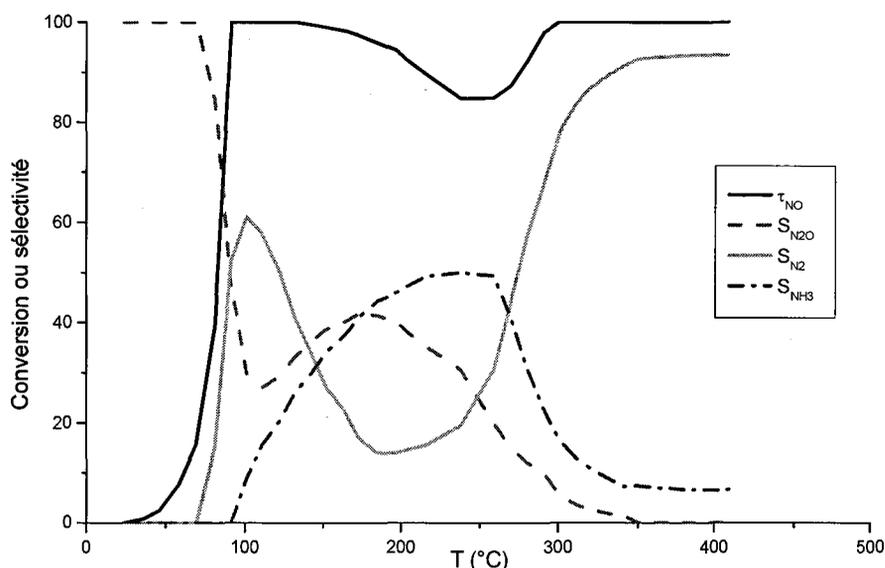


Figure IV-7: Etude en programmation de température sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit à 450°C . Pressions initiales en réactifs : $\text{NO}_i = 1.10^{-2}$ atm, $\text{H}_{2i} = 1.10^{-2}$ atm. τ_{NO} représente le taux de conversion de NO. $S_{\text{N}_2\text{O}}$, S_{N_2} et S_{NH_3} représentent la sélectivité en N_2O , N_2 et NH_3 respectivement.

Aux faibles conversions et faibles températures, NO est converti en N_2O et N_2 . Dans ces conditions, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est plus sélectif en N_2 que $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, où la formation de N_2 n'est pas observée. Après le maximum dans la courbe de S_{N_2} , on observe la formation parallèle de NH_3 et N_2O . Au delà de 265°C , on retrouve le même comportement que celui observé sur Pd avec une augmentation importante de la formation de N_2 due à l'interaction des réactions successives. Remarquons que le maximum dans le profil $S_{\text{NH}_3} = f(T)$ est déplacé vers les plus basses températures sur Pt.

IV.2.2 Etude cinétique et mécanisme de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur Pt et Pd supporté sur alumine

Les différentes études cinétiques de cette thèse comportent deux étapes distinctes. Tout d'abord l'étude de l'influence de la température, où les mesures de vitesse sont réalisées dans des conditions stœchiométriques avec des pressions partielles initiales de NO et de H_2 égales à 1.10^{-2} atm. Ensuite l'influence des pressions partielles des deux réactifs est étudiée à température fixée.

Voici le résultat des différentes études menées en régime permanent sur les catalyseurs $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nous avons étudié la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en régime stationnaire et en absence d'oxygène. Les mesures de vitesse ont été réalisées sur des

charges catalytiques préalablement traités sous H₂ à 450°C puis dégazés sous He à 400°C. Dans ces conditions les métaux nobles sont stabilisés à l'état réduit.

IV.2.2.a Etude expérimentale en régime stationnaire

(i) Effet de la température

A partir des études de la réaction NO+H₂ en température programmée, nous avons sélectionné un domaine de température entre 50 et 100°C puis 59 et 121°C respectivement sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃. Les pressions partielles initiales en H₂ et NO sont identiques (P_{H₂}=P_{NO}=10⁻²atm). Dans les conditions de la réaction, N₂O est essentiellement formé sur Pd/Al₂O₃ avec NH₃ produit minoritairement. On n'observe pas de formation d'azote contrairement à Pt/Al₂O₃. Les énergies d'activation apparentes correspondant à la transformation globale de NO (E_{NO}) et à la conversion d'hydrogène réagissant avec NO (E_H) sont reportées dans le tableau IV-1.

Catalyseur	Domaine de Température (°C)	E _{NO} (kJ/mol)	E _H (kJ/mol)
Pd/Al ₂ O ₃	50 - 100	68,1	54,7
Pt/Al ₂ O ₃	59 - 121	52,3	57,4

Tableau IV-1: Energies d'activation apparentes pour la réaction NO+H₂ sur métaux nobles supportés.

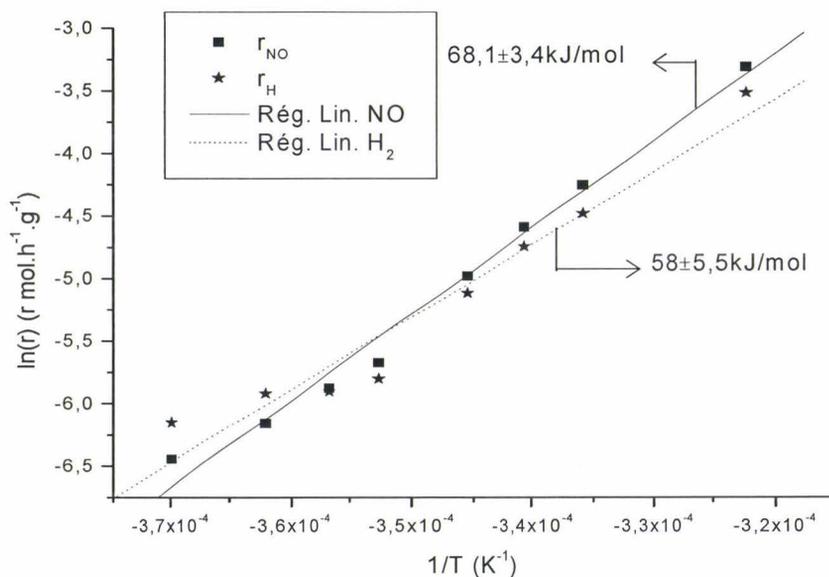


Figure IV-8: Droite d'Arrhenius pour Pd/Al₂O₃.

Sur palladium, E_{NO} est supérieure à E_H, en revanche la tendance inverse est observée sur platine avec E_H légèrement supérieure. Toutefois, l'erreur expérimentale commise est à prendre à compte.

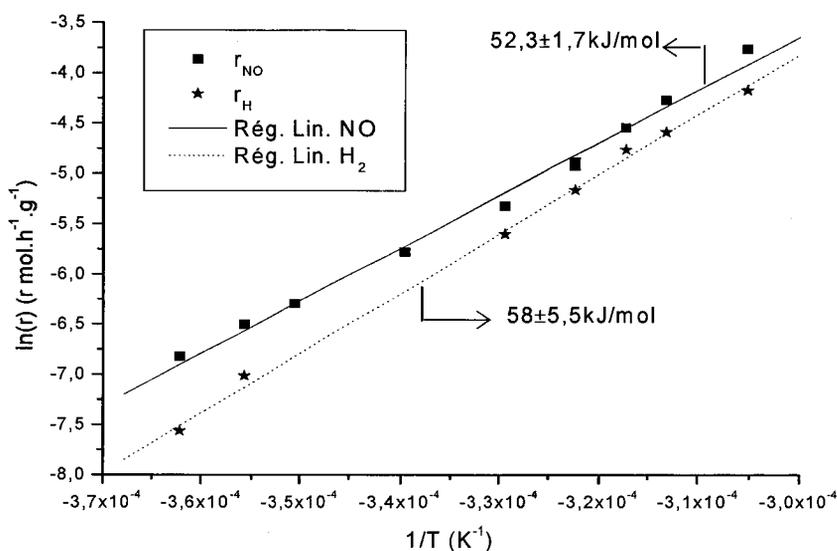


Figure IV-9: Droite d'Arrhenius pour Pt/Al₂O₃.

(ii) Effet des pressions partielles des réactifs sur la vitesse de transformation de NO

Les mesures en régime stationnaire ont été réalisées sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ à la même température, égale à 70°C. Deux séries d'expériences ont été menées à pression variable de NO et H₂, en maintenant constante, respectivement, les pressions partielles de H₂ et NO, de façon à examiner l'influence des pressions partielles sur les vitesses de transformation de NO et H₂ et les sélectivités de transformation de NO en N₂, N₂O et NH₃ associées au rapport de vitesse $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ et $\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$, où r_{N_2} , r_{N_2O} et r_{NH_3} correspondent respectivement aux vitesses de conversion de NO en N₂, N₂O et NH₃. Les valeurs obtenues sur Pd/Al₂O₃ sont reportées dans le tableau en annexe B-1. Notons l'absence significative d'azote et une formation de N₂O et de NH₃ indépendantes des conditions de pressions. Dans le cas du catalyseur Pt/Al₂O₃, on observe conformément au résultat précédent une formation supplémentaire d'azote et une sélectivité qui varie avec les pressions partielles (cf. tableau en annexe B-2).

Les ordres apparents par rapport aux pressions partielles de NO et H₂ sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ sont reportés dans le tableau IV-2. Dans le cas du catalyseur Pd/Al₂O₃ on retrouve un ordre positif pour H₂ et négatif pour NO qui traduit un fort effet inhibiteur de NO sur la vitesse de transformation de NO et H₂.

Les résultats sont plus complexes sur Pt/Al₂O₃ avec une variation de la valeur de l'ordre par rapport à H₂ dans la gamme de pression de l'étude.

La figure IV-10 montre que la valeur de l'ordre apparent varie en fonction de la pression partielle en hydrogène. On peut isoler deux domaines de variation, lorsque P_{H2} est inférieure à $8,7.10^{-3}$ atm on tend vers une valeur proche de 0,4, Cette valeur semble qualitativement en accord avec les résultats obtenus sur palladium. En revanche une augmentation sensible de cet ordre est observable pour des pressions supérieures à $8,7.10^{-3}$

atm avec une valeur supérieure à 1. Notons que l'ordre positif pour H₂ est en bon accord avec l'ensemble des résultats parus dans la littérature, confirmant le rôle bénéfique de H₂ sur la vitesse de réaction.

Catalyseur	P _{NO} (10 ⁻³ atm)	P _{H2} (10 ⁻³ atm)	m ^a	n ^a	m ^b	m ^b
Pd/Al ₂ O ₃	2,9 – 12,8	4,2 – 13,4	-0,39	0,67	-0,48	0,50
Pt/Al ₂ O ₃	5,6 – 14,7	8,7 – 14,2	-0,40	0,40	-0,61	0,33
		4,8 – 8,7		1,5	-1,6	2,75

Tableau IV-2: Ordres partiels des pressions en NO et H₂ sur les vitesses de consommation de NO et de H₂.
^a : ordres appliqués à la consommation de NO selon la relation $r_{NO} = k_{NO} P_{NO}^m P_{H_2}^n$. ^b : ordres appliqués à la consommation de H₂ selon la relation $r_{H_2} = k_{H_2} P_{NO}^m P_{H_2}^n$.

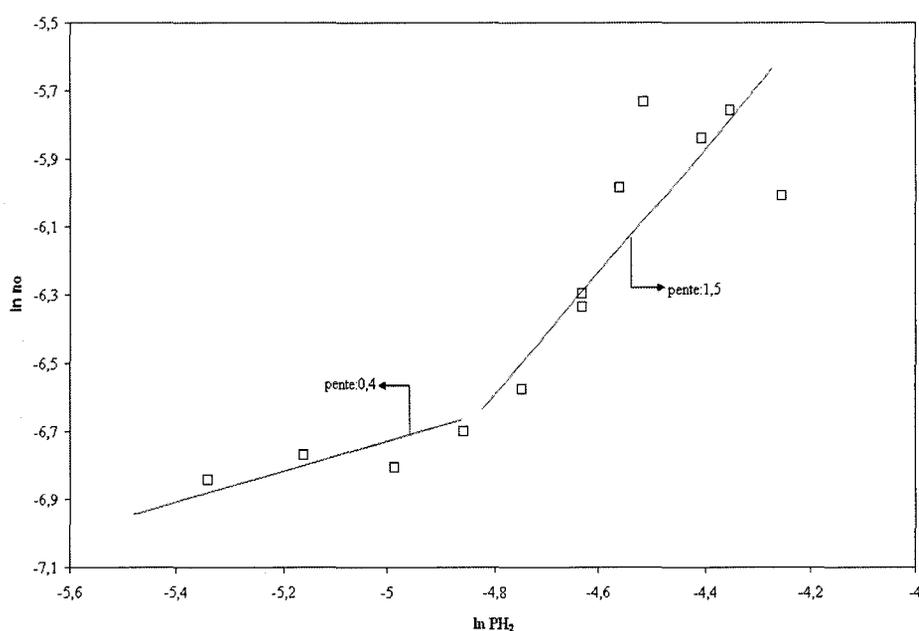


Figure IV-10 : Ordre partiel de la pression en H₂ sur la vitesse de consommation de NO pour Pt/Al₂O₃.

Des changements de sélectivité sont également corrélables à ces deux domaines de variation pour l'ordre par rapport à P_{H2}. En milieu oxydant, lorsque P_{NO} est supérieure à P_{H2}, la formation de N₂O est prépondérante. En revanche, on constate une croissance de la sélectivité de transformation de NO en NH₃ ou en N₂, au détriment de celle en N₂O, en milieu réducteur lorsque P_{H2} devient supérieure à P_{NO}. Ce comportement sélectif diffère de celui observé sur Pd/Al₂O₃ où le rapport $\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$ évolue peu dans les conditions expérimentales de l'étude, variations vraisemblablement comprises dans l'intervalle d'erreur.

IV.2.2.b Discussion

L'ensemble des résultats montre que dans les conditions de température de l'étude, la surface des métaux nobles doit être essentiellement recouverte par NO (ordre apparent négatif

par rapport à P_{NO}). Wolf et Nieuwenhuys ont étudié la réaction NO+H₂ sur Pd(111) sous ultraviolette entre 27 et 477°C [9]. Ils concluent que NO s'adsorbe moléculairement sur Pd(111) entre -173 et 100°C. La désorption partielle de molécules NO adsorbées et la formation de sites vacants par la dissociation de NO_{ads} en N_{ads} et O_{ads} intervient au-delà de 220°C avec une formation consécutive de N₂ et N₂O via l'étape NO_{ads}+N_{ads}→N₂O_g. En revanche, ils excluent l'intervention d'espèces NO dimères suggérées précédemment sur Pd(100) [10] et Pd(111) [11]. Dans le cas particulier de catalyseurs polycristallins, les travaux de Hecker et Bell [3] ont conduit à la proposition d'un mécanisme réactionnel qui semble en bon accord avec les tendances observées par Wolf et Nieuwenhuys, et qui rend compte de l'effet promoteur de l'hydrogène sur la vitesse de réaction (cf. mécanisme 1).

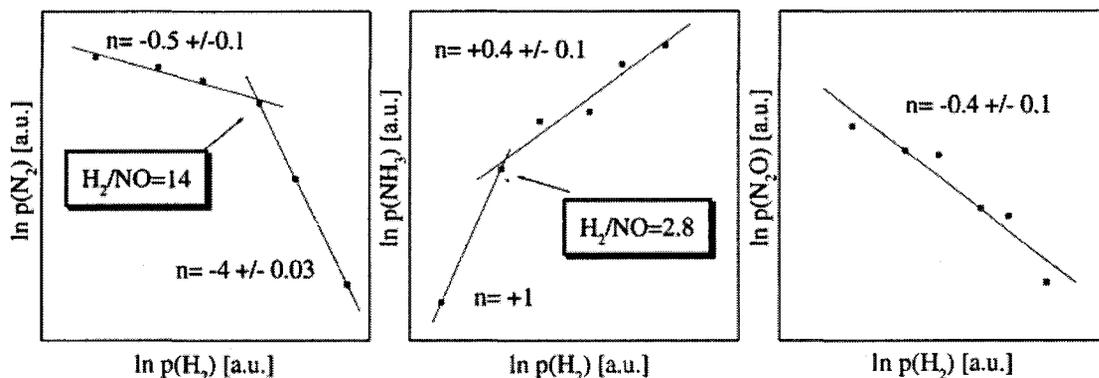


Figure IV-11: Représentation schématique des ordres apparents par rapport à H₂ à 567K pour la formation de N₂, NH₃ et N₂O à différents rapports H₂/NO. La pression en NO était de 7,7.10⁻⁷ mbar [9].

(i) Sélection d'un mécanisme réactionnel sur les métaux nobles. Etablissement d'une équation de vitesse

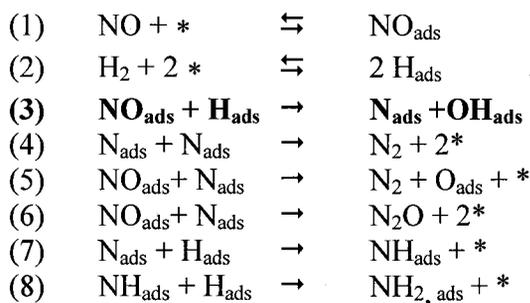
Différents mécanismes ont été sélectionnés en introduction de ce chapitre. Pour chacun d'eux il s'agit d'établir une équation de vitesse à partir des équations bilan de transformation de NO en N₂, N₂O et NH₃.

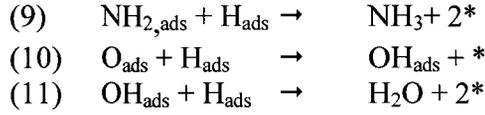
• Vitesse de conversion de NO

Dans un premier temps, nous avons considéré le mécanisme précédemment proposé par Hecker et Bell qui se distingue par l'étape de dissociation de NO selon l'étape (3). L'équation suivante correspond à la vitesse de conversion de NO obtenue à partir des équations bilan.

$$r_{\text{NO}} = 2(r_{\text{N}_2\text{O}} + r_{\text{N}_2}) + r_{\text{NH}_3}$$

Rappelons maintenant le mécanisme étudié :





Il est possible d'exprimer la vitesse de transformation de NO, à partir de mécanisme 1, en fonction des étapes élémentaires associées à la formation des produits de réaction.

$$r_{\text{NO}} = 2(r_4 + r_5 + r_6) + r_9 \quad (19)$$

A l'état quasi stationnaire, on a $r_7 = r_8 = r_9$ avec :

$$\begin{aligned}
 r_4 &= k_4 \theta_{\text{N}}^2 \\
 r_5 &= k_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{N}} \\
 r_6 &= k_6 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{N}} \\
 r_7 &= k_7 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{H}}
 \end{aligned}$$

Où k_n représente la constante de vitesse associée à l'étape élémentaire n et θ_i le taux de recouvrement en espèce i . Nous avons considéré un certain nombre d'hypothèses pour exprimer formellement la vitesse en fonction des pressions partielles en réactifs P_i , des constantes de vitesse k_n et d'équilibre d'adsorption λ_i :

- les étapes d'adsorption de NO et H₂ sont rapides et à l'équilibre.
- la surface des sites réactifs est essentiellement recouverte par NO et H adsorbés.

Si on applique le principe de l'état quasi stationnaire aux espèces N_{ads} , on obtient la relation suivante :

$$\frac{d\theta_{\text{N}}}{dt} = 0 = r_3 - (2r_4 + r_5 + r_6 + r_7) \quad (20)$$

En remplaçant dans l'équation (19), on obtient la relation suivante :

$$r_{\text{NO}} = k_3 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{H}} + (k_5 + k_6) \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{N}} = k_3 \theta_{\text{NO}} \left[\theta_{\text{H}} + \frac{k_5 + k_6}{k_3} \theta_{\text{N}} \right] \quad (21)$$

θ_{N} peut être exprimé à partir de l'équation (20). Après réarrangement, l'expression suivante peut être établie :

$$\theta_{\text{N}} = \frac{(k_5 + k_6) \theta_{\text{NO}} + k_7 \theta_{\text{H}}}{4k_4} \left[\sqrt{1 + \frac{8k_3 k_4 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{H}}}{(k_5 + k_6) \theta_{\text{NO}} + k_7 \theta_{\text{H}}}} - 1 \right]$$

Compte tenu de l'ordre négatif obtenu pour l'ordre apparent par rapport à P_{NO} , nous avons considéré la surface des métaux nobles essentiellement recouverte par NO_{ads} . Dans ce cas nous pouvons faire l'approximation suivante $(k_5 + k_6) \theta_{\text{NO}} \gg k_7 \theta_{\text{H}}$. A partir de cette hypothèse, on obtient l'équation (22) :

$$\theta_N = \frac{(k_5 + k_6)\theta_{NO}}{4k_4} \left[\sqrt{1 + \frac{8k_3k_4\theta_H}{(k_5 + k_6)^2\theta_{NO}}} - 1 \right] \quad (22)$$

Après introduction de l'équation (22) dans l'expression de vitesse (21), on obtient finalement l'expression de vitesse suivante, en considérant les étapes d'adsorption de NO et H₂ à l'équilibre:

$$r_{NO} = \frac{k_3\lambda_{NO}P_{NO}}{D^2} \left[\sqrt{\lambda_H P_{H_2}} + \frac{(k_5 + k_6)^2\lambda_{NO}P_{NO}}{4k_3k_4} \left(\sqrt{1 + \frac{8k_3k_4\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{(k_5 + k_6)^2\lambda_{NO}P_{NO}}} - 1 \right) \right] \quad (23)$$

Avec $D = 1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}$.

- Sélectivité de transformation de NO en N₂O

La sélectivité de transformation de NO en N₂O, S_{N₂O}, est définie par la relation suivante :

$$S_{N_2O} = \frac{2 r_{N_2O}}{2 r_{N_2} + 2 r_{N_2O} + r_{NH_3}} = \frac{1}{1 + \frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} + \frac{r_{NH_3}}{2r_{N_2O}}}$$

S_{N₂O} dépend du rapport de vitesse $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ avec :

$$r_{N_2} = k_4\theta_N^2 + k_5\theta_{NO}\theta_N$$

$$r_{N_2O} = k_6\theta_{NO}\theta_N$$

D'où :

$$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} = \frac{k_5}{k_6} + \frac{k_4}{k_6} \left(\frac{\theta_N}{\theta_{NO}} \right) \quad (24)$$

A partir de l'équation (20), il est possible d'extraire le rapport $\frac{\theta_N}{\theta_{NO}}$ en résolvant l'équation suivante :

$$2k_4 \left(\frac{\theta_N}{\theta_{NO}} \right)^2 + \left[(k_5 + k_6) + k_7 \frac{\theta_H}{\theta_{NO}} \right] \frac{\theta_N}{\theta_{NO}} - k_3 \frac{\theta_H}{\theta_{NO}} = 0$$

D'où :

$$\frac{\theta_N}{\theta_{NO}} = \frac{(k_5 + k_6) + k_7 \frac{\theta_H}{\theta_{NO}}}{4k_4} \left[\sqrt{1 + \frac{8k_3k_4 \frac{\theta_H}{\theta_{NO}}}{\left[(k_4 + k_5) + k_7 \frac{\theta_H}{\theta_{NO}} \right]^2}} - 1 \right]$$

Dans le cas où la surface est quasi-complètement recouverte par NO_{ads}, cette dernière équation peut être simplifiée :

$$\frac{\theta_N}{\theta_{NO}} = \frac{(k_5 + k_6)}{4k_4} \left[\sqrt{1 + \frac{8k_3k_4\theta_H}{(k_4 + k_5)^2 \theta_{NO}}} - 1 \right]$$

En remplaçant dans l'équation (24) :

$$4 \frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} + 1 = \frac{(k_5 + k_6)}{4k_6} \sqrt{1 + \frac{8k_3k_4\theta_H}{(k_4 + k_5)^2 \theta_{NO}}} + \frac{3k_5}{k_6} \quad (25)$$

(ii) Cas du catalyseur Pd/Al₂O₃

L'étude réalisée à 70°C (cf. tableau B-1) conduit, dans le domaine de pression de l'étude, à des valeurs du rapport $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ proche de zéro, ce qui implique $\frac{8k_3k_4\theta_H}{(k_4 + k_5)^2 \theta_{NO}} \ll 1$ pour (25). Dans ces conditions, l'équation de vitesse devient :

$$r_{NO} = \frac{k_3 \lambda_{NO} P_{NO} \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^2} \quad (26)$$

Cette équation peut être linéarisée et les paramètres peuvent également être obtenus à partir d'une méthode graphique.

La transformée linéaire de l'équation (26) aboutit à l'équation suivante :

$$\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}} = \frac{1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{\sqrt{k_3 \lambda_{NO} \sqrt{\lambda_H}}}$$

La construction graphique $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}}$ en fonction de P_{NO} et $\sqrt{P_{H_2}}$ doit normalement permettre de déterminer les valeurs de k_3 , λ_{NO} et λ_H . En fait le produit $\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}$ prend des valeurs très faibles, voire négligeables, devant $1 + \lambda_{NO} P_{NO}$. Dans ces conditions, on ne peut pas calculer séparément les valeurs de k_3 , λ_{NO} et λ_H . Seules les valeurs numériques du produit $k_3 \sqrt{\lambda_H}$ et λ_{NO} sont accessibles à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}}$ en fonction de P_{NO} reportée sur la figure IV-12.

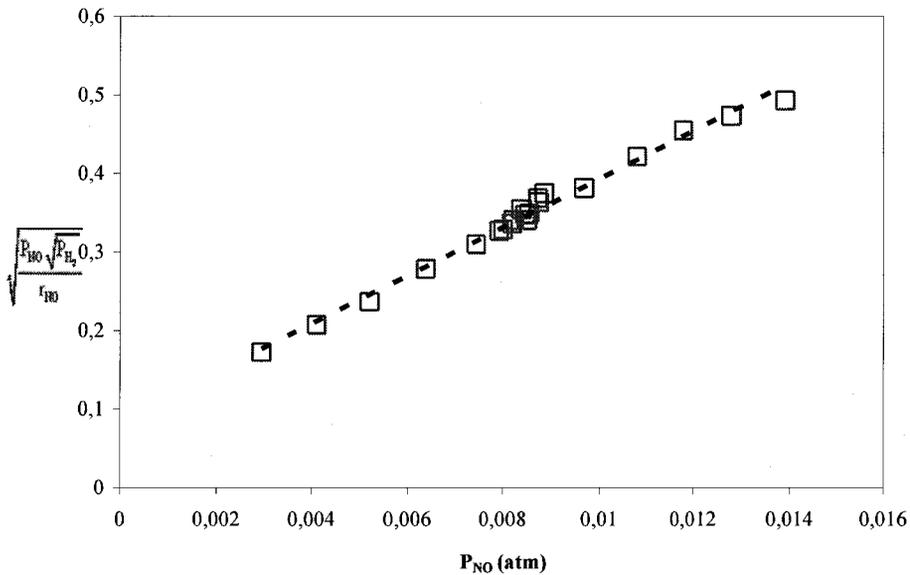


Figure IV-12: Représentation graphique $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}} = f(P_{NO})$ pour Pd/Al₂O₃.

Les valeurs de k_3 , λ_{NO} et λ_H peuvent être ajustées à partir d'une méthode d'optimisation, basée sur la méthode des moindres carrés. Leur ajustement est obtenu lorsque la somme des carrés des différences entre les vitesses expérimentales et calculées tend vers zéro, soit : $\sum_i (r_{i,exp} - r_{i,calc})^2 \rightarrow 0$.

L'examen des résultats obtenus montre une bonne concordance entre les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes. Les valeurs optimisées pour la constante de vitesse k_3 et les constantes d'équilibre d'adsorption λ_{NO} et λ_H sont reportées dans le tableau IV-3.

Pd/Al ₂ O ₃	k_3 (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_H (atm ⁻¹)	$k_3 \sqrt{\lambda_H}$
Méthode graphique	—	362	-	0,193
Optimisation	0,35 ± 0,05	435 ± 65	0,40 ± 0,06	0,216

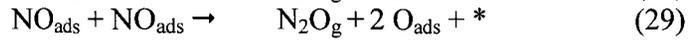
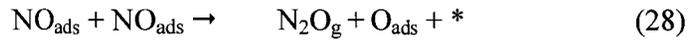
Tableau IV-3: Optimisation et calculs des constantes thermodynamiques et cinétiques pour la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ à partir du mécanisme 1.

La comparaison entre vitesses expérimentales et calculées (cf. figure IV-13) montre un bon accord avec les valeurs des constantes cinétiques et thermodynamiques reportées dans le tableau IV-3.

Les autres propositions de mécanismes ont été examinées. Ceux-ci se différencient essentiellement par l'étape de dissociation de NO. Dans le cas du mécanisme 2, où NO adsorbé se dissocie sur un site libre voisin selon l'étape (12), nous obtenons la vitesse de réaction suivante :

$$r_{\text{NO}} = \frac{k_{12} \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}}}{\left(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right)^2} \quad (27)$$

Nous avons également considéré la formation de N₂ et N₂O à partir d'un chemin réactionnel différent, mettant en jeu des espèces dinitrosyles. Dans ce cas, nous devons considérer les étapes suivantes :



L'équation de vitesse dérivée de cette séquence est définie par l'expression suivante :

$$r_{\text{NO}} = (k_{28} + k_{29}) \theta_{\text{NO}} = \frac{(k_{28} + k_{29}) (\lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}})^2}{\left(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right)^2} \quad (30)$$

Les équations de vitesse (27) et (30) ne permettent pas de rendre compte de la valeur positive obtenue pour l'ordre apparent par rapport à la pression d'hydrogène. Au regard de ces résultats, le mécanisme 2, inspiré des travaux de Hecker et Bell [3], semble le plus représentatif dans nos conditions expérimentales en absence d'oxygène. Par ailleurs il permet de rendre compte de l'effet bénéfique de l'hydrogène sur la vitesse de réaction. La dissociation des molécules de NO chimisorbées sur les sites de palladium serait assistée par la présence d'atomes d'hydrogène provenant de la dissociation de H₂.

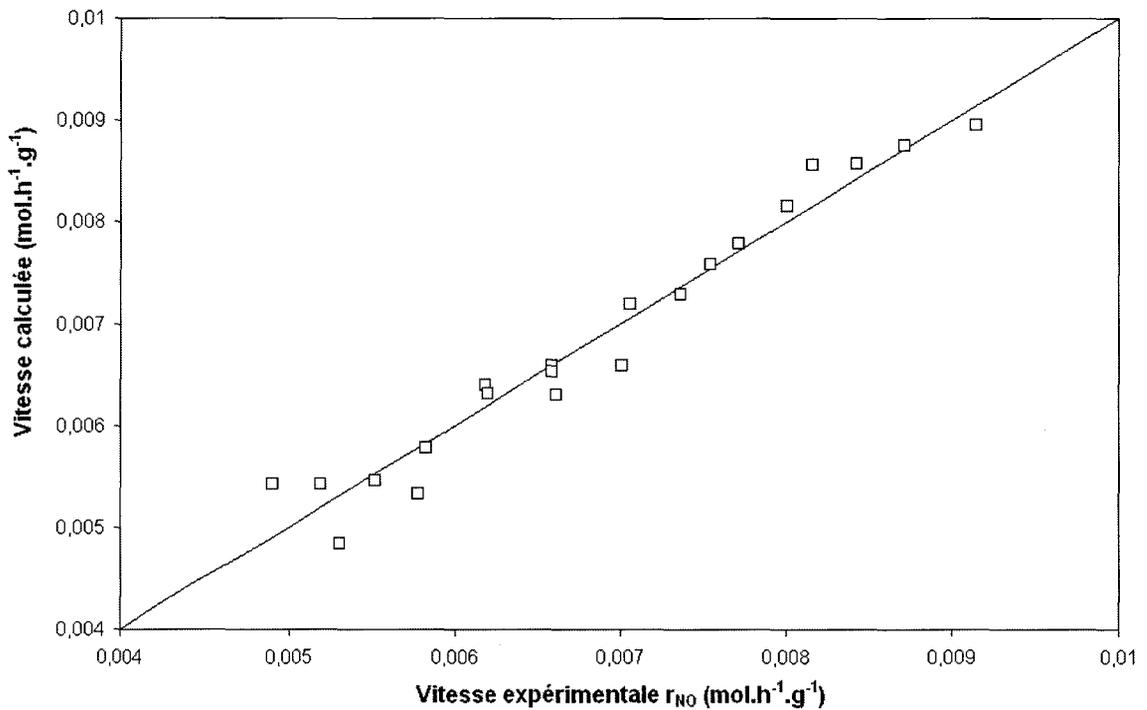


Figure IV-13: Simulation de la vitesse de consommation de NO par le mécanisme 1 pour le catalyseur Pd/Al₂O₃.

(iii) Cas du catalyseur Pt/Al₂O₃

La simplification obtenue à partir du rapport $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ n'est plus applicable dans le cas

du catalyseur Pt/Al₂O₃. Dans ce cas, nous avons optimisé les constantes k_3 , λ_{NO} et λ_H à partir de l'équation (23). Toutefois, les valeurs obtenues pour k_3 , λ_{NO} et λ_H , $(k_5 + k_6)^2$ et $k_3 k_4$, respectivement égales à 1,18 mol.h⁻¹.g⁻¹, 306 atm⁻¹, 0,03 atm⁻¹, 5,76.10⁻² et 0, montrent également que l'équation de vitesse peut être simplifiée.

Dans ce cas, l'équation (26) peut être considérée :

$$r_{NO} = \frac{k_3 \lambda_{NO} P_{NO} \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{\left(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}\right)^2} \quad (26)$$

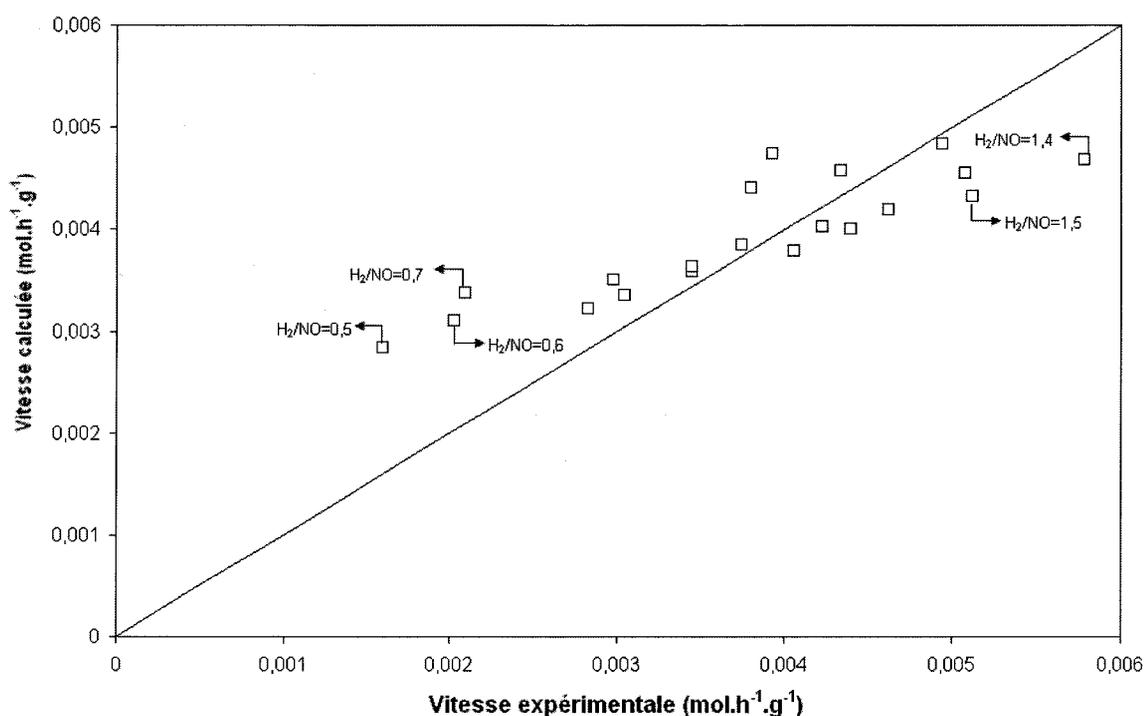


Figure IV-14: Comparaison entre vitesse expérimentale et vitesse calculée selon le mécanisme 1 sur Pt/Al₂O₃.

Un examen plus détaillé de la figure IV-14 montre des valeurs divergentes pour les vitesses mesurées aux valeurs $\frac{P_{H_2}}{P_{NO}}$ les plus faibles ou au contraire les plus grandes. Les différences de comportement sélectif et l'évolution de l'ordre par rapport à la pression d'hydrogène, témoignant de l'existence de deux régimes de fonctionnement différents, pourraient être à l'origine de ces variations. L'ordre obtenu pour des valeurs $\frac{P_{H_2}}{P_{NO}}$ les plus grandes, proche de 0,4, semble qualitativement en accord avec les résultats obtenus sur Pd/Al₂O₃. En revanche l'équation de vitesse (26), établie pour Pt/Al₂O₃, ne semble plus convenir pour décrire l'influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de réaction. L'ordre proche de 1, en prenant en compte l'incertitude expérimentale, pourrait être représentatif :

- d'une étape d'adsorption de H₂ cinétiquement limitante.
- de l'intervention d'un précurseur non dissocié pour H₂ réagissant avec NO adsorbé.

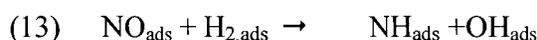
Dans le cas de la première hypothèse, l'équation de vitesse serait, avec $\theta_v + \theta_{NO} = 1$:

$$r_{NO} = k_2 \cdot P_{H_2} \theta_v^2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2}}{(1 + \lambda_{NO} P_{NO})^2}$$

Sur une surface saturée en NO, cette équation devrait s'écrire $r_{NO} \approx \frac{k_2 \cdot P_{H_2}}{(\lambda_{NO} P_{NO})^2}$, avec

un ordre par rapport à la pression partielle de NO proche de -2, qui ne correspond pas à la valeur expérimentale.

Dans le cas de la seconde hypothèse, nous avons considéré la dissociation de NO_{ads} avec H_{2,ads} décrite dans le mécanisme 3 :



L'équation de vitesse peut être établie en prenant en compte les mêmes hypothèses que précédemment :

$$r_{NO} = \frac{k_{13} \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})^2} \quad (28)$$

Une meilleure concordance est obtenue entre les valeurs issues de la méthode d'ajustement et celles obtenues à partir de la résolution graphique comme précédemment le produit $\lambda_H P_{H_2}$, très faible devant $\lambda_{NO} P_{NO}$, ne permet pas de déterminer λ_H et k_{13} . Toutefois les valeurs obtenues par $k_2 \lambda_H$ et λ_{NO} à partir des deux méthodes sont comparables contrairement au précédent scénario. Les résultats sont résumés dans le tableau IV-4.

Hypothèse		k_3 ou k_{13} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_H (atm ⁻¹)	$k_{13} (\sqrt{\lambda_H})^n$	Résidu
Réaction entre NO _{ads} et H _{ads}	[b]	1,20	306	0,03	--	1,10.10 ⁻⁵
Réaction entre NO _{ads} et H _{2,ads}	[a]	-	314	-	2,1	
	[b]	7,50	288	0,28	1,3	3,78.10 ⁻⁶

Tableau IV-4: Détermination des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption de NO et H₂ sur Pt/Al₂O₃. [a] méthode graphique. [b] optimisation numérique. n=0,5 ou 1 selon le mode d'adsorption de H₂, respectivement dissociative ou moléculaire.

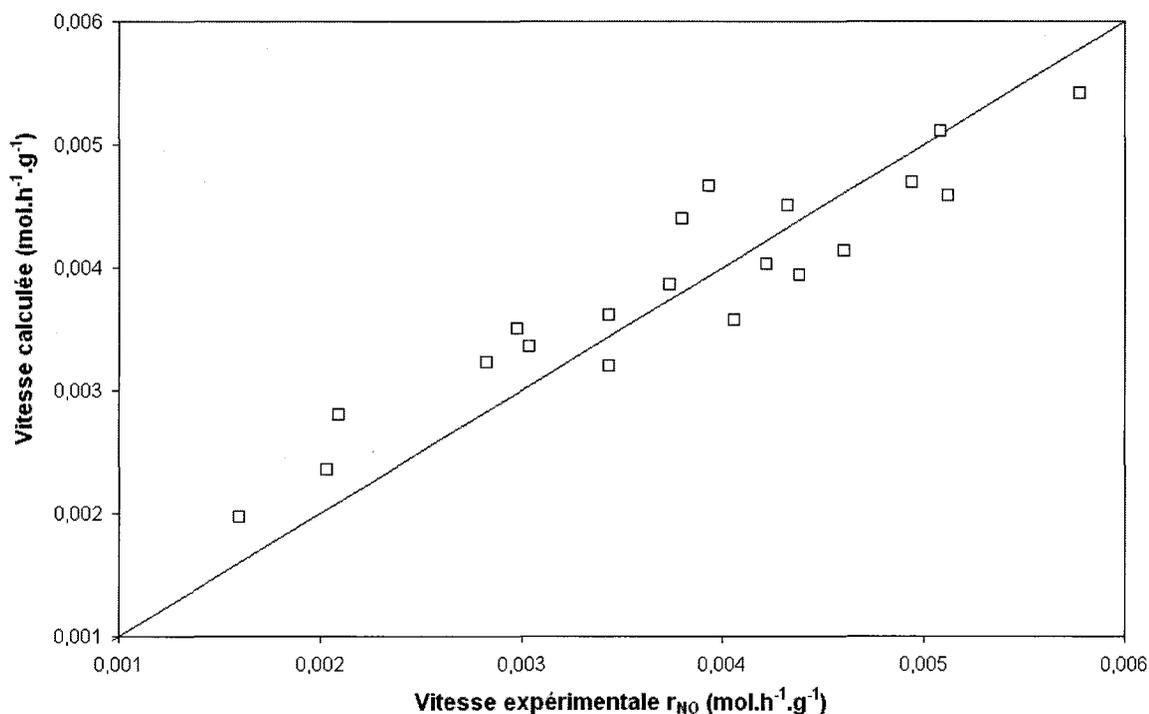


Figure IV-15: Simulation de la vitesse de consommation de NO par le mécanisme 3 pour le catalyseur Pt/Al₂O₃.

Bien que nous ne puissions pas complètement exclure une réaction limitée par l'adsorption d'hydrogène, l'hypothèse d'une réaction entre NO et H₂ non dissociées en phase adsorbée semble plus vraisemblable au regard des comparaisons faites dans le tableau IV-4. Remarquons que les valeurs des paramètres ont été optimisées à l'aide du solveur sur l'ensemble des points expérimentaux.

IV.2.3 Conclusion

L'étude cinétique de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ montre que, dans les conditions de l'étude à 70°C, la surface des métaux nobles est essentiellement recouverte par NO. L'étape clé est sans doute la dissociation de NO. Sur les mêmes catalyseurs, Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃, l'étude de la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ en programmation de température montre un décalage important des courbes de light-off vers les plus hautes températures, respectivement à 250°C [12] et à 420°C [13]. Cette différence d'activité peut s'expliquer sur la base des travaux de Hecker et Bell avec une étape de dissociation de NO, supposée lente, assistée par l'hydrogène dans le cas de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. Un comportement complexe du platine est reporté dans cette étude avec deux modes d'adsorption, dissociatif et moléculaire, qui sont susceptibles d'intervenir selon la gamme de pression d'hydrogène.

Généralement, on considère, sur les métaux nobles, une adsorption dissociative de H₂ lorsqu'il est introduit sur une surface propre. Dans nos conditions expérimentales, la compétition d'adsorption est largement en faveur de NO. La probabilité de trouver deux sites libres adjacents pour adsorber dissociativement H₂ serait donc très faible. L'étude de Mitsui et Coll. [14] sur l'adsorption de H₂ sur Pd(111) apporte des éléments supplémentaires. Les auteurs concluent que pour des taux de recouvrement élevés la description classique de l'adsorption selon un modèle de type Langmuir-Hinshelwood impliquant deux sites adjacents est trop simple. Un ensemble de trois ou plusieurs atomes voisins semblent être requis. L'introduction de calcul DFT pour l'étude de la cinétique d'adsorption de H₂ suggère

également l'intervention d'un précurseur non dissocié pour des taux de recouvrement en H₂ élevés.

Quant à l'étape de dissociation de NO_{ads}, les calculs, à partir des travaux de Shustorovich, montrent une variation d'enthalpie pour la réaction NO_{ads}+H_{2,ads} → NH_{ads}+OH_{ads} est moins exothermique que celle où H_{ads} intervient. Toutefois son énergie d'activation demeure inférieure à celle associée à l'étape NO_{ads}+* → N_{ads}+O_{ads}. Le caractère bénéfique de H₂ serait donc conservé en introduisant l'intervention d'un précurseur non dissocié. La seconde possibilité pour la réaction entre NO_{ads} et H_{2,ads} qui aboutit à la formation d'eau n'est pas envisageable, tout comme la réaction NO_{ads}+H_{ads} → NH_{ads}+O_{ads}, car leurs énergies d'activation sont supérieures d'au moins 30kJ/mol à celles précédemment envisagées (cf. Tableau III-16).

IV.3 Influence du support et du traitement d'activation sur les propriétés catalytiques des métaux nobles

Les résultats obtenus précédemment sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont globalement en accord avec les résultats obtenus par Ueda et Coll. [15]. Ces auteurs ont étudié la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en présence d'oxygène. Ils montrent une faible sélectivité de transformation de NO en N_2 sur les métaux nobles. Nos conditions expérimentales diffèrent dans la mesure où l'étude cinétique a été réalisée sur ces deux catalyseurs en absence d'oxygène. Toutefois, on observe également un comportement sélectif qui n'est pas en faveur du produit recherché : l'azote. La formation majoritaire du protoxyde d'azote est observée avec également une production d'ammoniac significative sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans nos conditions expérimentales, en particulier pour un rapport $P_{\text{NO}}/P_{\text{H}_2}$ inférieur à 1. Les travaux de Ueda et Coll. ont également montré qu'il était possible d'orienter différemment la sélectivité en supportant les métaux nobles sur un matériau réductible tel que TiO_2 . Dans ces conditions, on favorise la formation d'azote à basse température. Récemment nos travaux sur Pd [16, 17] et ceux d'une équipe grecque sur Pt [18, 19] ont montré des résultats spectaculaires lorsque les métaux nobles sont dispersés sur une pérovskite. Selon le traitement d'activation une réduction du support peut entraîner une modification de la nature de l'interaction métal/support et consécutivement des changements d'activité et de sélectivité des catalyseurs. En effet, les changements structuraux observés au cours de l'exposition sous atmosphère réductrice sont catalysés par la présence de métaux nobles (cf. figure IV-1). Un traitement dans des conditions sévères conduit à une réduction totale de la pérovskite LaCoO_3 , dans ces conditions les particules de palladium sont en interaction avec un mélange d'oxydes $\text{CoO}_x/\text{La}_2\text{O}_3$.

Lors d'études récentes de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, Barrera et Coll. [20, 21] ont montré une amélioration de la sélectivité de formation de N_2 qu'ils attribuent à la formation d'entités bimétalliques PdLaO_x . La formation de liaisons intermétalliques entre Pd et La serait favorisée après réduction sous H_2 entre 400 et 700°C. Ces tendances ont également été observées par Mergler et Nieuwenhuys [22] lorsque Pt interagit avec un support $\text{Pt}/\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$. Ces auteurs observent également une meilleure sélectivité en comparaison avec un catalyseur de référence Pt/SiO_2 , plus particulièrement après un traitement réducteur. Au contraire, un prétraitement en milieu oxydant oriente la transformation de NO vers la formation de N_2O . Ces résultats sont reproduits également sur $\text{Pt}/\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$. Il est suggéré que MnO_x , en décoration autour de la particule de métal noble stabilisée sous sa forme réduite, pourrait modifier ses propriétés d'adsorption. A ce stade plusieurs hypothèses peuvent être considérées selon la nature de l'interaction métal/support. De nombreux travaux ont été consacrés à ce point particulier sur d'autres supports réductibles tels que les oxydes mixtes cérium-zircone $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ qui ont un intérêt en catalyse de post combustion automobile [23, 24]. La formation d'une forte interaction entre la particule métallique et le support réduit peut avoir deux conséquences :

- modifier les propriétés d'adsorption des métaux.
- générer à l'interface métal/support des sites caractérisés par une activité intrinsèque très supérieures à celles de sites constitués d'atomes de métaux nobles.

A partir de ces hypothèses, les changements d'activité et de sélectivité observés sur Pd dispersé sur la pérovskite réduite peuvent s'expliquer différemment soit en conservant le même mécanisme réactionnel proposé sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ où on considèrera un changement dans les vitesses relatives des étapes élémentaires ou, dans le second cas, on sera

amené à proposer un mécanisme alternatif associé à la création de nouveaux sites actifs à l'interface métal/support pour rendre compte des résultats.

Au regard de ces considérations, nous comparerons le comportement cinétique de M/LaCoO₃ (avec M=Pt et Pd) préréduit sous hydrogène à deux températures 250 et 450°C. Dans ces conditions les états de surface devraient être différents. Après réduction à 250°C, la réduction des espèces Co³⁺ dans le réseau de la pérovskite en Co²⁺ est activée. Toutefois la caractérisation des matériaux après réaction ne montre pas de destruction de la pérovskite. On peut considérer initialement une interaction entre les particules de métal noble réduit avec un solide LaCoO₃ partiellement réduit. En revanche une réduction à 450°C conduit à la destruction complète de LaCoO₃ en CoO_x/La₂O₃. Une exposition au mélange réactionnel ne permet pas la reconstruction du réseau de la pérovskite (cf figure IV-4).

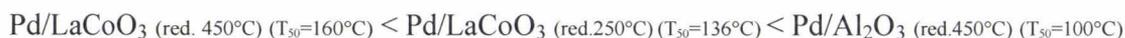
L'ensemble des résultats sera comparé à ceux obtenus précédemment sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ où seuls les métaux nobles sont considérés dans l'activation de la réaction NO+H₂, l'alumine étant supposée inerte dans le domaine de température de l'étude entre 50 et 150°C.

IV.3.1 Etude préliminaire en programmation de température

Des études préliminaires en programmation de température ont été réalisées sur Pd/LaCoO₃ et Pt/LaCoO₃. L'influence du prétraitement d'activation a également été examinée. Les comparaisons avec les résultats obtenus sur les métaux nobles dispersés sur alumine montrent des modifications importantes aussi bien sur l'activité globale en conversion de NO que sur les sélectivités de formation de N₂, N₂O et NH₃.

IV.3.1.a Pd/LaCoO₃

Les courbes de conversion de NO et de sélectivité sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450 °C et 250 °C sont reportées sur les figures IV-16 et 17. La séquence d'activité, établie à partir des températures de light-off, correspondant à 50% de conversion de NO :



La nature du support, en particulier sa surface spécifique, peut affecter le nombre de sites accessibles. Rappelons que la surface spécifique de Al₂O₃ est cinq fois supérieure à celle de LaCoO₃. Dans le cas de supports réductibles, l'activité intrinsèque des sites actifs peut également subir des modifications. La meilleure activité globale de Pd/Al₂O₃ semble en assez bon accord avec sa plus grande dispersion (0,86 contre 0,16 pour Pd/LaCoO₃, déterminée par chimisorption de H₂ à 100°C). La plus faible activité relevée sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C pourrait être due à un frittage accentué des particules métalliques dans ces conditions.

L'examen des courbes de sélectivité apporte des éléments de discussion supplémentaires. La formation de NH₃ et de N₂O est plus importante sur Pd/Al₂O₃. Le maximum observé sur la courbe de sélectivité de NH₃ est toujours présent lorsque Pd est supporté sur LaCoO₃, toutefois on constate une forte atténuation, en particulier sur le catalyseur réduit à 250°C. On remarque également une production de N₂ débutant à plus faible température, ce qui peut s'expliquer par des propriétés de surface différentes ou par l'intervention de réactions successives. La conversion d'hydrogène réagissant avec NO décroît fortement à partir de 180°C corrélativement à la conversion de NO. Cette observation témoigne de l'existence de processus réactionnels supplémentaires impliquant l'hydrogène et le solide. Au-delà de 250°C, une réduction massique des espèces Co²⁺ en Co peut intervenir de façon significative et entraîner de profondes modifications de l'environnement du Pd. Il est intéressant de remarquer qu'au-delà de 300°C la conversion de NO diminue fortement, en

revanche la sélectivité est améliorée avec une formation exclusive d'azote. Ces résultats ne peuvent pas s'expliquer simplement par l'introduction de la réduction secondaire de N_2O généralement observée aux fortes conversions de NO . Probablement, ils traduisent une modification des propriétés d'adsorption du palladium.

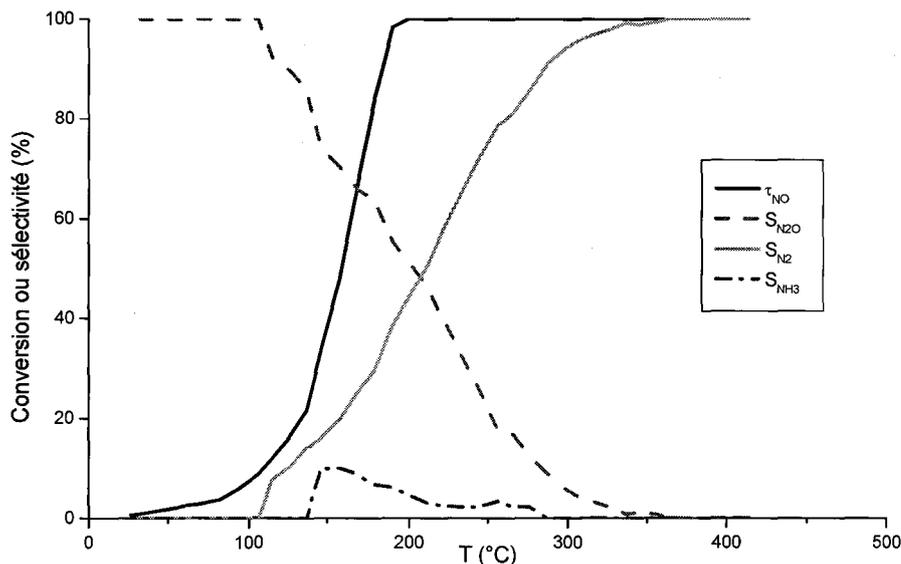


Figure IV-16: Etude en programmation de température sur Pd/LaCoO_3 réduit à 450°C . Pressions initiales en réactifs : $\text{NO}_i = 1.10^{-2}$ atm, $\text{H}_{2i} = 1.10^{-2}$ atm. τ_{NO} représente le taux de conversion de NO . $S_{\text{N}_2\text{O}}$, S_{N_2} et S_{NH_3} représentent la sélectivité en N_2O , N_2 et NH_3 respectivement.

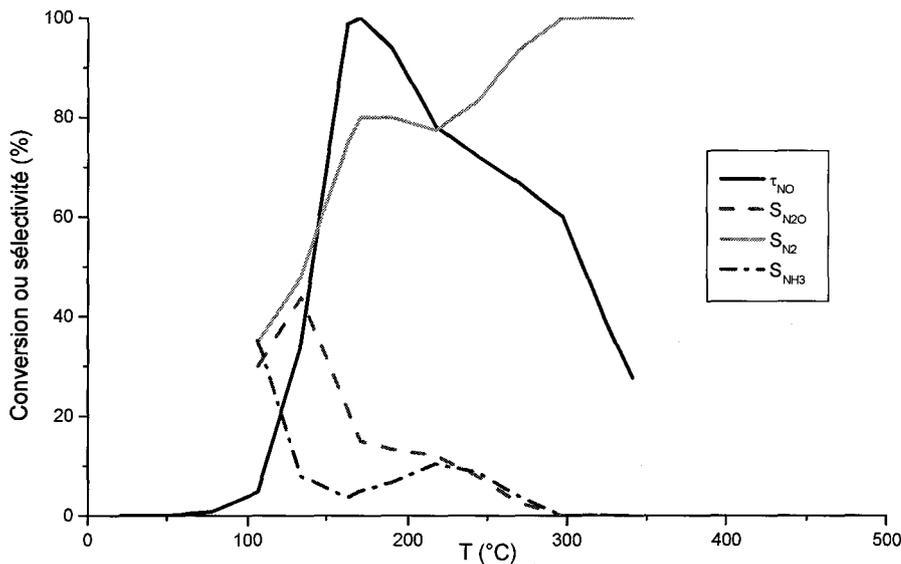
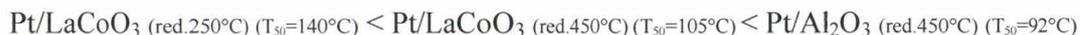


Figure IV-17: Etude en programmation de température sur Pd/LaCoO_3 réduit à 250°C . Pressions initiales en réactifs : $\text{NO}_i = 1.10^{-2}$ atm, $\text{H}_{2i} = 1.10^{-2}$ atm. τ_{NO} représente le taux de conversion de NO . $S_{\text{N}_2\text{O}}$, S_{N_2} et S_{NH_3} représentent la sélectivité en N_2O , N_2 et NH_3 respectivement.

IV.3.1.b Pt/LaCoO₃

Les courbes de conversion et de sélectivité en fonction de la température sur Pt/LaCoO₃ sont reportées sur la figure IV-18 et 19. La séquence d'activité, établie à partir des températures de light-off, montre un comportement différent pour Pt :



Globalement, le platine semble plus performant indépendamment de la nature du support. La meilleure activité de Pt/Al₂O₃ semble, comme dans le cas du palladium, liée à la plus grande aire spécifique de l'alumine qui permet une meilleure dispersion de l'élément actif. Notons que la dispersion du platine est légèrement inférieure à celle du palladium sur alumine (0,75 contre 0,86 pour Pd/Al₂O₃) pour une température de light-off inférieure, ce qui suggère une activité intrinsèque des sites de platine plus grande. Les résultats obtenus sur Pd/LaCoO₃ montrent un comportement différent avec une meilleure activité lorsque le catalyseur est réduit à 450°C. On constate également un comportement singulier sur ce même catalyseur avec l'apparition de deux domaines de conversion. Le minimum observé vers 180°C délimite deux régimes de fonctionnement qui ne sont pas observés sur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C.

Concernant l'examen des courbes de sélectivité, le platine montre des variations complexes, en particulier sur Pt/Al₂O₃. Le dépôt de platine sur LaCoO₃ réduit à 250°C et 450°C apporte des résultats contrastés comparés à ceux obtenus sur Pd/LaCoO₃. On n'observe pas d'effet bénéfique significatif lié au support, au contraire à faible température et faible conversion, la formation de N₂ semble inhibée sur Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C. En ce qui concerne l'ammoniac, on observe une production moins importante en particulier sur le catalyseur réduit à 250°C.

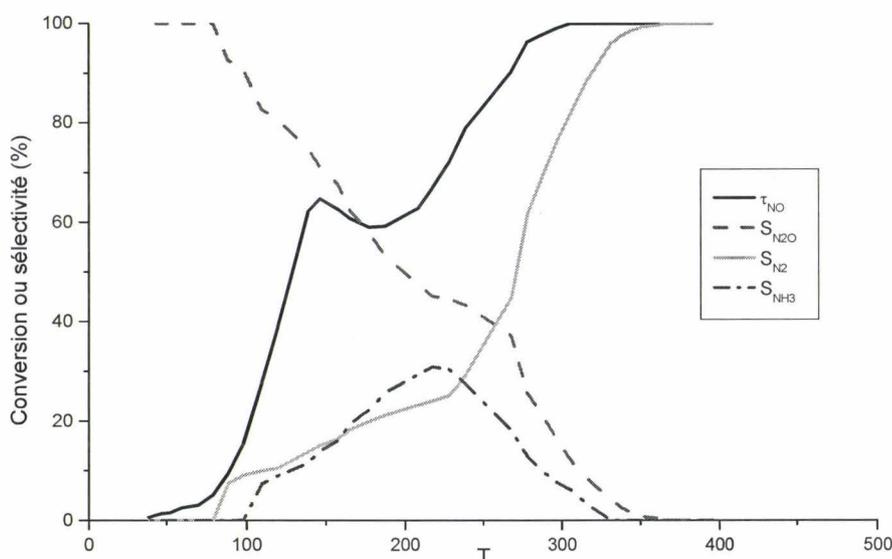


Figure IV-18: Etude en programmation de température sur Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C. Pressions initiales en réactifs : $\text{NO}_i=1.10^{-2}$ atm, $\text{H}_{2i}=1.10^{-2}$ atm. τ_{NO} représente le taux de conversion de NO. $S_{\text{N}_2\text{O}}$, S_{N_2} et S_{NH_3} représentent la sélectivité en N₂O, N₂ et NH₃ respectivement.

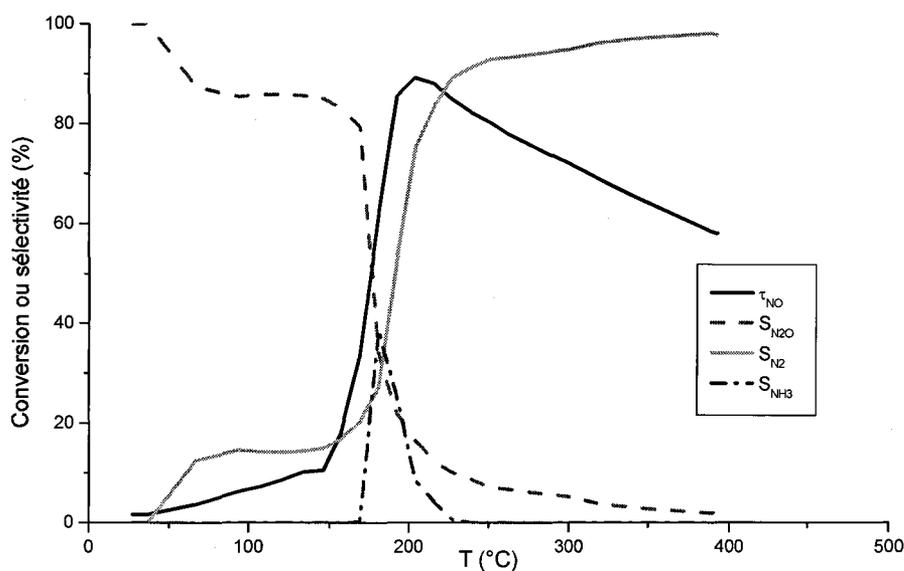


Figure IV-19: Etude en programmation de température sur Pt/LaCoO_3 réduit à 250°C . Pressions initiales en réactifs : $\text{NO}_i = 1.10^{-2}$ atm, $\text{H}_{2i} = 1.10^{-2}$ atm. τ_{NO} représente le taux de conversion de NO. $S_{\text{N}_2\text{O}}$, S_{N_2} et S_{NH_3} représentent la sélectivité en N_2O , N_2 et NH_3 respectivement.

IV.3.2 Etude cinétique de la réaction en régime stationnaire sur Pd et Pd supporté sur LaCoO_3

(i) Effet de la température

L'influence de la température sur la vitesse de transformation de NO et H_2 a été étudiée sur Pt/LaCoO_3 réduit sous H_2 à 450°C et 250°C dans le domaine de température 130 - 172°C .

Les courbes d'Arrhenius obtenus à partir des mesures des vitesses r_{NO} et r_{H_2} sont reportées sous les figures IV-20 et 21.

Les énergies d'activation apparentes, obtenues à partir de la pente des droites, sont reportées dans le tableau IV-5.

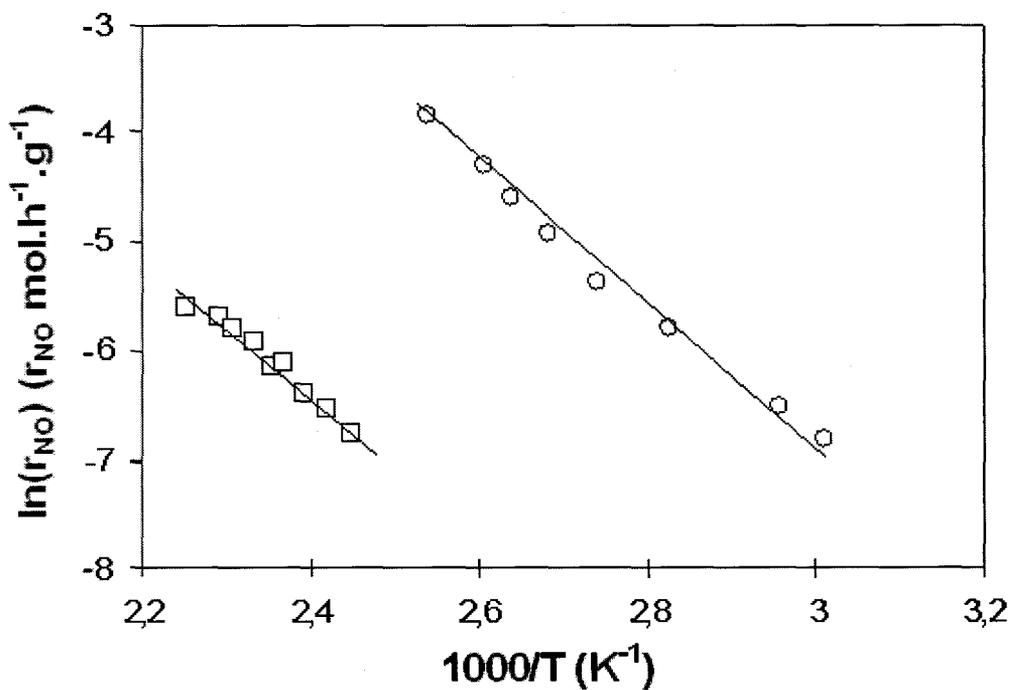


Figure IV-20: Droite d'Arrhenius pour la vitesse de conversion de NO sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (\circ), Pt/LaCoO_3 réduit à 450°C (\square).

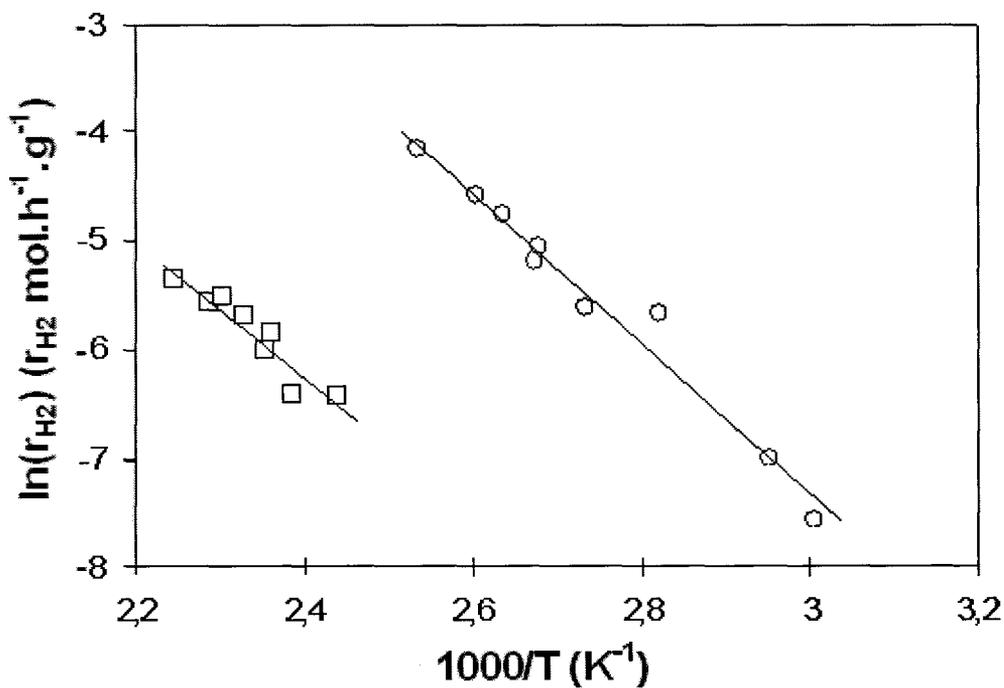


Figure IV-21: Droite d'Arrhenius pour la vitesse de conversion de H_2 pour la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (\circ), Pt/LaCoO_3 réduit à 450°C (\square).

Catalyseur	E_{NO} kJ.mol^{-1}	E_{H} kJ.mol^{-1}
Pt/LaCoO ₃ réd.450°C	51,7	51,7
Pt/Al ₂ O ₃ réd.450°C	52,3	57,4
Pd/LaCoO ₃ réd.450°C	79,7	70,7
Pd/LaCoO ₃ réd.250°C	84,4	81,5
Pd/Al ₂ O ₃ réd.450°C	68,1	54,8

Tableau IV-5: Energies d'activation apparentes obtenues à partir de régressions linéaires des courbes de conversion de NO et H₂ en fonction de la température.

Une étude semblable a été réalisée sur les catalyseurs supportés à base de palladium dans les mêmes conditions stœchiométriques avec des pressions à l'entrée du réacteur égales à 1.10^{-2} atm pour NO et H₂. Les domaines de température de l'étude sont respectivement 50-100°C et 90-130°C sur Pd/ γ -Al₂O₃ et Pd/LaCoO₃.

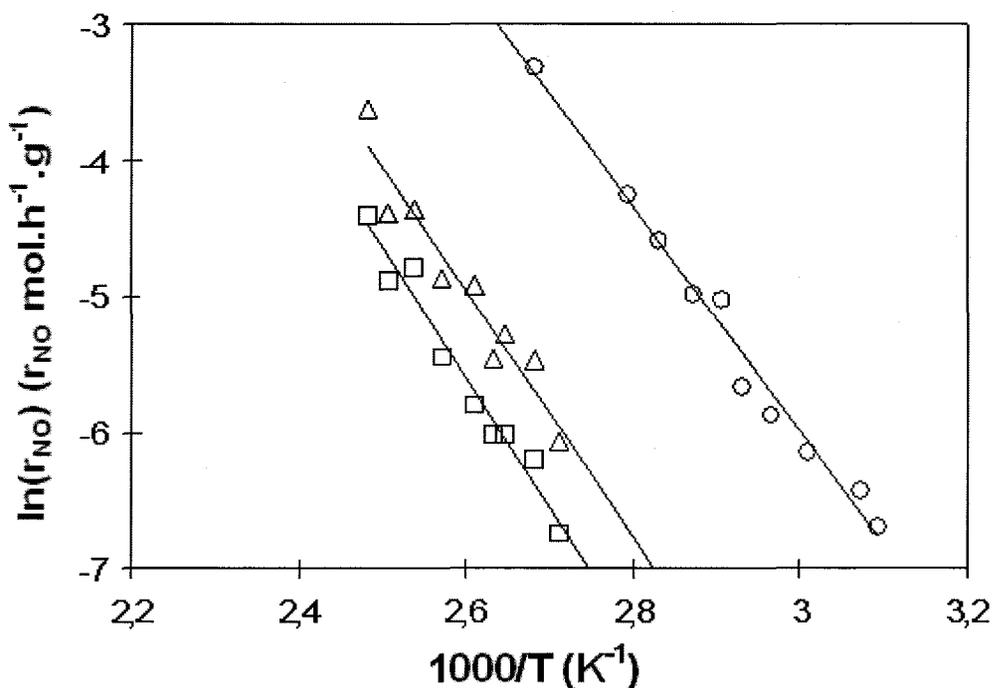


Figure IV-22: Droite d'Arrhenius pour la vitesse de conversion de NO sur Pd/Al₂O₃ (○), Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C (□), Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C (△).

L'examen des énergies d'activation apparentes montrent des amplitudes de variation beaucoup plus importantes sur Pd que sur Pt. Des valeurs plus élevées pour E_{NO} et E_{H} sont obtenues lorsque Pd est supporté sur LaCoO₃. Nous constatons également, sur Pd, des valeurs de E_{NO} systématiquement supérieures à E_{H} . Il est difficile de conclure définitivement sur Pt où

la tendance inverse semble se manifester avec E_{NO} inférieure à E_H. Toutefois, les valeurs de E_{NO} et E_H sur Pt/Al₂O₃ et Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C sont voisines et peuvent varier dans l'intervalle d'erreur. Globalement les valeurs d'énergie d'activation très voisines sur Pt/Al₂O₃ et Pt/LaCoO₃ suggèrent un effet du support plus faible.

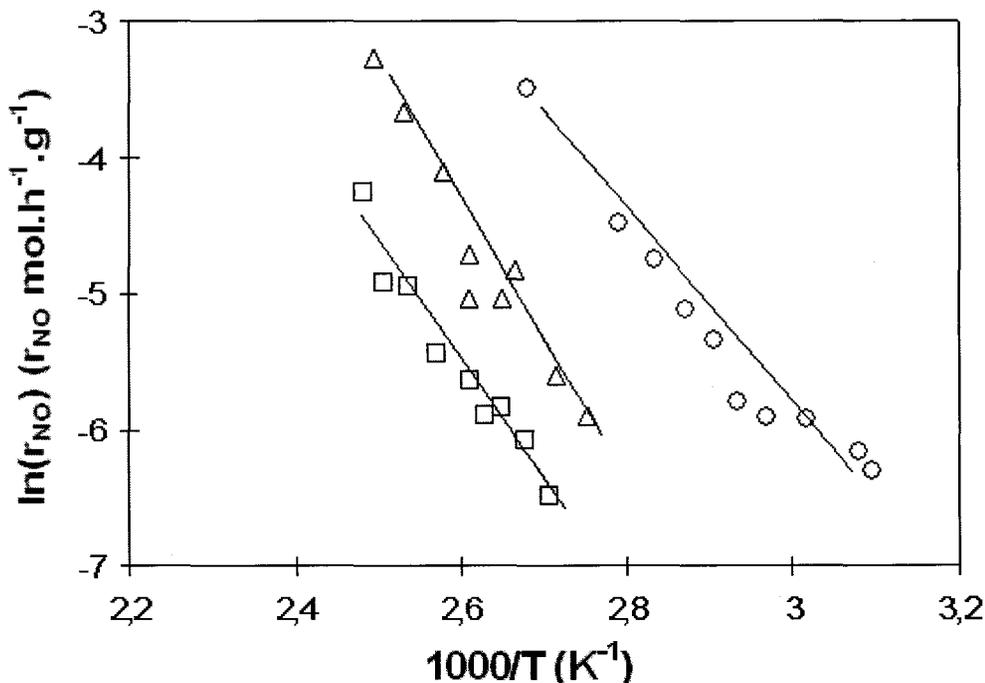


Figure IV-23: Droite d'Arrhenius pour la vitesse de conversion de H₂ pour la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ (○), Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C (□), Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C (Δ).

(ii) Effet des pressions partielles

L'influence des pressions partielles de NO et H₂ sur les vitesses de transformation de NO et H₂ a été étudié à 150°C sur Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C. Les vitesses r_{NO} et r_{H2} sont reportées dans le tableau B-3 avec le rapport des vitesses $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$.

L'ensemble des résultats montrent une activité globale beaucoup plus faible lorsque Pt est dispersé sur LaCoO₃. Les ordres partiels, obtenus par régression linéaire, sont reportés dans le tableau IV-6 et comparés à ceux obtenus sur Pt/Al₂O₃.

Contrairement au catalyseur de référence, on n'observe plus deux domaines de variation pour l'ordre par rapport à la pression d'hydrogène. De la même façon, un seul régime de sélectivité est observable dans le domaine de pression de l'étude avec des variations des rapports $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ et $\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$ en fonction des pressions partielles des réactifs.

Les résultats obtenus sur Pd/LaCoO₃ sont reportés dans les tableaux B-4 et B-5. L'influence du prétraitement d'activation a été étudiée dans ce cas.

Les catalyseurs Pd/LaCoO₃ s'avèrent être moins actifs que Pd/Al₂O₃. La cinétique a été étudiée à 110°C sur Pd/LaCoO₃ prétraité sous H₂ à 250°C et 450°C contre 70°C pour

Pd/Al₂O₃. Une réduction sous H₂ à 450°C semble avoir un effet négatif, les vitesses r_{NO} et r_{H₂} mesurées sont, dans l'ensemble, inférieures à celles enregistrées sur le catalyseur réduit à 250°C.

Catalyseur	P _{NO} (10 ⁻³ atm)	P _{H₂} (10 ⁻³ atm)	m ^a	n ^a	m ^b	m ^b
Pt/LaCoO ₃ ^c réd.450°C	4,4 – 13,5	4,7 – 14,1	-0,33	0,86	-0,51	1,10
Pt/Al ₂ O ₃ ^d	5,6 – 14,7	8,7 – 14,2	-0,40	0,40	-0,61	0,33
		4,8 – 8,7		1,5	-1,6	2,75

Tableau IV-6: Ordres partiels des pressions en NO et H₂ sur les vitesses de consommation de NO et de H₂.
^a: ordres appliqués à la consommation de NO selon la relation r_{NO}=k_{NO}P_{NO}^mP_{H₂}ⁿ. ^b: ordres appliqués à la consommation de H₂ selon la relation r_{H₂}=k_{H₂}P_{NO}^mP_{H₂}ⁿ. ^c: Etude cinétique réalisée à 150°C. ^d: Etude cinétique réalisée à 70°C.

Dans les conditions de température et de pression, la formation des trois produits N₂, N₂O et NH₃ intervient. Les rapports de vitesse $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ et $\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$ n'évoluent pas significativement sur Pd/LaCoO₃, dans le domaine de pression, selon de la nature du prétraitement d'activation. La sélectivité de transformation de NO en N₂, dépendant des valeurs de $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ et $\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$, semble insensible aux conditions opératoires. Par contre, cette insensibilité aux conditions de pression partielle n'est pas observée sur Pt/LaCoO₃. Il est difficile de comparer les sélectivités sur Pt/LaCoO₃ et Pd/LaCoO₃. En effet, les mesures de sélectivité n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions de température. Le choix d'une température plus élevée pour étudier la cinétique de la réaction NO+H₂ sur Pt/LaCoO₃ (150°C contre 110°C sur Pd/LaCoO₃) peut entraîner des modifications dans la composition de surface en espèces adsorbées consécutivement à la désorption partielle des molécules NO adsorbées, ou à leur dissociation ou encore à l'adsorption d'hydrogène sur les sites libérés. L'ensemble de ces processus pourrait, d'une certaine façon, expliquer la formation accentuée d'ammoniac sur Pt/LaCoO₃.

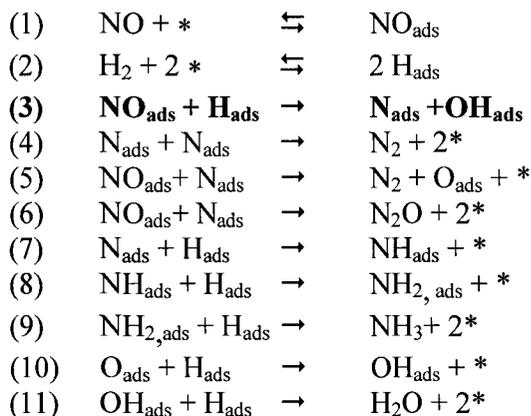
Catalyseur	P _{NO} (10 ⁻³ atm)	P _{H₂} (10 ⁻³ atm)	m ^a	n ^a	m ^b	m ^b
Pd/LaCoO ₃ ^c réd.450°C	1,3 – 14,4	4,6 – 13,4	-0,73	1,02	-0,61	0,84
Pd/LaCoO ₃ ^c réd.250°C	1,5 – 9,0	3,8 – 10,9	-0,44	1,03	-0,54	1,13
Pd/Al ₂ O ₃ ^d réd.450°C	2,9 – 12,8	4,2 – 13,4	-0,39	0,67	-0,48	0,50

Tableau IV-7: Ordres partiels des pressions en NO et H₂ sur les vitesses de consommation de NO et de H₂.
^a: ordres appliqués à la consommation de NO selon la relation r_{NO}=k_{NO}P_{NO}^mP_{H₂}ⁿ. ^b: ordres appliqués à la consommation de H₂ selon la relation r_{H₂}=k_{H₂}P_{NO}^mP_{H₂}ⁿ. ^c: Etude cinétique réalisée à 110°C. ^d: Etude cinétique réalisée à 70°C.

IV.3.3 Discussion sur les mécanismes de réaction sur M/LaCoO₃ (M = Pt ou Pd)

Contrairement à la réduction de NO par CO, la cinétique de la réaction NO+H₂ sur les métaux nobles a fait l'objet d'un nombre restreint de publications, en particulier lorsque les métaux sont déposés sur des supports réductibles. Nous avons montré, dans la première partie de ce chapitre, que cette réaction sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ peut être décrite par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood faisant intervenir la séquence suivante :

Mécanisme 1 :



Dans le cas du catalyseur Pt/Al₂O₃, l'étape de dissociation pourrait faire intervenir une espèce H₂ adsorbée moléculairement, en particulier en lorsque le catalyseur est soumis à un excès de NO. La compétition d'adsorption entre NO et H₂ est largement en faveur de NO. La probabilité de trouver deux sites libres pour adsorber dissociativement H₂ serait donc très faible. Nous avons considéré ces résultats pour exploiter les mesures cinétiques obtenues sur Pd/LaCoO₃ et Pt/LaCoO₃.

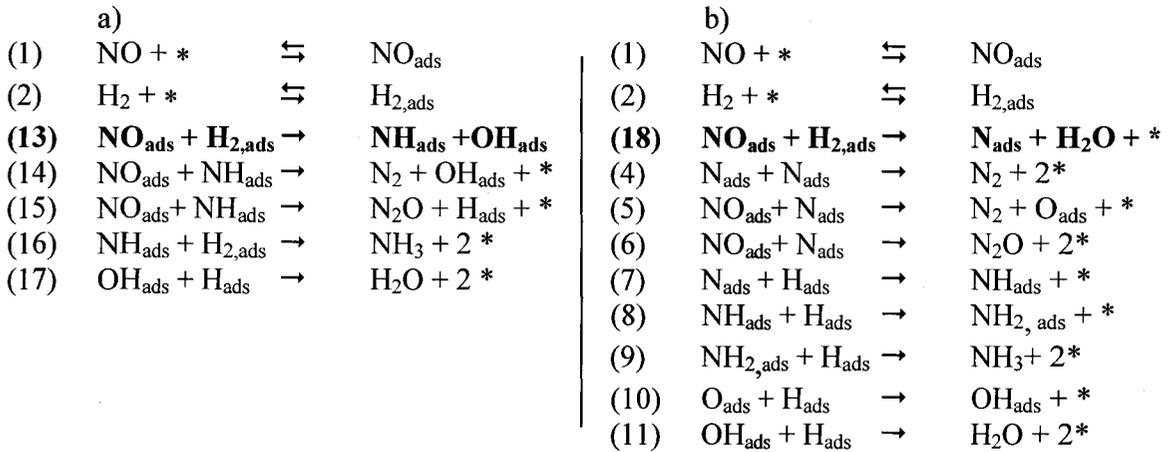
IV.3.3.a Equation de vitesse et calcul des constantes cinétiques et thermodynamiques sur Pd/LaCoO₃

L'examen des ordres de réaction par rapport à la pression partielle de NO, dans des conditions de pression comparables, montre qu'ils deviennent plus négatifs. Cette tendance se manifeste plus particulièrement sur Pd/LaCoO₃ préréduit sous H₂ à 450°C. Une accentuation de l'effet inhibiteur de NO pourrait expliquer l'augmentation des énergies d'activation apparentes comparées à celles mesurées sur Pd/Al₂O₃ (cf. tableau IV-5). En même temps, l'ordre par rapport à la pression partielle d'hydrogène tend vers 1.

Dans ces conditions l'équation de vitesse suivant, préalablement établie sur Pd/Al₂O₃, ne semble plus convenir.

$$r_{\text{NO}} = \frac{k_3 \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}}{\left(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right)^2} \quad (26)$$

En effet, le domaine de variation de l'ordre par rapport à H₂, entre 0,5 et -0,5, exclut la valeur expérimentale. Nous avons donc considéré le mécanisme 3, précédemment discuté :



A partir de ce mécanisme, l'équation suivante peut être établie :

$$r_{NO} = \frac{k_{13} \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})^2} \quad (28)$$

Cette équation admet des valeurs comprises entre -1 et 1 pour l'ordre partiel en hydrogène. Nous avons comparé les paramètres λ_i et k_i calculés à partir de ces deux équations (26) et (28), sur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C, à partir des deux méthodes graphiques et

statistiques décrites précédemment. La représentation graphique de $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}}$ et $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}}$ en fonction de P_{NO} permet de calculer les valeurs de λ_{NO} et $k_{13} \lambda_H$ à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

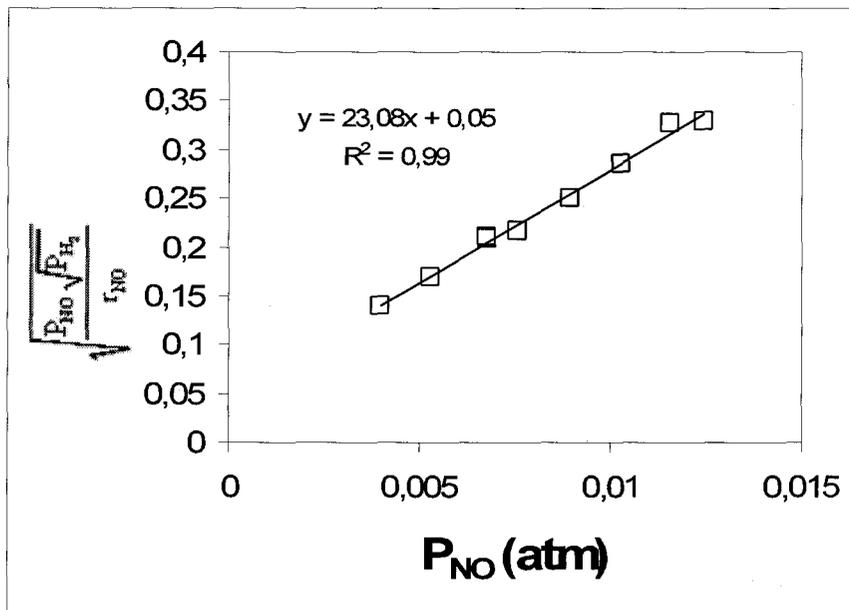


Figure IV-24: Représentation graphique $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}} = f(P_{NO})$ pour Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C.

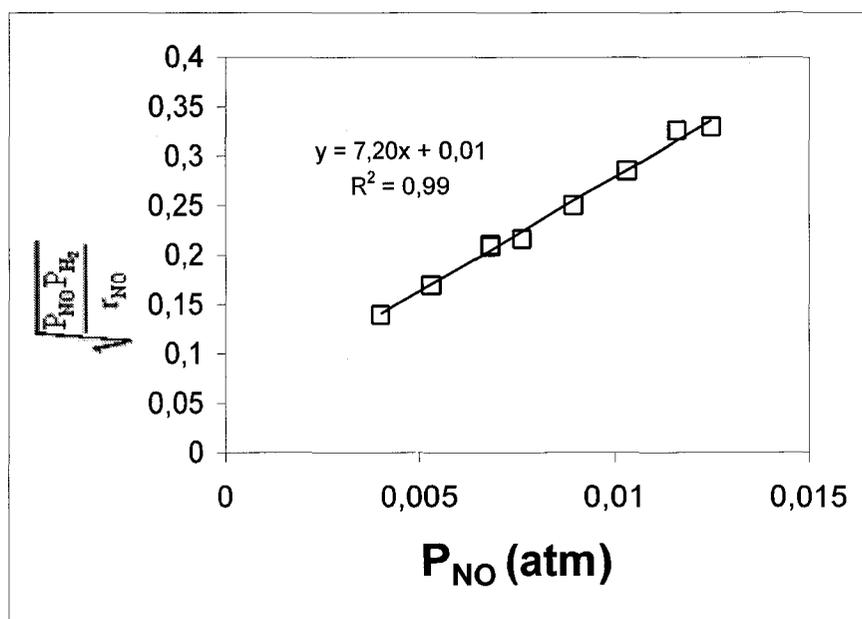


Figure IV-25: Représentation graphique $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}} = f(P_{NO})$ pour Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C.

La figure IV-26 montre une bonne corrélation entre les vitesses expérimentales et calculées à partir des équations (26) et (28) sur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C.

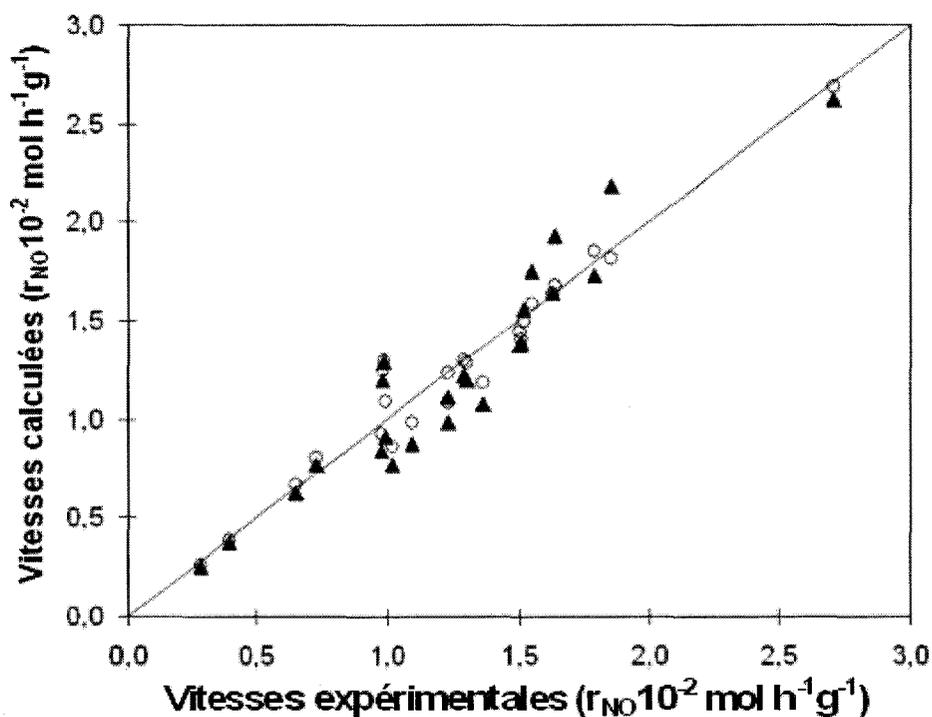


Figure IV-26: Corrélation entre les vitesses expérimentales et calculées sur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C selon le mécanisme 1 (équation (26) (○), et le mécanisme 3 (équation (28) (▲).

Les valeurs λ_i et k_i , reportées dans le tableau IV-8, sont comparées avec les valeurs obtenues sur Pd/Al₂O₃.

Catalyseur	Mécanisme envisagé	k_3 ou k_{13} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_{H_2} (atm ⁻¹)	$k_3\sqrt{\lambda_{H_2}}$ ou $k_{13}\lambda_{H_2}$
Pd/Al ₂ O ₃ réd. 450°C	1	[b] 0,35 ± 0,05	435 ± 65	0,40 ± 0,06	0,216
			48,8 ± 7,3 ^c	(5,5 ± 0,8).10 ^{-2c}	-
Pd/LaCoO ₃ réd. 250°C	1	[a] -	481	-	0,455
		[b] 0,77 ± 0,12	502 ± 75	0,30 ± 0,05	0,457
	3	[a] -	419	-	9,3
		[b] 0,32 ± 0,05	499 ± 75	16 ± 3	5,2

Tableau IV-8: Détermination des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption de NO et H₂ sur Pd/Al₂O₃ et Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C selon les mécanismes envisagés. [a] méthode graphique. [b] optimisation numérique. ^c correspond aux estimations des paramètres à 110°C.

La comparaison des jeux de valeurs obtenus à partir des deux méthodes, graphiques ou statistiques, montre également un bon accord. La valeur estimée à la même température montre une augmentation des différents λ_i sur Pd/LaCoO₃. Le calcul du rapport des constantes $\lambda_{NO}/\lambda_{H_2}$, obtenu à partir de l'équation découlant du mécanisme 1, donne respectivement 900 et 1700 sur Pd/Al₂O₃ et Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C. Ces données sont en bon accord avec les variations des ordres apparents par rapport à la pression partielle de NO. En effet, la compétition d'adsorption semble plus en faveur de NO sur les sites Pd supportés sur LaCoO₃, renforçant son caractère inhibiteur. En revanche, la valeur obtenue en considérant le mécanisme 3 est égale à 31 pour $\lambda_{NO}/\lambda_{H_2}$.

La même démarche a été suivie pour le catalyseur préréduit sous H₂ à 450°C. Les paramètres λ_{NO} et $(k_3\lambda_{H_2})^n$ (avec n = 0,5 ou 1) sont calculés à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire $\sqrt{\frac{P_{NO}P_{H_2}}{r_{NO}}}$ et $\sqrt{\frac{P_{NO}\sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}}$ en fonction de P_{NO} (cf. figures IV-27 et 28).

Les valeurs optimisées, reportées dans le tableau IV-9, ne conduisent pas à une bonne corrélation (cf. figure IV-29).

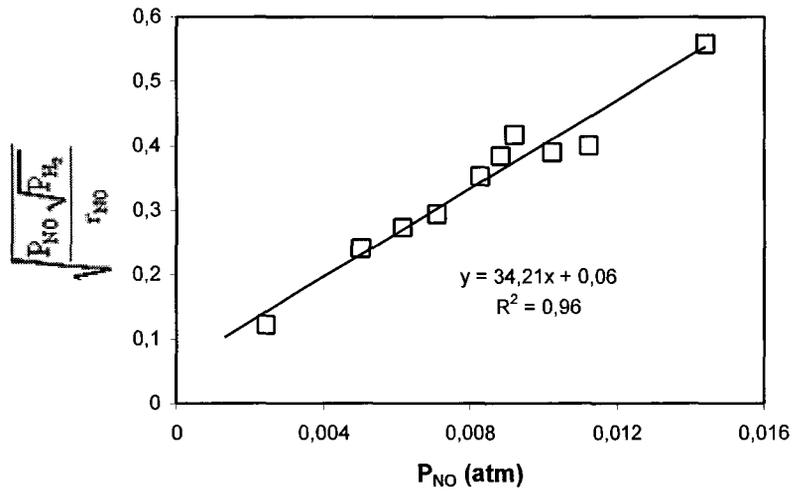


Figure IV-27: Représentation graphique $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}} = f(P_{NO})$ pour Pd/LaCo₃ réduit à 450°C.

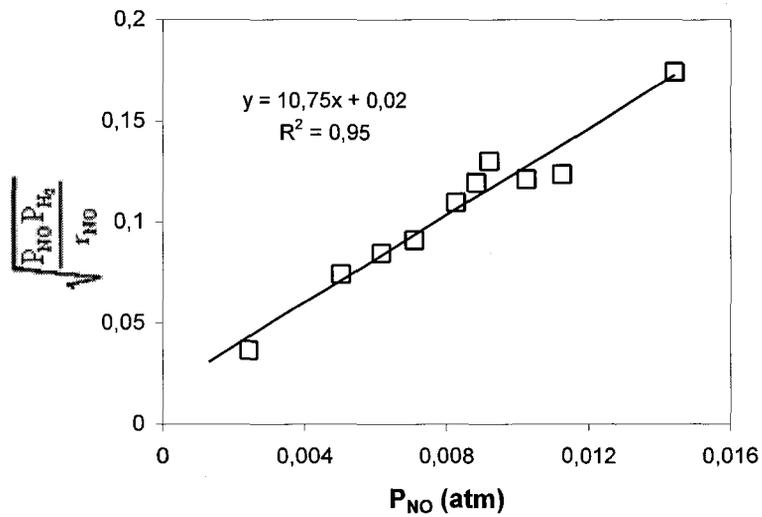


Figure IV-28: Représentation graphique $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}} = f(P_{NO})$ pour Pd/LaCo₃ réduit à 450°C.

Catalyseur	Mécanisme envisagé	k ₃ ou k ₁₃ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ _{NO} (atm ⁻¹)	λ _H (atm ⁻¹)	k ₃ √λ _H
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C	1	[a] -	568	-	0,485
		[b] (8,0 ± 1,2).10 ⁻²	556 ± 83	11 ± 2	0,265
	3	[a] -	621	-	5,4
		[b] (9,0 ± 1,3).10 ⁻²	748 ± 110	36 ± 3	3,3

Tableau IV-9: Détermination des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption de NO et H₂ sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C selon les mécanismes envisagés. [a] méthode graphique. [b] optimisation numérique.

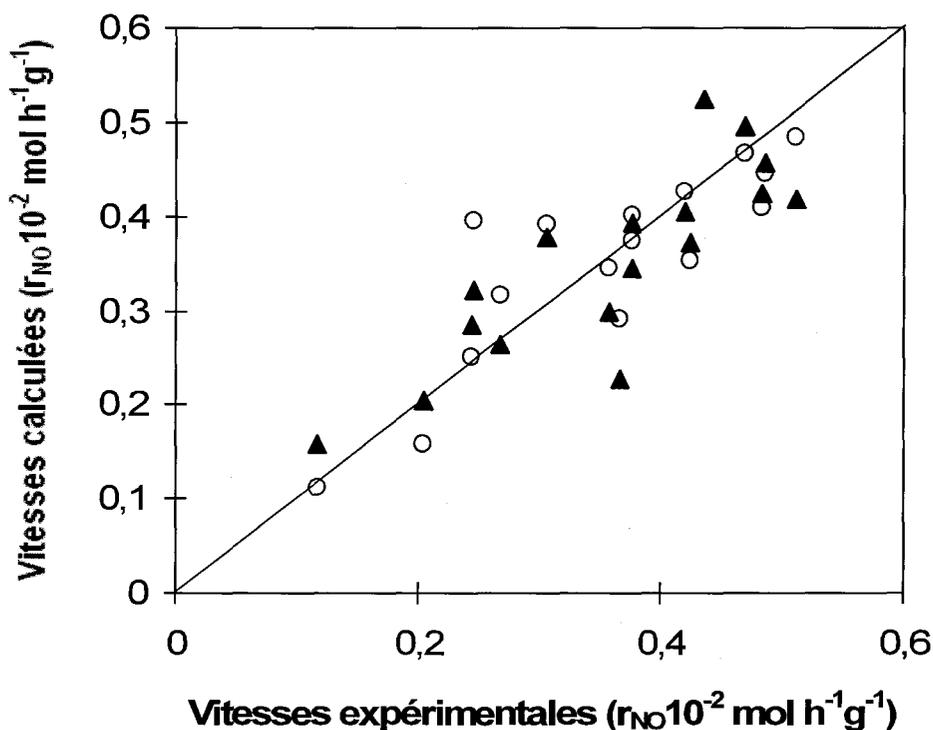
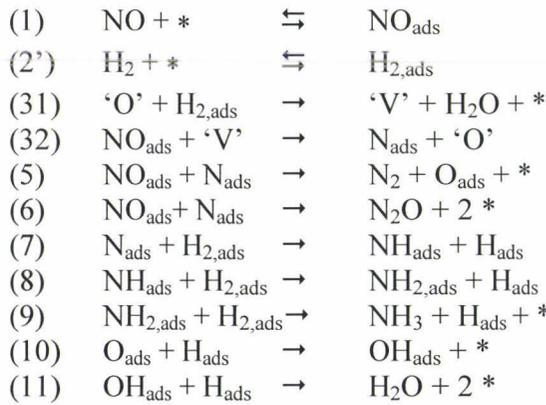


Figure IV-29 : Corrélation entre les vitesses expérimentales et calculées sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C selon le mécanisme 2 (équation (12)) (○), et le mécanisme 3 (équation (19)) (▲).

Nous avons considéré un mécanisme alternatif pour représenter l'influence des pressions partielles des réactifs sur la vitesse de transformation de NO. Rappelons que, dans le cas où on réduit la pérovskite, différentes interactions peuvent se manifester entre les particules de palladium et le support réduit. Par exemple, Barrera et Coll [20, 21] proposaient la formation d'entités Pd/LaO_x au cours de la réduction de Pd/La₂O₃-Al₂O₃. Quant à Mergler et Nieuwenhuys [22], ils considèrent une interaction entre Pd et CoO_x ou MoO_x. Dans l'ensemble de ces exemples, on observe une amélioration de la sélectivité de formation de N₂, que les auteurs attribuent à la nature de cette interaction, où les sites Pd⁰ pourraient interagir

avec des lacunes anioniques provenant de la réduction partielle en surface de La₂O₃ et/ou Co³⁺ dans les sites octaédriques de la pérovskite. Un argument en faveur de cette hypothèse est l'effet catalytique du métal noble sur la réduction partielle de la pérovskite. L'intensité et la nature de l'interaction peut avoir des conséquences sur les performances catalytiques : les entités LaO_x ou CoO_x pourraient altérer les propriétés d'adsorption des métaux nobles. L'amélioration de la sélectivité observée pourrait, dans ces conditions, s'expliquer à partir du même mécanisme en considérant une modification des vitesses des étapes élémentaires. Cette hypothèse ne semble pas convaincante sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C où il n'y a pas une bonne convergence entre les vitesses expérimentales et les vitesses calculées à partir des mécanismes 1 et 3, considérant uniquement des étapes élémentaires sur les sites métalliques. Dans ces conditions, nous avons considéré la création de nouveaux sites à la périphérie des particules métalliques associant l'élément métallique Pd⁰ et une lacune anionique.

A partir de ces considérations, nous pouvons proposer le mécanisme 4, où NO et H₂ s'adsorbent sur le palladium et NO chimisorbé sur le métal se dissocie sur une lacune anionique :



où $\theta_v = 1 - \theta_o$, représente la fraction de lacunes anioniques et θ_o la fraction d'espèces oxygène du support. Il peut alors être établi que $r_{\text{NO}} = k_{32} \theta_{\text{NO}}^* \theta_v$, en considérant les développements dans la partie précédente. Dans ces équations, les espèces adsorbées sur les sites métalliques seront notées θ_i^* , pour se référer au symbole représentant les sites métalliques libres, *.

L'application du principe de l'état quasi stationnaire aux espèces 'V' conduit à l'équation suivante :

$$\frac{d\theta_v}{dt} = k_{31} \theta_o \theta_{\text{H}_2}^* - k_{32} \theta_{\text{NO}}^* \theta_v = k_{31} \theta_{\text{H}_2}^* (1 - \theta_v) - k_{32} \theta_{\text{NO}}^* \theta_v = 0$$

d'où :

$$\theta_v = \frac{k_{31} \theta_{\text{H}_2}^*}{k_{32} \theta_{\text{NO}}^* \theta_v + k_{31} \theta_{\text{H}_2}^*}$$

avec :

$$\theta_{NO}^* = \frac{\lambda_{NO} P_{NO}}{1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2}}$$

et, en supposant une adsorption moléculaire de H₂ :

$$\theta_H^* = \frac{\lambda_H P_{H_2}}{1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2}}$$

En fait, certaines études antérieures ont montré qu'il était difficile de discriminer deux mécanismes d'un point de vue statistique [6]. Dans le cas présent, les variations d'énergie d'activation et les valeurs des ordres ne donnent pas d'indications permettant d'exclure le mécanisme 3. Par conséquent, nous avons envisagé ces deux mécanismes pour décrire la réaction NO+H₂ sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C. Dans ce cas l'équation suivante doit être considérée :

$$r_{NO} = \frac{k_{13} \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})^2} + \frac{k_{31} k_{32} \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{(k_{32} \lambda_{NO} P_{NO} + k_{31} \lambda_H P_{H_2})(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})} \quad (33)$$

Cette équation ne peut être linéarisée. Les valeurs des variables ajustables, λ_i et k_n , ont été optimisées à partir d'une méthode d'optimisation. Les résultats, reportés dans le tableau IV-10 et sont comparés à ceux obtenus sur Pd/Al₂O₃.

Catalyseur	Equation envisagée	k ₃ ou k ₁₃ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k ₃₁ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k ₃₂ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_H (atm ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃ réd. 450°C	26	1,08 ± 0,32	-	-	48,8 ± 7,3	5,5.10 ⁻² ± 0,8.10 ⁻²
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C	33	≈ 0	3,3.10 ⁻² ± 0,5.10 ⁻²	0,32 ± 0,05	500 ± 75	60 ± 9

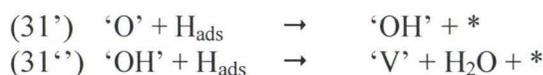
Tableau IV-10 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques optimisés à 110°C pour la réaction NO+H₂ sur des catalyseurs à base de palladium.

Le point essentiel repose sur la valeur négligeable de la constante k_{13} , qui représente le mécanisme 3 et donc associée à la dissociation de NO sur le métal. Dans ces conditions, l'équation de vitesse (33) se réduit au second terme et nous pouvons conclure que le mécanisme bifonctionnel est le plus vraisemblable. La comparaison des valeurs des constantes d'équilibre d'adsorption souligne les mêmes tendances observées après préréduction du catalyseur sous 250°C avec une augmentation significative des différents λ_i , en particulier pour λ_H . Le fait que le rapport λ_{NO}/λ_H soit plus faible que sur Pd/Al₂O₃ nous a amené à considérer le cas d'une adsorption dissociative.

Dans ce cas, l'équation introduite dans le code de calcul est la suivante :

$$r_{\text{NO}} = \frac{k_3 \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}}{\left(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right)^2} + \frac{k_{31} k_{32} \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}}{\left(k_{32} \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + k_{31} \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right) \left(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right)} \quad (34)$$

k_{31} , correspondant à la constante de vitesse de la première des réactions suivantes :



Les résultats obtenus sont assez semblables avec des valeurs respectivement égales à $(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $(5,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \text{ mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $380 \pm 60 \text{ atm}^{-1}$, $64 \pm 10 \text{ atm}^{-1}$ pour k_{31} , k_{32} , λ_{NO} et λ_{H} . On retrouve également une valeur proche de zéro pour k_3 , on aboutit donc à la même conclusion que précédemment.

Nous avons confronté les mesures de vitesse obtenues sur le catalyseur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C. Là encore, nous avons considéré indifféremment l'intervention du mécanisme monofonctionnel, où seul le métal intervient, ou le mécanisme bifonctionnel, où un site de palladium est associé à une lacune anionique. L'optimisation de l'équation (33), à l'aide du solveur, fournit les solutions du tableau IV-11.

Catalyseur	Equation envisagée	k_{13} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k_{31} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k_{32} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_{H} (atm ⁻¹)
Pd/LaCoO ₃ réd. 250°C	33	0,7 ± 0,1	≈ 0	0,49 ± 0,06	502 ± 75	0,35 ± 0,04

Tableau IV-11 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques optimisés à 110°C selon l'équation (33) pour la réaction NO+H₂ sur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C.

Ces résultats confirment les observations précédentes privilégiant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. En effet, la valeur proche de zéro obtenue pour la constante de vitesse k_{31} exclue la participation d'un mécanisme bifonctionnel.

Finalement, nous avons tenté de quantifier l'effet de la température sur les constantes de vitesse et les constantes d'équilibre d'adsorption de NO et H₂. Il s'agit de déterminer les valeurs des énergies d'activation E_n et les enthalpies d'adsorption de NO et H₂ ($\Delta H_{\text{ads,NO}}$, $\Delta H_{\text{ads,H}}$) et les facteurs préexponentiels A_n et f_i associés aux constantes de vitesse k_n et aux constantes d'équilibre d'adsorption λ_i à partir des expressions suivantes :

$$k_n = A_n e^{-\left(\frac{E_n}{RT}\right)}$$

$$\lambda_i = f_i e^{-\left(\frac{\Delta H_{\text{ads},i}}{RT}\right)} \quad \text{avec } f_i = e^{\frac{\Delta S_{\text{ads},i}}{R}}$$

Ces paramètres ont été optimisés à partir des mesures de vitesse obtenues à pression et température variables, et sont reportés dans les tableaux IV-12 et 13.

Catalyseur	A ₃ ^a ou A ₁₃	A ₃₁ ^a	A ₃₂ ^a	E ₃ ^b ou A ₁₃	E ₃₁ ^b	E ₃₂ ^b
Pd/Al ₂ O ₃ réd. 450°C	970 ± 110	-	-	75 ± 8	-	-
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C	-	5,1 ± 0,8	7 ± 1,1	-	75 ± 12	70 ± 11

Tableau IV-12 : Facteurs préexponentiels et énergies d'activation pour la réaction NO+H₂ sur des catalyseurs à base de palladium. ^a 10⁶ mol.h⁻¹.g⁻¹. ^b kJ.mol⁻¹.

Catalyseur	f _{NO} ^a	f _H ^a	ΔH _{NO} ^b	ΔH _H ^b
Pd/Al ₂ O ₃ réd. 450°C	7,2 ± 0,8	3,5 ± 0,4	-42,6 ± 5,0	-16,6 ± 2,0
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C	3,6 ± 0,5	3,5 ± 0,5	-49,0 ± 7,3	-29,1 ± 4,3

Tableau IV-13 : Facteurs préexponentiels et énergies d'adsorption pour la réaction NO+H₂ sur des catalyseurs à base de palladium. ^a 10⁻⁴ atm⁻¹. ^b kJ.mol⁻¹.

Plusieurs commentaires peuvent être extraits de la comparaison avec les résultats obtenus sur Pd/Al₂O₃.

Il est intéressant d'observer que l'énergie d'activation correspondant à la restauration des espèces oxygène réactives du support est légèrement inférieure à celle obtenue pour l'étape (32), associée à leur consommation. Les variations observées, comprises dans l'intervalle d'erreur, suggèrent que ce mécanisme bifonctionnel prévaudra dans une large gamme de température, ce qui peut conférer à ce type de matériau, un intérêt en catalyse de post-combustion automobile. En effet, des études antérieures, menées au laboratoire, concernant Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ [25] et Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ [26] montrent qu'une réduction extensive de la cérine a lieu généralement au-delà de 280°C, ce qui conduit à la perte de l'interaction métal/support. Au-delà de 300°C, nous avons montré que le comportement cinétique de Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ est identique à Pt-Rh/Al₂O₃ où seuls les métaux nobles catalysent la réaction CO+NO.

Un second point de discussion peut être introduit par la comparaison de ΔH_{ads,i}. Globalement, les valeurs de ΔH_{ads,NO} et ΔH_{ads,H} sont inférieures à celles estimées à partir de l'étude microcinétique. Dans le cas du palladium, la chaleur d'adsorption de NO varie entre -134 et -100 kJ.mol⁻¹ lorsque le taux de recouvrement évolue de 0 à 1. Les valeurs proches sur Pd/Al₂O₃ et Pd/LaCoO₃, respectivement -43 et -49 kJ.mol⁻¹, sont plus faibles. Toutefois, nous devons considérer la nature de la surface sur lesquelles ont été calculées ces valeurs. Dans le cas de l'étude microcinétique, les valeurs sont estimées sur des monocristaux Pd(111) contrairement à notre étude où le catalyseur est polycristallin. Dans le cas de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène, ΔH_{ads,H}, celle-ci est égale à 259 kJ.mol⁻¹ sur une surface nue et tend vers 144,4 lorsque le taux de recouvrement tend vers 1. Des différences beaucoup plus importantes sont observées avec nos valeurs expérimentales déduites de l'étude cinétique. Dans ces conditions l'adsorption de H₂ apparaît plausible et semble correspondre à l'ordre de grandeur obtenu dans ce cas par Shustorovitch [27].

IV.3.3.b Equation de vitesse et calcul des constantes cinétiques et thermodynamiques sur Pt/LaCoO₃

Dans le cas du catalyseur Pt/LaCoO₃, nous nous sommes limités au cas d'une préréduction sous H₂ à 450°C avant réaction. L'étude des énergies d'activation (cf. tableau IV-5) ne montre pas d'évolution significative en comparaison avec le catalyseur de référence Pt/Al₂O₃. Concernant l'influence des pressions partielles de NO et H₂, les évolutions complexes observées sur Pt/Al₂O₃ ne semblent pas se reproduire. Par ailleurs, l'examen des courbes de sélectivité montre une production d'ammoniac plus importante que celle rapportée sur les catalyseurs à base de palladium. Toutefois, l'étude cinétique, dans le cas présent, n'a pas été réalisée à la même température que sur Pd/LaCoO₃, dans ces conditions il est difficile de comparer.

Nous avons considéré, dans l'exploitation des vitesses de transformation de NO, l'intervention du mécanisme 4. Dans ces conditions, nous avons comparé les vitesses de réaction expérimentales et calculées à partir de l'équation de vitesse (33). Nous avons également considéré les deux hypothèses concernant le mode d'adsorption de H₂, dissociatif ou moléculaire. Une meilleure optimisation est obtenue à partir de cette dernière hypothèse, à partir de l'équation (34), avec une valeur pour le résidu plus faible (cf. tableau IV-14).

Catalyseur	Equation envisagée	k ₃ ou k ₁₃ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k ₃₁ ou k _{31'} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k ₃₂ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ _{NO} (atm ⁻¹)	λ _H (atm ⁻¹)	Résidu
Pt/LaCoO ₃ réd. 450°C	33	1,8.10 ⁻²	3,9.10 ⁻³	0,14	280	50	5,4.10 ⁻⁷
	34	7,3.10 ⁻³	5,1.10 ⁻³	0,14	200	30	6,0.10 ⁻⁷

Tableau IV-14 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques optimisés à 145°C pour la réaction NO+H₂ sur Pt/LaCoO₃.

Le résultat de l'optimisation ne met pas en évidence la prédominance d'un mécanisme, les deux mécanismes, mono et bi fonctionnel, devront être considérés en particulier dans le cas où l'hydrogène moléculaire est l'espèce réactive.

Au regard de ces résultats, Pd/LaCoO₃ et Pt/LaCoO₃ présentent des comportements catalytiques différents. En effet, seul le mécanisme bifonctionnel intervient sur Pd/LaCoO₃ après réduction à 450°C. En revanche, le comportement de Pt/LaCoO₃ présente certaines similitudes avec Pt/Al₂O₃.

En fait, l'intervention d'un mécanisme bifonctionnel, au détriment d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, va dépendre de l'étendue de l'interface métal/support. On peut considérer que celle-ci sera plus importante dans le cas où les métaux sont bien dispersés. Par conséquent, la contribution devrait être plus importante pour Pd/LaCoO₃ présentant une dispersion supérieure à celle de Pt/LaCoO₃ (0,16 contre 0,08).

Examinons maintenant le rapport des constantes d'équilibre d'adsorption, calculé à 145 °C, $\frac{\lambda_{NO}}{\lambda_H}$, égal à 7 sur Pt/LaCoO₃ contre 30 sur Pd/LaCoO₃ préréduit dans les mêmes

conditions de température, à 450°C. Leur comparaison montre une compétition en faveur de NO, indépendamment de la nature du métal. Toutefois, l'adsorption d'hydrogène semble plus favorisée sur Pt que sur Pd. A partir de cette observation il est possible d'expliquer une formation d'ammoniac plus importante sur Pt/LaCoO₃, où la fraction en site métallique occupée par l'hydrogène sera plus grande que sur Pd/LaCoO₃.

Concernant l'étape de dissociation de NO sur une lacune anionique, le calcul de la constante k₃₂ à 145°C sur Pd/LaCoO₃, à partir des valeurs du tableau IV-12, fournit une valeur supérieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue sur Pt/LaCoO₃, ce qui va dans le sens d'une catalyse bifonctionnelle sur le catalyseur à base de Pd contrairement à Pt ou le mécanisme monofonctionnel subsiste.

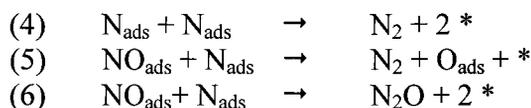
Le point le plus important est sans doute apporté par l'examen des constantes de vitesse k₃₁ et k₃₂ à 145°C correspondant à la formation des lacunes anioniques et à la régénération des espèces oxygène via la dissociation de NO. La valeur obtenue pour le rapport $\frac{k_{31}}{k_{32}}$ est voisine de 3,7.10⁻² à 110 °C. Nous disposons de la valeur pour Pd/LaCoO₃, calculée à partir des valeurs des facteurs préexponentiels et des énergies d'activation (cf. tableaux IV-12 et 13). La valeur numérique obtenue, proche de 0,2, suggère que la concentration en lacunes anioniques sera plus importante au voisinage des particules de Pd que celles de Pt. A cette température, θ_v , sur Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C, serait très faible. Cette comparaison nous permet, en partie, d'expliquer l'allure complexe du profil de conversion de NO obtenu sur Pt/LaCoO₃ pré-réduit à 450°C (cf. figure IV-18). Deux domaines de conversion distincts sont observables. La conversion de NO débute au-delà de 50°C puis tend vers un maximum à 144°C correspondant à une conversion proche de 62%. Au-delà, la conversion décroît pour tendre vers un minimum. Une fois atteint 180°C, la conversion de NO augmente à nouveau. La température choisie pour étudier la cinétique de la réaction NO+H₂ se situe dans un domaine intermédiaire où coexistent les deux régimes de conversion. Nous pouvons supposer qu'à basse température la l'interaction métal/support sera préservée sur Pt/LaCoO₃. Dans ce cas le mécanisme bifonctionnel prévaudra. Contrairement à Pd/LaCoO₃, l'étape de formation des lacunes serait beaucoup plus lente que celle correspondant à leur consommation sur Pt/LaCoO₃. Une augmentation de température pourrait accentuer cette tendance de façon à rendre θ_v et la vitesse de transformation de NO, $r_{NO} = k_{32} \theta_{NO}^* \theta_v$, infiniment faibles. Ainsi, le catalyseur Pt/LaCoO₃ retrouverait un comportement cinétique semblable à celui observé sur Pt/Al₂O₃ au-delà de 180°C.

IV.3.3.c Sélectivité de transformation de NO en N₂O

Nous avons précédemment défini la sélectivité S_{N₂O}. Elle dépend des vitesses relatives

$$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} \text{ et } \frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}.$$

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux étapes de formation de N₂ en N₂O.



Nous avons montré qu'il est possible d'exprimer $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ en fonction des constantes de vitesse k_i et des taux de recouvrement θ_i (i = N ou NO). L'application du principe de l'état

quasi-stationnaire et l'approximation consistant à considérer $\theta_H \ll \theta_{NO}$ conduit à l'expression suivante :

$$4 \frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} + 1 = \frac{(k_5 + k_6)}{4k_6} \sqrt{1 + \frac{8k_3k_4}{(k_5 + k_6)^2 \lambda_{NO} P_{NO}}} + \frac{3k_5}{k_6} \quad (25)$$

(i) Cas particulier des catalyseurs Pd/LaCoO₃

Les mesures d'activité et de sélectivité en régime stationnaire sur Pd/LaCoO₃ réduit à 250 °C et 450 °C montrent une insensibilité de S_{N₂O} aux variations de pressions partielles, en particulier de la pression partielle de NO. Dans ces conditions, nous devons admettre que le rapport $\frac{8k_3k_4\theta_H}{(k_4 + k_5)^2 \theta_{NO}}$ est négligeable devant 1. En d'autres termes, les constantes de vitesse

k₃ et k₄ seraient très inférieures à k₅ et k₆ et la valeur de λ_{NO} serait très grande. Dans ces conditions, la surface est recouverte majoritairement par NO_{ads} et la probabilité de retrouver deux atomes d'azote adjacents serait très faible. Nous pouvons donc simplifier l'équation (25), qui devient :

$$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} = \frac{k_5}{k_6}$$

Nous pouvons donc négliger l'étape (4) dans le mécanisme 1. Le rapport des constantes $\frac{k_5}{k_6}$ est égal à 0,33 et 0,42, respectivement, sur Pt/LaCoO₃ réduit à 250 °C et 450°C.

Une amélioration de la sélectivité est observable après réduction à haute température sous H₂.

(ii) Cas particulier des catalyseurs Pt/LaCoO₃

Le comportement sélectif du platine déposé sur LaCoO₃ est différent. On observe, dans ce cas, des variations significatives de S_{N₂O} avec la pression de NO. Un comportement similaire a été remarqué au cours de la réaction NO+CO sur Pt supporté [4, 28]. Les mêmes tendances sont observées avec une formation accrue d'azote lorsque P_{NO} augmente. Nous avons considéré un traitement similaire des sélectivités pour déterminer les étapes significatives pour la formation de N₂. La réaction entre N_{ads} et NO_{ads} donnerait uniquement N₂O. A partir de cette hypothèse, il est possible de modifier l'équation (25) :

$$\left[4 \frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} + 1 \right]^2 - 1 = \frac{8k_3k_4}{k_6^2 \lambda_{NO} P_{NO}}$$

La représentation du graphe $\left[4 \frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} + 1 \right]^2 - 1 = f\left(\frac{1}{P_{NO}}\right)$ à partir des données expérimentales obtenues sur Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C donne une droite ne passant pas par l'origine des axes (cf. figure IV-30).

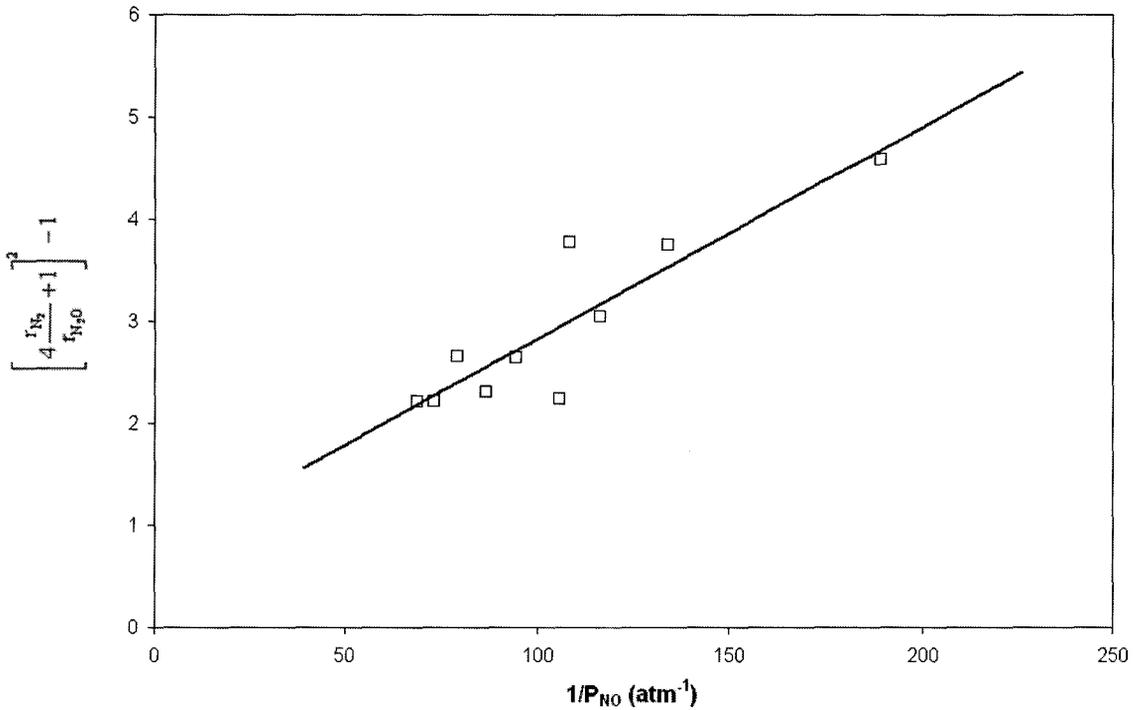


Figure IV-30: graphe $\left[4 \frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} + 1\right]^2 - 1 = f\left(\frac{1}{P_{NO}}\right)$ pour le catalyseur Pt/LaCoO₃ réduit à 450 °C.

Dans ces conditions, l'hypothèse précédente n'est pas vérifiée et nous devons considérer les étapes (4) et (5) pour expliquer la formation de N₂. Toutefois, le fait d'obtenir une droite implique que $\frac{8k_3k_4}{(k_5 + k_6)^2 \lambda_{NO} P_{NO}}$ prend une valeur plus petite que $\frac{k_5}{k_6}$. Dans ces conditions, l'équation (25) peut être transformée pour aboutir à l'équation suivante :

$$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} = \frac{k_5}{k_6} + 2 \left[1 + \frac{k_5}{k_6} \right] \frac{k_3k_4}{(k_5 + k_6)^2 \lambda_{NO} P_{NO}}$$

A partir de la droite $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}} = f\left(\frac{1}{P_{NO}}\right)$, il est possible de calculer les rapports des constantes $\frac{k_5}{k_6}$ et $\frac{k_4}{(k_5 + k_6)^2}$ à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente

obtenue, respectivement 0,112 et $1,2 \cdot 10^{-3}$. On peut donc extraire $\frac{k_5}{k_6} = 0,11$ et

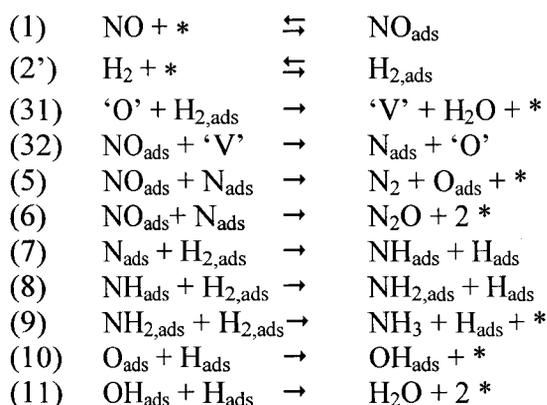
$$\frac{k_4}{(k_5 + k_6)^2} = 8,4.$$

Ces données permettent de relier trois constantes cinétiques entre elles.

IV.3.4 Conclusion

Dans ce paragraphe nous avons examiné l'influence du support sur les propriétés catalytiques de Pt et Pd. Les résultats les plus singuliers ont été obtenus sur Pd, supporté sur LaCoO₃ préréduit sous H₂ à haute température, 450 °C. Dans ces conditions, la pérovskite est complètement réduite sous la forme CoO_x/La₂O₃. Cependant, il semble que la nature de l'interaction entre le support réduit et les particules de platine et de palladium diffère.

Dans le cas du palladium, le mécanisme intervenant sur Pd/Al₂O₃ ne convient plus sur Pd/CoO_x/La₂O₃ à 110 °C. A cette température, un mécanisme, avec une séquence d'étapes élémentaires faisant intervenir de nouveaux sites à l'interface métal/support, semble plus vraisemblable :



En revanche, sur Pt, les deux mécanismes, sur les métaux et sur les sites associant le métal et les lacunes anioniques, coexistent. L'analyse des résultats montre que le mécanisme bifonctionnel doit prédominer à basse température. En revanche, à haute température, un mécanisme classique de type Langmuir-Hinshelwood semble plus vraisemblable.

IV.4 Reconstruction de surface et conséquences sur le comportement catalytiques de Pd/LaCoO₃ pré-réduit

IV.4.1 Introduction

Nous avons montré qu'une réduction sous H_2 à 450°C s'accompagne de profondes modifications structurales associées à la réduction de la pérovskite. Finalement, on obtient des particules de palladium dispersées sur un support où on retrouve deux phases ségréguées La_2O_3 et CoO_x . En revanche, une réduction dans des conditions plus douces permet de conserver la structure de la pérovskite. En effet, la caractérisation physico-chimique après étude cinétique rend compte de ces deux états auxquels sont associés ces comportements cinétiques différents.

Dans le cas du solide réduit à 250°C , où les particules métalliques de palladium interagissent avec LaCoO_3 , la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ est plutôt décrite par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, seuls les sites métalliques seraient impliqués contrairement au catalyseur réduit à plus haute température, où un mécanisme bifonctionnel semble plus plausible.

Dans le cas d'application de ces solides en milieu oxydant, nous devons considérer une modification de l'état de surface, lié à la réoxydation du support et à une reconstruction de la pérovskite. Ce dernier point apparaît particulièrement important dans la mesure où ces transformations peuvent s'accompagner d'une redispersion de la phase active (les sites de palladium métallique) et d'une modification de l'environnement chimique. L'ensemble de ces paramètres semble à l'origine de profondes modifications du catalyseurs Pd/LaCoO₃, réduit à 450°C , sous mélange réactionnel en milieu oxydant [29] associées à une amélioration de la sélectivité en conversion des NO_x en N_2 au-delà de 150°C .

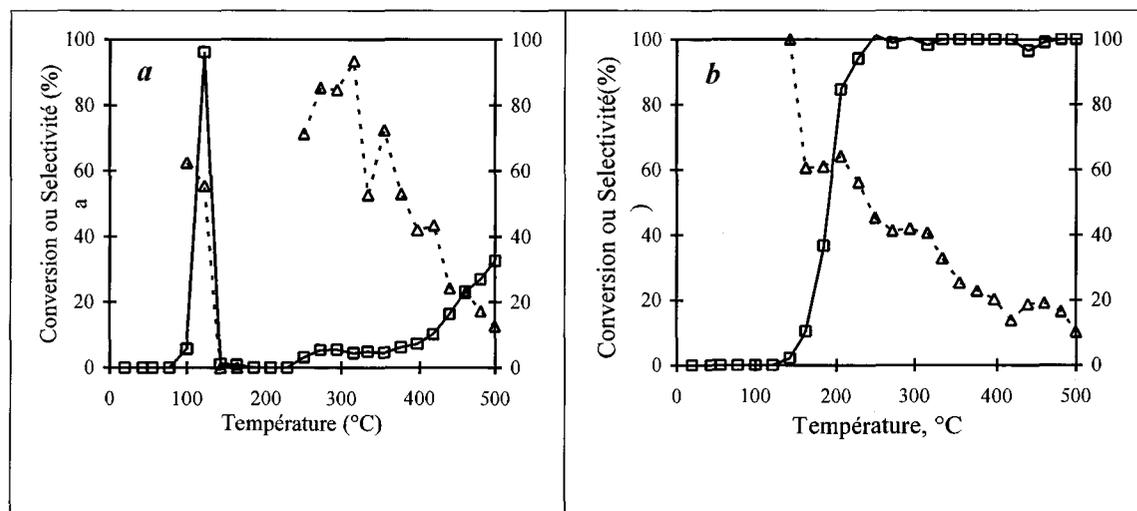


Figure IV-31: Comparaison entre les courbes de réaction en température programmée pour les performances de Pd/CoO_x/La₂O₃ pré-réduit (a) et après vieillissement (b) à 500°C durant 12h sous mélange réactionnel (0.15 vol.% NO, 0.5 vol.% H₂, 3 vol.% O₂, 5 vol.% H₂O, 600ppm SO₂). □ : Conversion de NO. Δ : Sélectivité de transformation de NO en N₂O [29].

Une étude approfondie des changements structuraux sous environnement réactionnel à partir d'études in situ par diffraction des rayons X a montré qu'il était possible de reconstituer la phase LaCoO_3 sous environnement réactionnel en présence d'un excès d'oxygène. L'examen de la figure IV-33 montre que cette phase apparaît à partir de 500°C , en partant d'un solide initialement réduit où seul La_2O_3 est détectable.

Ces changements massiques interviennent vraisemblablement à plus basse température au niveau de la surface. L'étude XPS réalisée dans le même environnement gazeux a permis de montrer que la réoxydation complète du cobalt sous forme +III dans un environnement chimique correspondant à celui de la pérovskite intervient dès 300°C. Cette reconstruction de la pérovskite LaCoO₃ s'accompagne de modifications importantes de l'énergie de liaison du photopic du palladium comme le montre la figure IV-32.

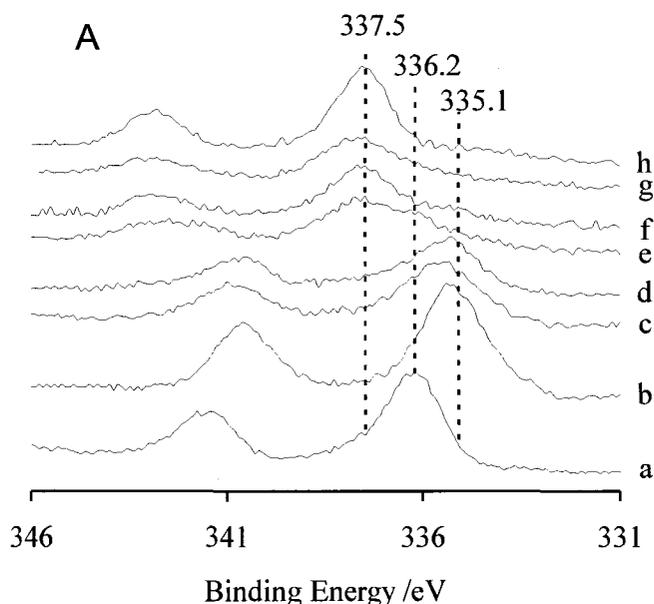


Figure IV-32: Photopics Pd 3d_{5/2} et Pd 3d_{3/2} (A) et photopic N 1s (B) enregistrés à partir de 1%Pd-LaCoO₃ lors d'analyses par XPS: (a) catalyseur calciné, synthétisé ex situ, (b) après réduction sous H₂ à 773 K; après réaction sous mélange réactionnel (0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂) (c) à 298 K pendant 30 min, (d) à 473 K pendant 30 min, (e) à 573 K pendant 30 min, (f) à 573 K pendant 2 h, (g) à 773 K pendant 30 min et (h) à 773 K pendant 2 h [30, 31].

Après réduction, on observe un signal à 335,2 eV qui caractérise la formation d'entités palladium métallique. Un glissement du signal vers des valeurs plus élevées traduit une oxydation de Pd⁰. Le développement d'une contribution à 337,5 eV au-delà de 300°C met en évidence une espèce palladium à un degré d'oxydation qui ne correspond ni à Pd²⁺ dans un environnement PdO (≈ 336eV) ni à Pd⁴⁺ dans un environnement PdO₂. On stabilise une espèce palladium à un degré d'oxydation intermédiaire. Ces observations sont concordantes avec celles obtenues par une équipe japonaise [32, 33] qui conclue à une diffusion du palladium dans les sites d'insertion du cobalt. Ces transformations semblent s'opérer à des températures relativement basses dans un domaine de température qui concerne un grand nombre d'applications pratiques concernant aussi bien la dépollution de sources fixes et mobiles.

Par conséquent, nous avons étudié la cinétique de la réaction NO+H₂ sur un catalyseur vieilli sous mélange (0,2 vol.% NO, 0,6 vol.% H₂, 3 vol.% O₂) dans le but d'examiner l'activité intrinsèque des entités Pdⁿ⁺ se trouvant en interaction avec la pérovskite LaCoO₃ reconstruite dans ces conditions.

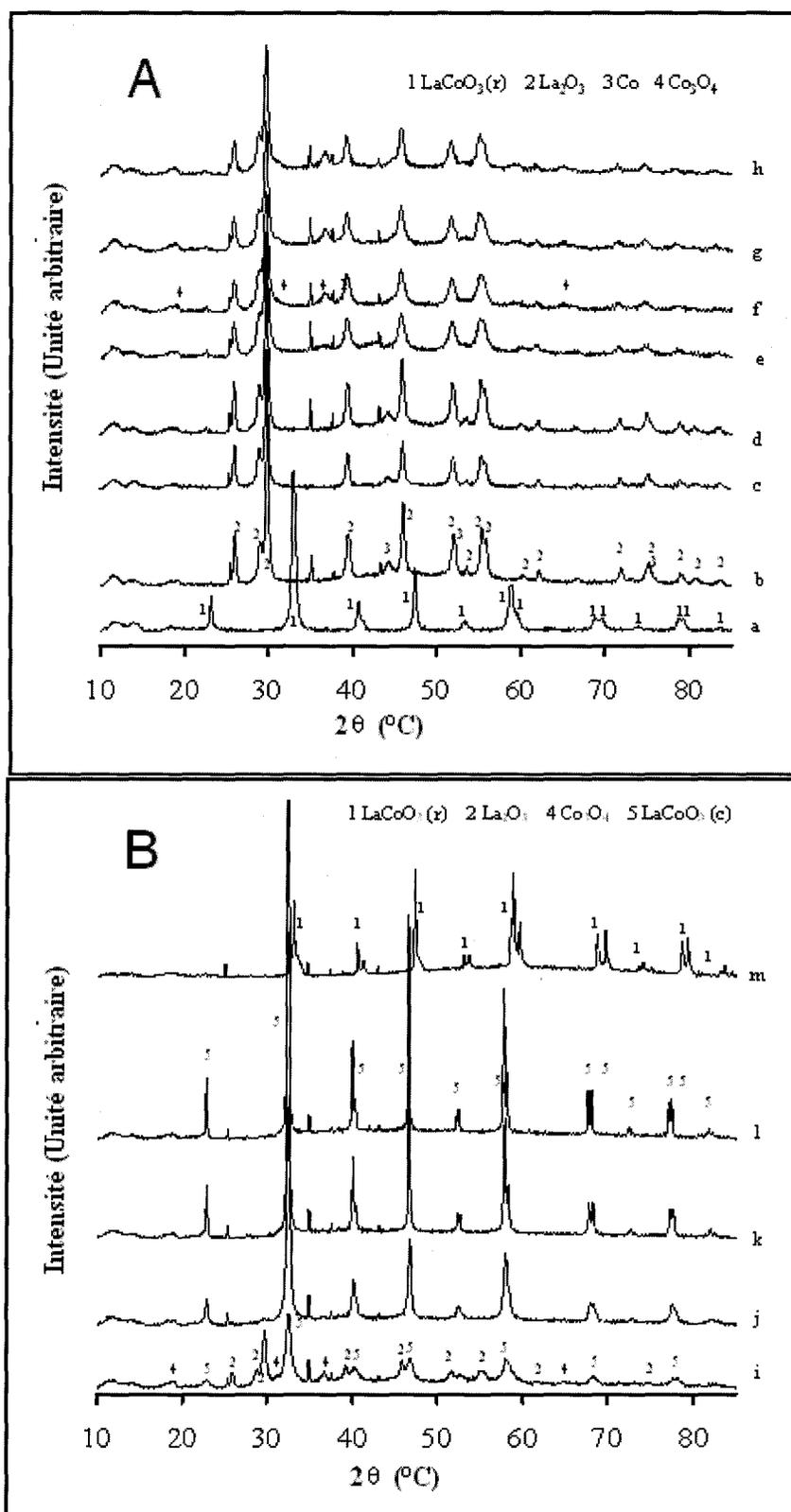


Figure IV-33: Diffractogrammes enregistrés sur 1%Pd/LaCoO₃, après réduction sous H₂ à 773 K et au cours de la réaction sous (0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂) en montée de température. (A): (a) 1%Pd-LaCoO₃ calciné, (b) après réduction à 773 K, et au cours de la réaction à (c) 298K, (d) 373 K, (e) 473 K, (f) 573 K, (g) 673 K, (h) 773 K. (B): (i) 873 K, (j) 973 K, (k) 1073 K, (l) 1173 K, et (m) après refroidissement jusqu'à 298 K.

IV.4.2 Etude cinétique de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur Pd/LaCoO_3 réduit à 450°C puis vieilli sous environnement réactionnel

IV.4.2.a Influence de la température

Les mesures de vitesse à température variable ont été réalisées dans les mêmes conditions stœchiométriques avec des pressions de NO et H_2 à l'entrée du réacteur égales à 10^{-2} atm. Les énergies d'activation mesurées, E_{NO} et E_{H} , à partir des droites d'Arrhenius, représentées sur la figure IV-34, sont reportées dans le tableau IV-15.

Les températures de l'étude sont plus élevées que pour le catalyseur initialement réduit. Cette observation semble concordante avec les informations reportées sur la figure IV-31 où on observe, après vieillissement, la disparition du domaine de conversion basse température situé entre 90 et 140°C , généralement associé à une catalyse sur les particules de palladium métallique. Au cours du vieillissement, une oxydation importante du palladium a lieu en même temps qu'une redispersion des espèces oxydes et qu'une migration d'une partie du palladium dans la structure de la pérovskite. L'ensemble de ces paramètres sont vraisemblablement à l'origine d'une activité globale en conversion plus faible que celle mesurée sur Pd/LaCoO_3 préréduit. Toutefois, les variations observées ne sont pas très importantes, les valeurs étant du même ordre de grandeur, en dépit du fait qu'on forme des espèces oxydes intrinsèquement moins actives que le palladium métallique et en moins grand nombre, si on accepte une diffusion partielle des entités Pd^{II} , les rendant de cette façon inaccessibles.

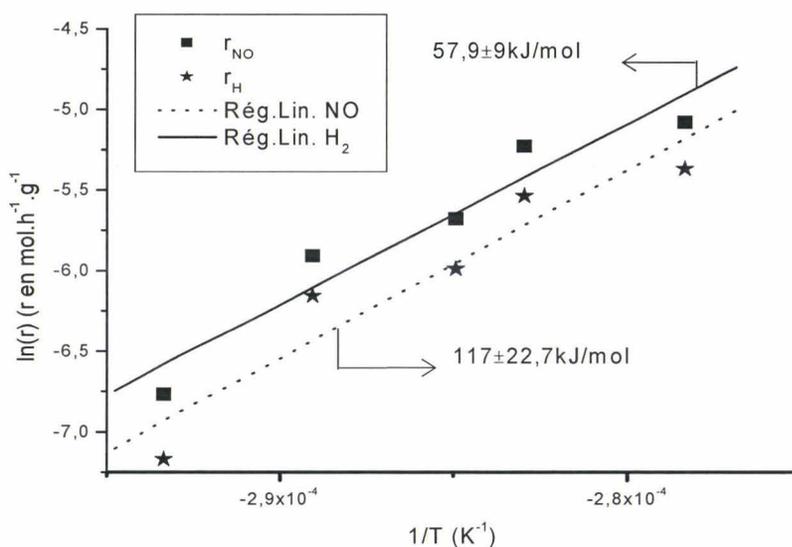


Figure IV-34: Droite d'Arrhenius pour Pd/LaCoO_3 réduit à 450°C et vieilli à 500°C sous environnement réactionnel.

L'étude XPS confirme en partie ces arguments. Après vieillissement du catalyseur en isotherme à 500°C , l'analyse du tableau IV-16 rend compte des concentrations en surface plus faibles et également de la stabilisation d'espèces Pd oxydé comparé au catalyseur réduit sous H_2 .

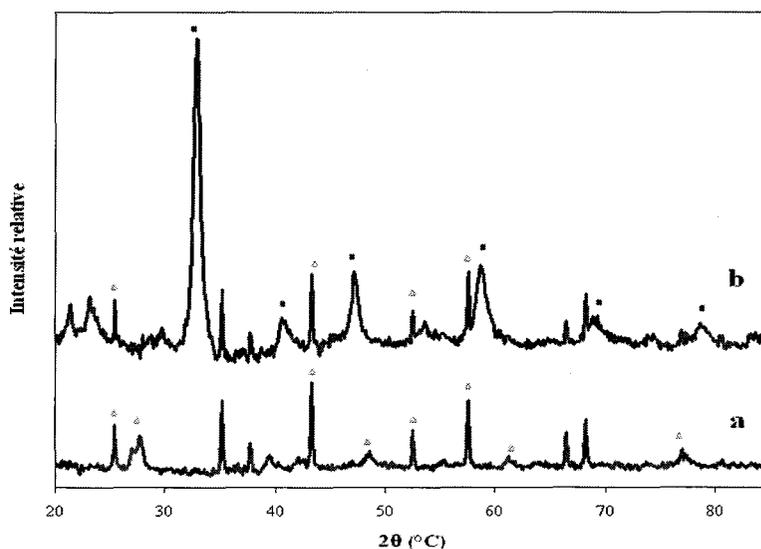
Catalyseur	Domaine de Température (°C)	E _{NO} (kJ/mol)	E _H (kJ/mol)
Pd/LaCoO ₃ Réd. 250°C	90 - 130	84,4	81,5
Pd/LaCoO ₃ Réd. 450°C	90 - 130	79,7	70,7
Pd/LaCoO ₃ Réd. 450°C, vieilli à 500°C	110 - 150	57,9	55,6

 Tableau IV-15: Energies d'activation apparentes pour la réaction NO+H₂

Traitement thermique	Energie de liaison (eV)			Rapport atomique	
	Co 2p	N 1s	Pd 3d _{5/2}	Co/La	Pd/La
Après calcination sous air à 400°C	779.7	-	336.2	0.47	0.025
Réduction sous H ₂ à 450°C	777.8 780	-	335.1	0.52	0.023
Après vieillissement à 500°C sous mélange NO+H ₂ +O ₂	780	403.7	336.8	0.52	0.015

 Tableau IV-16 : Analyse XPS d'un catalyseur 1% Pd-LaCoO₃ soumis à différents traitements in situ sous différentes atmosphères contrôlées.

Le diffractogramme des rayons X, reporté sous la figure IV-35, montre bien, après vieillissement, la disparition des raies de diffraction attribuées à la phase La₂O₃, aux valeurs 2θ = 28°, 48°, 62°, et corrélativement l'apparition de nouvelles raies témoignant de la présence d'une phase cristallisée LaCoO₃.


 Figure IV-35: Etude par diffraction des rayons X de Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C après étude cinétique NO+H₂ (a), réduit à 450°C puis vieilli à 500°C après étude cinétique NO+H₂ (b). Raies remarquables de : LaCoO₃ (■); La₂O₃ (△).

IV.4.2.b Influence des pressions partielles sur les vitesses r_{NO} et r_H

L'influence des pressions partielles de H₂ et NO sur les vitesses r_{NO} et r_H, mesurées en régime stationnaire, a été étudiée à 152°C. Les ordres apparents obtenus par régression linéaire à partir des valeurs des vitesses de conversion globales de NO et de réduction de NO par H₂ sont reportées dans le tableau IV-17.

On constate une augmentation de l'ordre de NO, parallèlement à une diminution de l'ordre par rapport à la pression partielle d'hydrogène, par rapport aux résultats obtenus sur Pd/LaCoO₃ préréduit sous H₂ à 450°C.

Catalyseur	P _{NO} (10 ⁻³ atm)	P _{H2} (10 ⁻³ atm)	m ^a	n ^a	m ^b	m ^b
Pd/LaCoO ₃ réd. 250°C	1,5 – 9	3,8 – 10,9	-0,44	1,03	-0,54	1,13
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C	1,3 – 14,4	4,6 – 13,4	-0,73	1,02	-0,61	0,84
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C, vieilli à 500°C	2,7 – 11,3	3,9 – 12,2	-0,18	0,77	-0,28	0,68

Tableau IV-17: Ordres partiels des pressions en NO et H₂ sur les vitesses de consommation de NO et de H₂. ^a: ordres appliqués à la consommation de NO selon la relation r_{NO}=k_{NO}P_{NO}^mP_{H2}ⁿ. ^b: ordres appliqués à la consommation de H₂ selon la relation r_{H2}=k_{H2}P_{NO}^mP_{H2}ⁿ.

Le comportement du catalyseur vieilli présente également un comportement sélectif différent de celui observé après réduction sous H₂. Dans ce cas, la formation d'ammoniac est négligeable, inférieure à 1%. Toutefois, on observe toujours des sélectivités insensibles aux pressions partielles des réactifs.

IV.4.2.c Discussion du mécanisme et calcul des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption

Dans une première approche, nous avons considéré, comme précédemment sur Pd/LaCoO₃ et Pt/LaCoO₃, la coexistence de deux mécanismes pour décrire la variation de la vitesse r_{NO} en fonction des pressions partielles de NO et H₂, respectivement P_{NO} et P_{H2}. Dans ce cas, les vitesses expérimentales ont été comparées aux vitesses calculées à partir des équations suivantes :

$$r_{NO} = \frac{k_{13}\lambda_{NO}P_{NO}\lambda_H P_{H_2}}{(1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})^2} + \frac{k_{31}k_{32}\lambda_{NO}P_{NO}\lambda_H P_{H_2}}{(k_{32}\lambda_{NO}P_{NO} + k_{31}\lambda_H P_{H_2})(1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})} \quad (33)$$

Dans le cas d'une adsorption moléculaire de l'hydrogène :

$$r_{NO} = \frac{k_3\lambda_{NO}P_{NO}\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{(1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})^2} + \frac{k_{31'}k_{32}\lambda_{NO}P_{NO}\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{(k_{32}\lambda_{NO}P_{NO} + k_{31'}\sqrt{\lambda_H P_{H_2}})(1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}})} \quad (34)$$

dans le cas d'une adsorption dissociative.

Les valeurs ajustées pour k_n et λ_i sont reportées dans le tableau IV-18 :

Catalyseur	Equation envisagée	k_3 ou k_{13} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k_{31} ou k_{31}' (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	k_{32} (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_H (atm ⁻¹)
Pd/LaCoO ₃ 450°C, vieilli à 500°C	33	0,32	1,6.10 ⁻²	0,58	150	1
	34	0,24	0,82	8,8.10 ⁻³	150	3

Tableau IV-18 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques optimisés à 150°C pour la réaction NO+H₂ sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C puis vieilli sous mélange réactionnel.

A partir des valeurs optimisées, la contribution relative au mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood sur la vitesse calculée est proche de 1. Dans ce cas, nous pouvons considérer que le mécanisme 2 ou 3, faisant intervenir le palladium est prépondérant. Ces résultats s'opposent aux conclusions émises après l'étude cinétique sur le catalyseur réduit à 450°C et montre l'existence du mécanisme bifonctionnel. L'interaction métal/support serait donc détruite au cours du vieillissement.

Plusieurs interprétations peuvent être proposées pour expliquer cette perte d'interaction. Les travaux de Serre et Coll. [34, 35] peuvent apporter des éléments de réflexion. Ces auteurs ont étudié un autre système que le notre, il s'agit de la réaction CO+O₂ sur Pt-CeO₂/Al₂O₃. Ils observent une activité nettement supérieure à celle de Pt/Al₂O₃ lorsque le catalyseur est préréduit sous H₂ qu'ils attribuent à la création de sites Pt⁰-CeO₂ à l'interface Pt/CeO₂ [35]. Dans cette configuration CO adsorbé sur Pt⁰ pourra facilement réagir avec un oxygène de la cérine pour former CO₂. Une exploitation semblable a été proposée pour la réaction CO+NO sur métaux nobles déposés sur Al₂O₃-CeO₂ [25]. Dans ce cas, le comportement catalytique peut être décrit par un mécanisme semblable à celui proposé pour la réaction NO+H₂ sur nos catalyseurs. Serre et Coll. proposent également l'intervention d'atomes d'oxygène et suggèrent deux hypothèses pour expliquer le gain d'activité. Les propositions faites par ces auteurs sont inspirés de travaux de Yu Yao [36]. En fait le transfert électronique du métal vers CeO₂ pourrait induire un affaiblissement de la liaison Ce-O. Cette interaction pourrait également affaiblir la liaison métal-CO, atténuant ainsi l'effet inhibiteur de CO. En revanche, une préoxydation du catalyseur a un effet négatif sur l'activité. Dans ces conditions, une oxydation des sites Pt⁰ à l'interface métal/support interviendrait détruisant l'interaction.

Sur la base de ces discussions, le vieillissement du catalyseur Pd/LaCoO₃, préréduit sous H₂ à 450°C accompagné d'une oxydation massive des particules de palladium, pourrait être à l'origine de la suppression du mécanisme bifonctionnel. Cependant, une autre interprétation peut être proposée. L'analyse XPS après vieillissement révèle la présence en surface d'espèces azotées. Un signal est observé sur le photopic N_{1s} vers 403,7 attribué à la présence de nitrites [37, 38] en surface, vraisemblablement en interaction avec le support. Au cours de la reconstruction de la pérovskite, il n'est pas exclu qu'on génère des espèces oxygène également très réactives, qui vont réagir avec NO pour former des espèces nitrites stables. De cette façon, on bloquerait leur mobilité et on supprimerait le gain d'activité associé aux sites situés à l'interface.

Nous avons tenté d'optimiser les valeurs k_3 , λ_{NO} et λ_H à partir des équations suivantes :

$$r_{NO} = \frac{k_3 \lambda_{NO} P_{NO} \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{\left(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}\right)^2} \quad (26)$$

ou

$$r_{NO} = \frac{k_{13} \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{\left(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2}\right)^2} \quad (28)$$

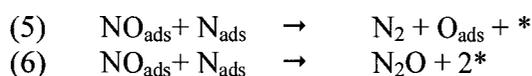
Ces deux équations sont pseudo-linéaires. Par conséquent, il est possible d'obtenir par résolution graphique les valeurs de ces différents paramètres à partir des valeurs des ordonnées à l'origine et des pentes des droites $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}}$ et $\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}$ en fonction de P_{NO} et P_{H_2} . Comme précédemment, la valeur faible pour le produit $\lambda_H P_{H_2}$ ne permet pas d'aboutir à une droite dans le cas des représentations en fonction de P_{H_2} . Par conséquent, nous ne pouvons avoir qu'une valeur estimée pour λ_{NO} et $k_3 \sqrt{\lambda_H}$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV-19 et comparées aux valeurs ajustées à partir du solveur. Seule l'équation (26) aboutit à des résultats concordants à partir des deux méthodes.

Catalyseur	Equation envisagée	k_3 (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ_{NO} (atm ⁻¹)	λ_H (atm ⁻¹)	$k_3 \sqrt{\lambda_H}$
Pd/LaCoO ₃ réd. 450°C Vieilli à 500°C	[a]	-	212	-	0,355
	(26) [b]	1,26	156	0,1	0,366

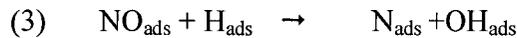
Tableau IV-19: Détermination des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption de NO et H₂ sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C puis vieilli à 500°C selon l'équation envisagée. [a] méthode graphique. [b] optimisation numérique.

L'optimisation des valeurs à partir de l'équation (28) aboutit à une valeur numérique pour λ_H nettement plus élevée que celle obtenue pour λ_{NO} , en prenant en compte l'incertitude (181 atm⁻¹ contre 273 atm⁻¹).

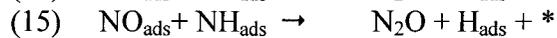
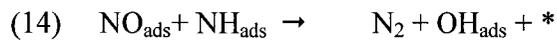
L'examen des sélectivités ne montre pas d'effet significatif des pressions partielles, en particulier de la pression de NO. Le rapport des vitesses $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ reste constant dans l'intervalle de pression considéré (cf. figure IV-36) ce qui permet de conclure que la sélectivité de transformation de NO en N₂O dépend uniquement du rapport des constantes de vitesse $\frac{k_5}{k_6}$ associées aux étapes élémentaires suivantes :



Si on accepte l'étape suivante pour la dissociation de NO_{ads} par H_{ads} :



Ou aux étapes suivantes :



Si on considère l'intervention d'une espèce moléculaire dans la dissociation de NO_{ads}.

Dans ces conditions la désorption dissociative d'azote ne serait pas favorisée en raison d'un taux de recouvrement très grand, ce qui suppose une valeur de λ_{NO} très supérieur à λ_{H} dans le cas où NO et H₂ s'adsorbent de façon compétitive.

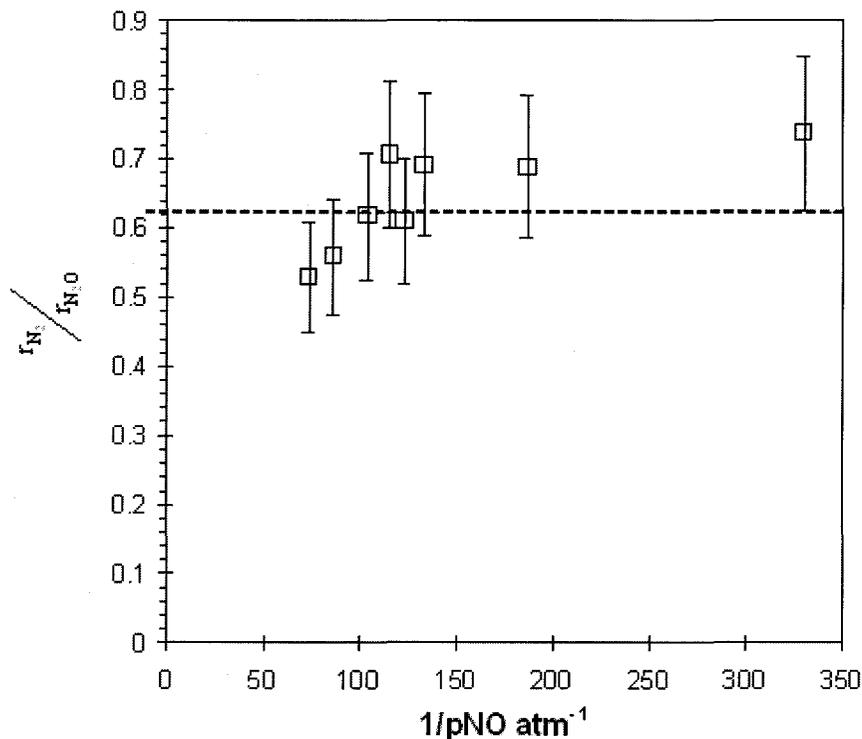


Figure IV-36: Effet de la pression partielle de NO sur la sélectivité de transformation de NO en N₂O après vieillissement du catalyseur Pd/LaCoO₃.

IV.4.3 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons examiné l'influence des reconstructions de surface sur les performances des catalyseurs Pd/LaCoO₃ pré-réduit après exposition sous mélange réactionnel à 500 °C en présence d'un large excès d'oxygène. Le solide après réduction, Pd/CoO_x/La₂O₃ subit de profondes modifications structurales associées à une reconstruction de la pérovskite LaCoO₃ et corrélativement à la stabilisation d'entités Pdⁿ⁺ dans un environnement chimique différent de PdO. Ces transformations structurales s'accompagnent également de profondes modifications du comportement cinétique. On observe une réaction

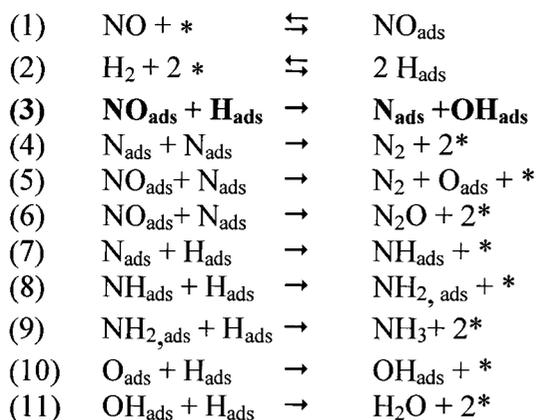
NO+H₂ décrite par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood semblable à celui proposé pour simuler l'influence des pressions partielles sur la vitesse de transformation de NO sur Pd/LaCoO₃ préréduit à 250 °C. Un comportement semblable apparaît cohérent dans la mesure où la structure LaCoO₃ est conservée dans ces conditions de traitement.

En revanche, un mécanisme différent de type bifonctionnel intervient sur le solide réduit à 500 °C. La disparition de l'interface métal/support au cours du vieillissement explique ce changement de mécanisme. Elle ne correspond pas à un frittage des espèces palladium sous la forme PdO mais plutôt à la stabilisation de nitrites formés par réaction entre NO et les oxygènes de la pérovskite.

IV.5 Conclusion

Nous avons examiné dans cette partie les mécanismes qui décrivent la réaction NO+H₂ sur les métaux nobles.

Dans le cas de Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃, le mécanisme 2 proposé initialement par Hecker et Bell [3] semble convenir en particulier sur Pd/Al₂O₃. La séquence suivante permet également d'expliquer les sélectivités :



Dans le cas de l'hydrogène, les courbes de light-off sont déplacées vers les plus faibles températures, par comparaison avec celles obtenues en présence de CO. Ce résultat peut s'expliquer par un effet bénéfique de l'hydrogène sur la vitesse de dissociation de NO, décrite par l'étape (3). En absence d'hydrogène, NO se dissocie sur un site libre selon la réaction (12) :

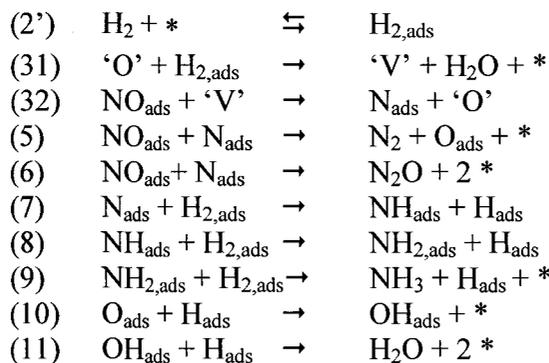


L'étude microcinétique semble en accord avec ces arguments (Cf tableau III-16). En effet, les calculs des énergies d'activation pour ces deux étapes élémentaires, à partir du modèle développé par Shustorovich, aboutissent à une valeur plus faible pour l'étape (3).

Dans nos conditions expérimentales, la surface est essentiellement recouverte par NO_{ads}. Cette tendance semble plus marquée lorsque Pt et Pd sont supportés sur LaCoO₃, en particulier lorsque les catalyseurs sont préréduits à 250 °C. L'ordre positif de la pression partielle en hydrogène est toujours observé dans ces conditions, toutefois, l'intervention d'une espèce H₂ adsorbée moléculairement a été suggérée pour expliquer nos résultats. Dans ces conditions, la pérovskite est préservée et la formation de N₂ intervient principalement à partir de l'étape (5), la recombinaison de deux atomes d'azote adjacents n'intervenant pas de façon significative. Ces tendances semblent également en accord avec les énergies d'activation des étapes (4) et (5) avec, pour l'étape de recombinaison, une valeur très supérieure.

Une activation des catalyseurs Pd/LaCoO₃ et Pt/LaCoO₃ à 450°C, sous hydrogène, modifie fortement les propriétés d'adsorption des métaux nobles. Un mécanisme 4, alternatif, faisant intervenir la séquence suivante peut être proposé :





L'état de dispersion du métal noble semble un élément important à considérer dans la définition des performances catalytiques. Le palladium est, en effet, mieux dispersé que le platine (16% pour Pd/LaCoO₃ contre 8% pour Pt/LaCoO₃). Par ailleurs, le métal joue un rôle catalytique dans le processus de réduction de la pérovskite. D'après Barrera et Coll. [20, 21], un traitement réducteur à 450 °C peut aboutir à la formation d'entités LaPdO_x. Pd et Pt peuvent également interagir avec CoO_x. La prédominance du mécanisme 3 va dépendre de l'intensité de l'interaction métal/support, plus importante sur Pd que sur Pt. Dans ce cas, les mécanismes 1 et 3 coexistent sur Pt.

Le comportement sélectif des deux catalyseurs diffère également. Sur le catalyseur Pd/CoO_x/La₂O₃ la surface est quasiment saturée par NO et la sélectivité est indépendante des pressions partielles. En revanche, ce n'est pas le cas sur Pt, en interaction avec CoO_x/La₂O₃ où S_{N₂O} varie avec P_{NO}. Contrairement à Pd, la formation de N₂ sur Pt ferait intervenir la désorption associative de l'azote.

Les reconstructions de surface occasionnées sur Pd/CoO_x/La₂O₃, au cours d'un vieillissement sous mélange réactionnel NO+H₂+O₂ à 500 °C, conduisent à de profondes modifications du comportement catalytique associé à une perte du caractère métallique du palladium, une reconstruction de la pérovskite LaCoO₃ et à une insertion partielle du palladium dans la structure de la pérovskite dans un degré d'oxydation (+III), intermédiaire entre ceux communément observés dans la littérature pour PdO et PdO₂. L'interaction entre les entités Pd(+III) et la pérovskite reconstruite laisse supposer l'intervention du support pour expliquer les propriétés catalytiques. Toutefois, nous observons au contraire une réaction uniquement catalysée par le palladium, le mécanisme 1 semble le plus représentatif pour décrire la réaction NO+H₂. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur Pd/LaCoO₃ pré-réduit à 250 °C. La caractérisation du solide montre une structure conservée de la pérovskite, où le mécanisme 1 semblait là encore le plus vraisemblable. Aux faibles températures, la stabilisation d'espèces nitrates, observées par XPS, pourrait bloquer la mobilité des oxygènes du support. Concernant la sélectivité de ce catalyseur, nous n'observons plus la formation d'ammoniac et la production d'azote est accrue.

Références Bibliographiques

- [1] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, J. L. Gland. *Surf. Sci.* 109 (1981) 367.
- [2] D. T. Wickam, B. A. Banse, B. E. Koel. *Surf. Sci.* 243 (1991) 83.
- [3] W. C. Hecker, A. T. Bell. *J. Catal.* 92 (1985) 247.
- [4] P. Granger, C. Dathy, J. J. Lecomte, L. Leclercq, M. Prigent, G. Mabilon, G. Leclercq. *J. Catal.* 173 (1998) 304.
- [5] C. A. De Wolf, B. E. Nieuwenhuys. *Catal. Today* 70 (2001) 287.
- [6] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 45.
- [7] K. Rahkamaa-Tolonen, T. Salmi, D. Y. Murzin, L. B. Dillon, H. Karhu, R. L. Keiski, J. Väyrynen, *J. Catal.* 210 (2002) 17.
- [8] R. Burch, M. D. Coleman, *J. Catal.* 208 (2002) 435.
- [9] C. A. De Wolf, B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* 469 (2000) 196.
- [10] C. Nyberg, P. Udval. *Surf. Sci.* 204 (1988) 517.
- [11] H. D. Schmick, H. W. Wassmuth. *Surf. Sci.* 123 (1982) 471.
- [12] A. S. Mamede, G. Leclercq, E. Payen, J. Grimblot, P. Granger. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4402.
- [13] P. Granger, P. Malfoy, P. Esteves, L. Leclercq, G. Leclercq. *J. Catal.* 187 (1999) 321.
- [14] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, M. Salmeron. *Surf. Sci.* 540 (2003) 5.
- [15] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi. *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [16] M. Engelmann-Pirez, P. Granger, G. Leclercq. *Catal. Today* 107/108 (2005) 315.
- [17] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, P. Granger. *Catal. Today* sous presse.
- [18] C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [19] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambron, K. Polychonopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [20] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V. H. Lara, S. Fuentes. *Appl. Catal. B* 34 (2001) 97.
- [21] A. Barrera, M. Viniegra, S. Fuentes, G. Diaz. *Appl. Catal. B* 56 (2005) 279.
- [22] Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys. *Appl. Catal. B* 12 (1997) 95.
- [23] P. Granger, L. Delannoy, J. J. Lecomte, C. Dathy, H. Praliaud, L. Leclercq, G. Leclercq. *J. Catal.* 207 (2002) 202.
- [24] R. H. Nibbelke, M. A. J. Campman, J. H. B. J. Hoebink, G. Marin. *J. Catal.* 171 (1997) 358.
- [25] P. Granger, L. Delannoy, J. J. Lecomte, C. Dathy, H. Praliaud, L. Leclercq, G. Leclercq. *J. Catal.* 207 (2002) 202.
- [26] P. Granger, J. F. Lammonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq. *Top. Catal.* 16/17 (2001) 89.
- [27] E. Shustorovich, A. T. Bell. *Surf. Sci.* 289 (1993) 130.
- [28] P. Granger, J. J. Lecomte, L. Leclercq, G. Leclercq. *Appl. Catal. A* 208 (2001) 369.
- [29] M. Pirez-Engelman, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2004).
- [30] I. Twagirashema. Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2006.
- [31] I. Twagirashema, M. Engelmann-Pirez, M. Frere, L. Burylo, L. Gengembre, C. Dujardin, P. Granger. *Catal. Today* sous presse.
- [32] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi. *Appl. Catal. B* 57 (2005) 265.
- [33] E. A. Lombardo, K. Tanaka, I. Toyoshima. *J. Catal.* 80 (1983) 340.
- [34] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire. *J. Catal.* 141 (1993) 1.
- [35] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire. *J. Catal.* 141 (1993) 9.
- [36] Y. F. Yu Yao. *J. Catal.* 87 (1984) 152.

[37] D. Briggs, M. P. Seah. Practical Surface Analysis (2nd edition), Vol. 1, John Wiley & Son Ltd (1990) 599.

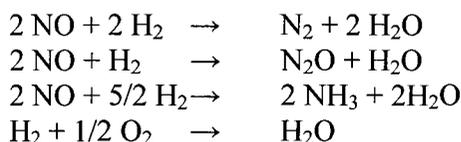
[38] A. S. Mamede, G. Leclercq, E. Payen, P. Granger, L. Gengembre, J. Grimblot. Surf. Interface Anal. 34 (2002) 105.

Chapitre V: Influence de l'oxygène sur la Cinétique de la Réaction NO+H₂

Introduction.....	- 149 -
V.1 Etude sur Pd/Al ₂ O ₃	- 151 -
V.1.1 Etude préliminaire en programmation de température.....	- 151 -
V.1.2 Etude cinétique et mécanisme de la réaction NO+H ₂	- 153 -
V.1.2.a Influence de la température	- 153 -
V.1.2.b Influence des pressions partielles des réactifs.....	- 154 -
V.2 Etude sur Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C	- 159 -
V.2.1 Etude préliminaire en programmation de température.....	- 159 -
V.2.2 Etude expérimentale des réactions NO+H ₂ +O ₂	- 161 -
V.2.2.a Données de l'étude	- 161 -
V.2.2.b Données cinétiques calculées	- 161 -
V.2.3 Discussion	- 163 -
Conclusion.....	- 164 -

Introduction

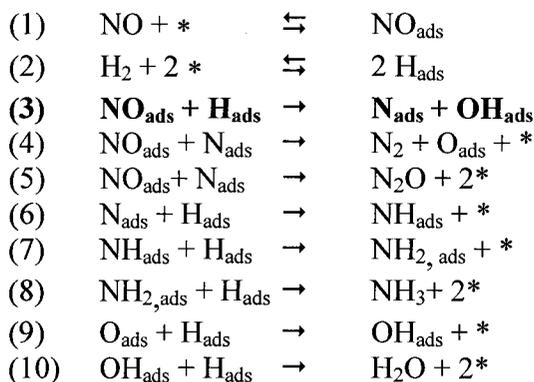
Nous examinerons dans cette partie l'influence de l'oxygène sur la vitesse de transformations de NO. Plusieurs réactions compétitives sont à envisager : l'oxydation de H₂ par NO ou par O₂.



En général, les métaux nobles supportés, tels que Pd, sont peu sélectifs, l'oxydation de H₂ par O₂ étant largement favorisée au détriment de la réduction de NO. Dans ces conditions, le domaine de conversion de NO est restreint aux basses températures avec une sélectivité de conversion de NO en N₂ affectée. La formation de N₂O intervient majoritairement en particulier sur Pt [1].

En revanche, de meilleures performances sont obtenues sur des catalyseurs supportés à base de palladium déposé sur des supports réductibles. Récemment, des résultats prometteurs ont été obtenus sur des catalyseurs à base de pérovskites. Pour illustration, Costa et Coll. ont clairement montré une augmentation de la production de N₂ sur Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO₃ [2, 3]. Les travaux menés dans notre laboratoire ont montré une meilleure sélectivité sur Pd/LaCoO₃ que sur Pt/LaCoO₃ en particulier dans des conditions sévères en présence de vapeur d'eau et de dioxyde de soufre [4, 5]. L'étude cinétique de la réaction NO+H₂, sur des catalyseurs pré-réduits in situ sous H₂ à 450°C, montrent des comportements catalytiques différents de ceux observés sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃.

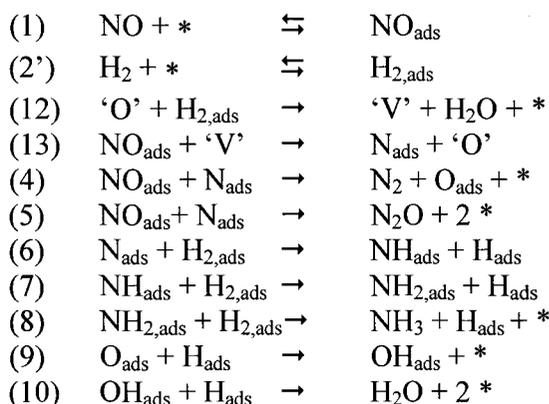
En effet, la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ est décrite par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood selon la séquence suivante :



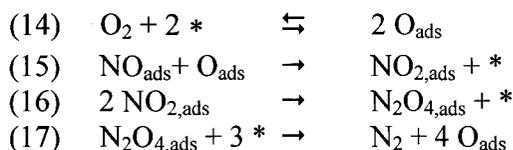
L'étape clé est la dissociation de NO et nous avons montré sur Pt/Al₂O₃ que le rôle bénéfique de l'hydrogène était dû à sa participation à la dissociation de NO selon l'étape (3). L'ordre positif par rapport à l'hydrogène ne peut pas être expliqué par l'étape suivante, où NO se dissocie sur un site libre adjacent :



Lorsque Pd est dispersé sur LaCoO₃ puis réduit sous H₂ à haute température, son interaction forte avec le support réduit modifie complètement son comportement catalytique. Dans ces conditions, l'interface métal/support gouverne les performances catalytiques et la loi de vitesse définie obéit à un autre mécanisme réactionnel correspondant à la création de nouveaux sites catalytiques où les atomes de la particule métallique et les lacunes anioniques en contact coopèrent.



En présence d'oxygène, le comportement catalytique des métaux nobles pourrait être fortement altéré. Une oxydation limitée à la surface des particules pourrait fortement inhiber la vitesse de réaction [6]. Par ailleurs, des étapes supplémentaires pourraient être considérées dans ce cas d'une formation importante de NO₂ faisant intervenir NO et O adsorbés sur le métal [7].



L'introduction d'oxygène peut avoir plusieurs effets sur le catalyseur Pd/LaCoO₃ pré-réduit sous H₂ à 450°C. En effet NO et O₂ peuvent être en compétition pour s'adsorber sur le métal et se dissocier en mettant en jeu une lacune anionique voisine. De même O₂ peut modifier profondément les propriétés de surface du métal noble consécutivement à sa réoxydation, affectant sa capacité d'adsorption. Les résultats obtenus après vieillissement montrent une rupture de l'interaction métal/support s'accompagnant d'un changement de mécanisme réactionnel. Nous avons sélectionné des catalyseurs à base de palladium pour lesquels l'effet du support est beaucoup plus marqué par rapport au platine.

Dans une étude préliminaire, nous étudierons les réductions programmées en température de NO, pour les comparer avec celles obtenues auparavant en absence d'oxygène ainsi que pour déterminer une température optimale pour la réalisation d'études cinétiques. Les catalyseurs à base de palladium supporté sur alumine ou sur une pérovskite (LaCoO₃) seront étudiés dans les deux cas. A partir de ces études préliminaires nous sélectionnerons un domaine de température pour étudier l'influence de O₂ sur la cinétique de la réaction NO+H₂.

V.1 Etude sur Pd/Al₂O₃

V.1.1 *Etude préliminaire en programmation de température*

Les études en programmation de température ont été réalisées sur une masse de catalyseur de 100 mg, dilué dans 200 mg d'alumine alpha. Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène à 450°C. Deux expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- NO = 10⁻² atm, H₂ = 10⁻² atm, O₂ = 10⁻² atm.
- NO = 0,2.10⁻² atm, H₂ = 0,6.10⁻² atm, O₂ = 2.10⁻² atm.

Les études en absence d'oxygène ont montré une activité importante, dans des mélanges équimolaires. Les conversions de NO et de H₂ débutent à des températures inférieures à 100°C. Cependant, une formation prédominante de N₂O, accompagnée de NH₃, intervient aux dépens de celle en N₂ aux températures inférieures à 200°C.

Les profils de conversion de NO et H₂ ainsi que ceux de la sélectivité de formation de N₂O et N₂ en fonction de la température sont reportés sur la figure V-1. Les courbes de conversion de NO et H₂ sont déplacés vers des températures plus élevées. Dans le cas particulier de NO, on observe un maximum de conversion de 38% à 164°C. Au-delà de cette température, on observe une diminution continue de la conversion de NO. Clairement la réaction H₂+O₂ prédomine dans tout l'intervalle de température.

L'oxygène a un effet retardateur aussi bien sur la vitesse de transformation de NO que sur la vitesse d'oxydation de H₂ par O₂, sans doute relié à une forte adsorption de O₂.

L'examen de la distribution des produits de réaction ne met pas en évidence la formation d'ammoniac. Seuls N₂ et N₂O sont observée avec des courbes de sélectivités aux allures complexes. Aux faibles conversions, pour des températures inférieures à 140°C, on observe la formation prédominante d'azote. Une brusque augmentation de la conversion de NO s'accompagne d'une inversion des courbes de sélectivité, N₂O devenant le produit majoritaire. Cette tendance ne peut pas s'expliquer par l'intervention de réactions successives, la réduction de N₂O formé intermédiairement devrait, au contraire, être en faveur de la formation de N₂. Au-delà de 200°C, la production de N₂ est à nouveau favorisée alors que la conversion de NO décroît.

La formation de NO₂ n'est pas observée de façon significative dans l'intervalle de l'étude, l'analyse par spectrométrie de masse permet de déceler sa présence en début de réaction pour de faibles conversions à des températures inférieures à 130°C.

La seconde expérience réalisée dans un mélange de composition différente (cf. figure V-2) montre les mêmes processus avec une réaction H₂+O₂ prédominante et une inversion de sélectivité. Dans ces conditions plus oxydantes, le maximum de conversion de NO est atténué, en revanche, celui-ci diminue à plus basse température.

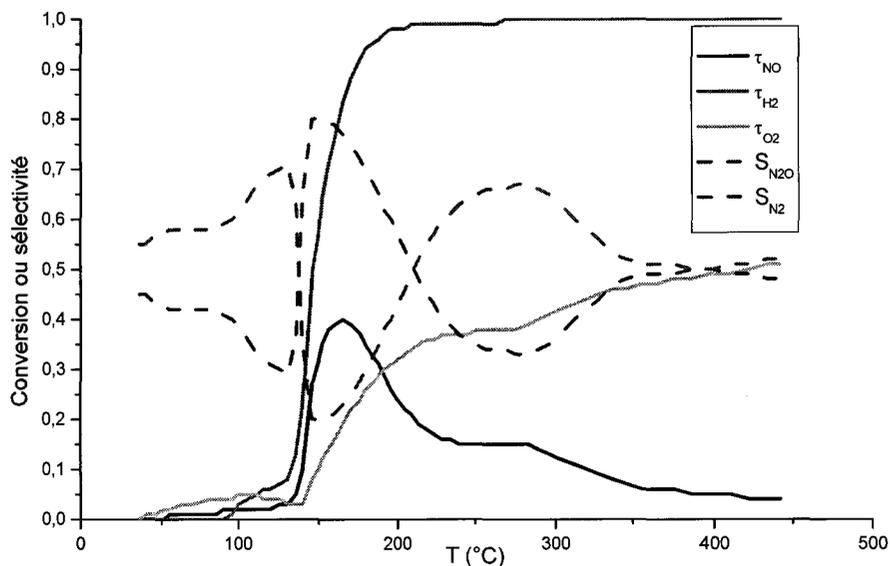


Figure V-1 : Etude en programmation de température sur Pd/Al₂O₃. Pressions initiales en réactifs : NO_i=1.10⁻² atm, H_{2i}=1.10⁻² atm, O_{2i}=1.10⁻² atm. τ_{NO}, τ_{H₂}, τ_{O₂} représentent les taux de conversion de NO, H₂ et O₂ respectivement. S_{N₂O}, S_{N₂} et S_{NH₃} représentent la sélectivité en N₂O, N₂ et NH₃ respectivement.

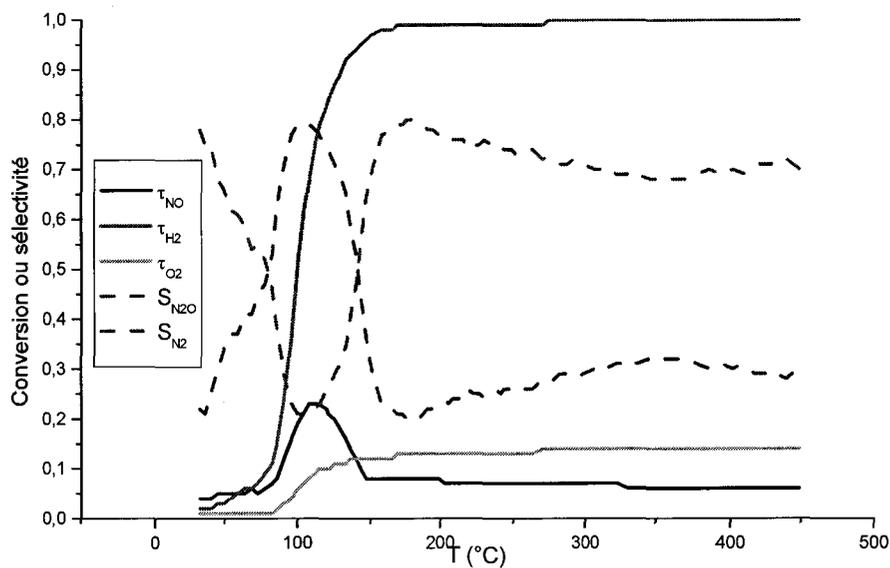


Figure V-2 : Etude en programmation de température sur Pd/Al₂O₃. Pressions initiales en réactifs : NO_i=2.10⁻³ atm, H_{2i}=6.10⁻³ atm, O_{2i}=2.10⁻² atm. τ_{NO}, τ_{H₂}, τ_{O₂} représentent les taux de conversion de NO, H₂ et O₂ respectivement. S_{N₂O}, S_{N₂} et S_{NH₃} représentent la sélectivité en N₂O, N₂ et NH₃ respectivement.

V.1.2 Etude cinétique et mécanisme de la réaction NO+H₂

Comme au chapitre précédent, les différentes études cinétiques comportent deux étapes distinctes. Tout d'abord on étudie l'influence de la température, où les mesures de vitesse sont réalisées avec des pressions partielles initiales de NO, H₂ et de O₂ égales à 1.10⁻² atm.

NO est converti en N₂O ou en N₂ lors de nos études cinétiques. La vitesse de consommation de NO se calcule donc grâce aux taux de conversion de ces produits selon :

$$\tau_{NO} = \tau_{N_2O} + \tau_{N_2}$$

L'hydrogène est consommé soit par réaction avec NO, soit par réaction avec l'oxygène du mélange. Pour différencier ces deux processus, nous allons utiliser deux notations différentes : τ_1 , pour le taux de conversion de H₂ consommé par NO, et τ_2 , pour le taux de conversion de H₂ réagissant avec O₂.

Le taux de conversion τ_1 est donné par la relation suivante :

$$\tau_1 = \left(\frac{\tau_{N_2O}}{2} + \tau_{N_2} \right) \frac{P_{NO,i}}{P_{H_2,i}}$$

Le taux de conversion τ_2 est calculé à partir de la relation suivante, où τ_{H_2} représente le taux de conversion global de H₂ :

$$\tau_2 = \tau_{H_2} - \tau_1$$

V.1.2.a Influence de la température

Les courbes d'évolution de la conversion et de la sélectivité de transformation de NO en N₂ sur Pd/Al₂O₃ au cours du temps à 150°C montrent un effet néfaste de O₂ sur la conversion de NO qui diminue brutalement pour tendre vers 0 au bout d'une heure. Au-delà de trois heures, on observe à nouveau une conversion de NO qui augmente continuellement pour se stabiliser vers 5-6%. Une activation du catalyseur opère avec un comportement sélectif en faveur de la production de N₂ comme le montre la figure V-3.

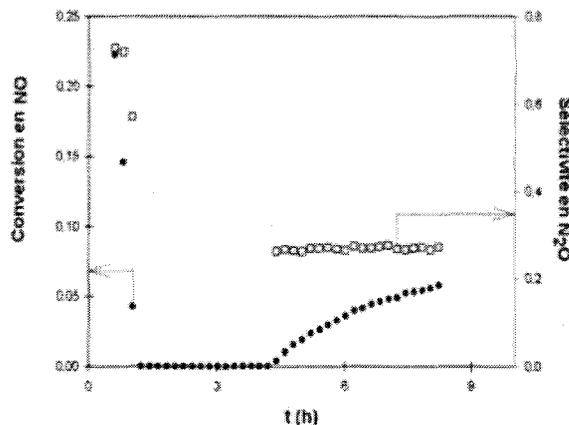


Figure V-3: Courbe de désactivation enregistrée sur Pd/Al₂O₃ sous P_{NO}=1.10⁻² atm, P_{H₂}=1.10⁻² atm, P_{O₂}=1.10⁻² atm, à 150°C.

L'étude cinétique a été réalisée entre 147°C et 167°C pour des compositions en entrée du réacteur : $P_{NO} = P_{H_2} = P_{O_2} = 1.10^{-2}$ atm.

Les droites d'Arrhenius obtenues à partir des vitesses r_{NO} et r_1 , calculées respectivement selon τ_{NO} et τ_1 sont représentées sur la figure V-4 et rassemblées dans le tableau V-1 et permet une comparaison avec les données obtenues en absence d'oxygène.

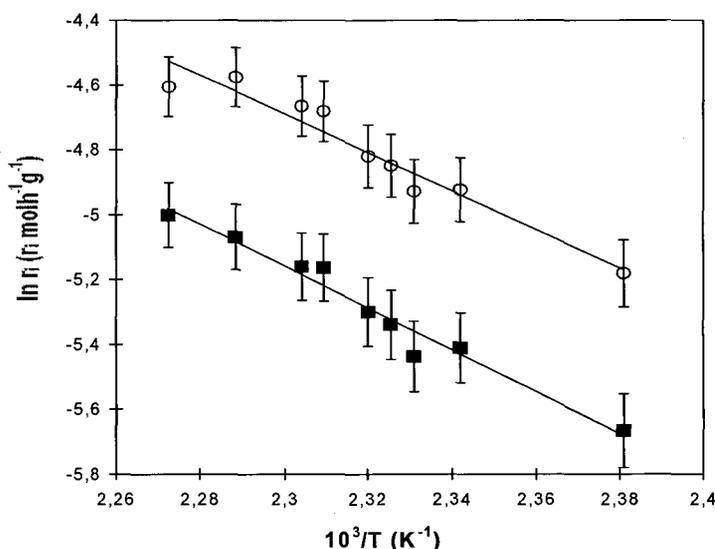


Figure V-4: Droites d'Arrhenius pour la conversion de NO lors de la réaction NO+H₂ sur Pd/ γ -Al₂O₃ pour des pressions initiales en H₂, NO et O₂ égales à 1×10^{-2} atm – vitesse de la conversion globale de NO, r_{NO} (○); vitesse de la consommation de H₂ en réaction avec NO, r_1 (■).

Composition en réactifs à l'entrée du réacteur	Domaine de Température (°C)	Réaction NO+H ₂	
		E _{NO} (kJ/mol)	E _H (kJ/mol)
NO 1% + H ₂ 1%	59 - 120	68,1	54,8
NO 1% + H ₂ 1% + O ₂ 1%	147 - 167	49,5	53,9

Tableau V-1 : Energies d'activation pour la réaction NO+H₂ sur le catalyseur Pd/Al₂O₃. E_{NO} est calculée selon τ_{NO} . E_H est calculée selon τ_1 .

Les températures de l'étude sont plus élevées que précédemment. On remarque que l'énergie d'activation E_H est supérieure à E_{NO} mais qu'avec notre marge d'erreur expérimentale, d'environ 5%, ces variations ne sont pas forcément significatives.

V.1.2.b Influence des pressions partielles des réactifs

Les données de l'étude cinétique menée sur le catalyseur Pd/Al₂O₃ à 158°C sont résumées dans le tableau en annexe C-1, reprenant les valeurs des vitesses de consommation de NO et H₂, ainsi que les sélectivités de transformation de NO en N₂ et N₂O.

Les pressions partielles initiales sont comprises entre 0,5 et $1,5.10^{-2}$ atm, 0,7 et $1,5.10^{-2}$ et entre 0,2 et $1,8.10^{-2}$ atm, respectivement pour NO, H₂ et O₂.

Dès les premières observations, il semble difficile d'étudier séparément l'influence de chaque pression partielle sur la vitesse de consommation de NO, r_{NO} . Pour remédier à cela, nous avons effectué une régression multiple pour estimer les ordres de réaction apparents. Les valeurs ajustées pour les ordres apparents selon NO, H₂ et O₂ sont respectivement de $0,12 \pm 0,02$, $-0,59 \pm 0,12$ et $-0,08 \pm 0,01$.

La comparaison de vitesse r_1 et r_2 montre que la réaction H₂+O₂ est nettement plus rapide que la réaction NO+H₂ indépendamment des conditions de pression. Concernant les sélectivités, on n'observe pas de formation d'ammoniac. Par conséquent les vitesses des étapes d'hydrogénation de l'espèce N_{ads} (6) à (8) sont beaucoup plus lentes que celles correspondant à la formation de N₂ et N₂O via les étapes (4) et (5). Ceci peut s'expliquer par des taux de recouvrement θ_H probablement beaucoup plus faibles en présence qu'en absence d'oxygène et une réaction préférentielle de H_{ads} avec O_{ads} pour former finalement H₂O.

De la même façon, la formation de NO₂ adsorbé n'est pas significative, NO₂ étant uniquement observé en début de réaction. Les étapes (15) à (17) sont également lentes. Ces observations semblent en assez bon accord avec les résultats de l'étude microcinétique qui montre des énergies d'activation des étapes (6) et (15) beaucoup plus grandes que celles correspondant à la formation de N₂, N₂O et H₂O selon les étapes (4), (5) (9) et (10).

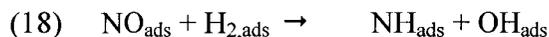
Concernant la sélectivité pour la formation de N₂O, les mêmes tendances observées en absence d'oxygène sont reproduites en sa présence avec une faible sensibilité de S_{N₂O} aux variations de pressions partielles. Cette insensibilité a été précédemment remarquée sur Pd/Al₂O₃ lorsque la surface est essentiellement recouverte par des espèces NO chimisorbées. Dans ces conditions, la probabilité de retrouver deux atomes d'azote voisins serait relativement faible et la sélectivité S_{N₂O}, reliée au rapport des vitesses r_{N_2O}/r_{N_2} , ne dépend que du rapport des constantes de vitesses des étapes élémentaires, k_4/k_5 . Un comportement semblable peut se produire en présence d'oxygène, accentué par le fait que l'oxygène s'adsorbe également fortement sur les métaux nobles. Une fraction importante des sites sera donc bloquée par les espèces O_{ads}, comme le souligne l'ordre négatif par rapport à la pression d'oxygène. L'intervention de O₂ pourrait avoir d'autres répercussions, notamment sur la nature de l'étape de dissociation de NO_{ads}. Nous avons démontré précédemment que l'effet bénéfique de l'hydrogène pourrait être décrit par l'étape élémentaire suivante :



où l'hydrogène adsorbé assiste la dissociation des molécules de NO adsorbé. Cependant en présence d'oxygène, H_{ads} sera vraisemblablement plus apte à réagir avec O_{ads} pour former H₂O, comme le souligne la comparaison des vitesses r_1 et r_2 dans ces conditions la probabilité de retrouver H_{ads} au voisinage de NO_{ads} devrait être très faible. Dans le traitement des mécanismes réactionnels, nous avons donc considéré l'intervention de l'étape suivante où NO_{ads} se dissocie sur un site libre adjacent :



Nous avons examiné également l'éventualité où NO_{ads} réagit avec une espèce H₂ adsorbé moléculairement. Ce cas a été discuté précédemment et peut être envisagé dans le cas présent où une fraction importante de la surface est recouverte par O_{ads}.



Les équations de vitesse dérivées de ces différentes hypothèses concernant la nature de l'étape de dissociation de NO_{ads} sont reportées dans le tableau V-2 avec l'expression obtenue après linéarisation. Ces différents mécanismes peuvent être discutés à partir de la représentation des graphes $\sqrt{\frac{P_{NO}}{r_{NO}}}$ et $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}}$ en fonction de P_{H₂} et $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}}$ en fonction de $\sqrt{P_{H_2}}$. On devrait obtenir une droite dans le cas d'un mécanisme envisageable comme le montre la figure V-5. Par conséquent nous pouvons exclure l'étape (3). La valeur de l'ordonnée à l'origine pour le graphe $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}}$ n'est pas satisfaisante dans la mesure où elle aboutit à des valeurs négatives pour les différentes constantes d'équilibre λ_i.

L'examen de ces différents cas montre que l'étape la plus vraisemblable pour décrire la dissociation de NO_{ads} en présence d'hydrogène est l'étape (11). L'exploitation par optimisation numérique aboutit à la même conclusion. Nous avons comparé les vitesses expérimentales et calculées à partir des équations de vitesse dans le tableau V-2. Les valeurs optimisées reportées pour λ_i et k_n aboutissent à un meilleur accord (cf figure V-6) avec une valeur pour le résidu, correspondant à la somme du carré des différences (r_{exp}-r_{calc})², inférieure.

Etape envisagée	(11) NO _{ads} + *	(3) NO _{ads} + H _{ads}	(18) NO _{ads} + H _{2,ads}
Vitesse de consommation de NO (r _{NO})	$r_{NO} = \frac{2k_{11} \lambda_{NO} P_{NO}}{D^2}$	$r_{NO} = \frac{2k_3 \lambda_{NO} P_{NO} \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{D^2}$	$r_{NO} = \frac{2k_{18} \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{D^2}$
Transformée linéaire de r _{NO}	$\sqrt{\frac{P_{NO}}{r_{NO}}} = \frac{1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_O P_{O_2}} + (\lambda_H P_{H_2})^n}{\sqrt{2k_{11} \lambda_{NO}}}$	$\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}} = \frac{1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_O P_{O_2}} + (\lambda_H P_{H_2})^n}{\sqrt{2k_3 \lambda_{NO} \sqrt{\lambda_H}}}$	$\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}} = \frac{1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \sqrt{\lambda_O P_{O_2}} + (\lambda_H P_{H_2})^n}{\sqrt{2k_{18} \lambda_{NO} \lambda_H}}$
Vitesse de la consommation de H ₂ par NO (r ₁)	$r_1 = k_{11} \left(\frac{2k_4 + k_5}{k_4 + k_5} \right) \frac{\lambda_{NO} P_{NO}}{D^2}$	$r_1 = k_3 \left(\frac{k_4}{k_4 + k_5} \right) \frac{\lambda_{NO} P_{NO} \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{D^2}$	$r_1 = k_{18} \left(\frac{k_4}{k_4 + k_5} \right) \frac{\lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{D^2}$

Tableau V-2: Equations des vitesses de consommation de NO et de H₂ en réaction avec NO, selon les différentes étapes de dissociation envisagées. Avec n=0,5 ou 1 selon le mode d'adsorption de H₂,

respectivement dissociatif ou moléculaire et $D = \left(1 + \lambda_{NO} P_{NO} + (\lambda_H P_{H_2})^n + \sqrt{\lambda_O P_{O_2}} \right)$.

En conclusion, les résultats de cette étude cinétique montrent que l'oxygène a un effet négatif sur la vitesse de transformation de NO qui ne s'explique pas uniquement par l'effet inhibiteur exercé sur la vitesse de transformation de NO dû à la forte adsorption de O₂. En effet, la présence d'oxygène affecte la nature de l'étape de dissociation de NO. A nouveau le résultat de l'étude expérimentale semble en bon accord avec l'approche microcinétique. Les valeurs des énergies d'activation reportées dans le tableau III-16 montrent que, pour la dissociation, la valeur obtenue est bien supérieure à celle calculée dans le cas où l'hydrogène aide à la dissociation de NO.

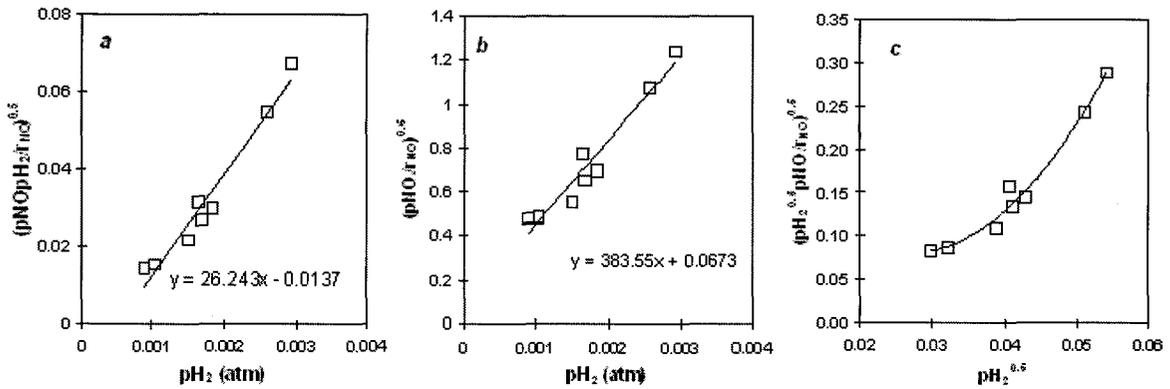


Figure V-5 : Graphes de $\sqrt{\frac{P_{NO} P_{H_2}}{r_{NO}}}$ (a) et $\sqrt{\frac{P_{NO}}{r_{NO}}}$ (b) en fonction de P_{H_2} et $\sqrt{\frac{P_{NO} \sqrt{P_{H_2}}}{r_{NO}}}$ en fonction de $\sqrt{P_{H_2}}$ (c) pour Pd/Al₂O₃ à 158°C.

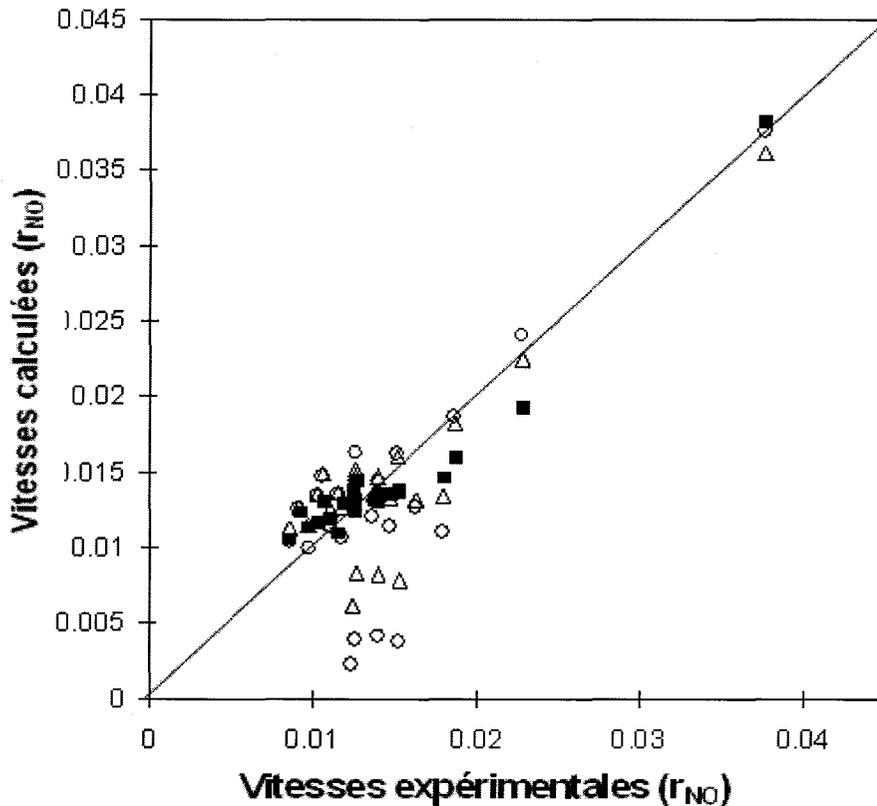


Figure V-6: Corrélation entre les vitesses expérimentales et calculées pour la conversion de NO à partir de l'étape 3 (○), de l'étape 11 (■) et de l'étape 18 (△).

Les valeurs ajustées des constantes d'équilibre d'adsorption de H₂, NO et O₂ et des constantes de vitesse k_n peuvent être discutées au regard des travaux publiés par Frank et Coll. [8] et Yang et Coll. [9]. En fait ces auteurs observent des tendances différentes avec un effet bénéfique de O₂ sur la conversion de NO à faible taux de recouvrement respectivement sur Pt-Mo-Co/ α -Al₂O₃ et Pd/Al₂O₃. Ils observent, dans ces conditions, un gain d'activité qu'ils attribuent au départ de H_{ads} qui peut réagir avec l'oxygène et libérer des sites libres qui

permettront la dissociation de NO et la recombinaison de deux atomes d'azote adjacent. En revanche, pour des pressions partielles élevées en O₂, un effet inhibiteur est observé.

Dans nos conditions expérimentales, Pd/Al₂O₃ fonctionne selon le second régime. En effet, on n'observe pas de gain d'activité et la sélectivité de production de N₂ est gouvernée par les étapes (4) et (5), la désorption associative de N₂ n'étant pas favorisée dans nos conditions. Le rapport des constantes k₄/k₅ peut être facilement calculé à partir des valeurs de $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$ dans le tableau C-1. Notons que la valeur proche de 0,22 est en bon accord avec la valeur moyenne expérimentale déduite du rapport des vitesses r_{N2}/r_{N2O} dans le tableau C-1 proche de 0,2.

Etape envisagée	k _n (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	λ _{NO} (atm ⁻¹)	λ _H (atm ⁻¹)	λ _O (atm ⁻¹)	Résidu
(11) [a]	0,22 ±0,02	212	≈ 0	6409 ±650	7,3.10 ⁻⁵
[b]	0,26 ±0,03	156	≈ 0	7101 ±720	2,5.10 ⁻⁵
(3) [b]	0,42	212	194	7683	2,5.10 ⁻⁴
(18) [b]	0,29	156	3	7385	5,5.10 ⁻⁴

Tableau V-3 : Optimisation des valeurs cinétiques et thermodynamiques pour la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ à 158°C par la méthode graphique[a] ou par la méthode statistique [b].

Contrairement aux résultats de Franck et Coll. et Yang et Coll., la perte de vitesse en conversion de NO par H₂ ne peut pas simplement s'expliquer par l'introduction d'un terme d'inhibition dans l'équation de vitesse, mais également par un changement d'énergie d'activation associé à la dissociation de NO.

Nous avons tenté d'estimer l'effet de la température sur les paramètres cinétiques, k_n, et thermodynamiques, λ_i. Il s'agit d'ajuster les facteurs préexponentiels A_n et f_i des constantes de vitesse k_n et d'équilibre d'adsorption des réactifs λ_i, ainsi que les énergies d'activation E_n et les enthalpies d'adsorption de NO, O₂ et H₂. Nous avons considéré une équation de vitesse simplifiée en éliminant au dénominateur le terme λ_HP_{H2}. Les résultats issus de la méthode d'optimisation sont les suivantes :

Réaction	A ₃ (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	E ₃ (kJ.mol ⁻¹)	f _{NO} (atm ⁻¹)	f _{O2} (atm ⁻¹)	ΔH _{NO} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH _{O2} (kJ.mol ⁻¹)
NO+H ₂	9,7.10 ¹⁰	75	7,2.10 ⁻⁵	-	-42,6	-
NO+H ₂ +O ₂	10 ¹¹	91	5,6.10 ⁻²	4,2.10 ⁻²	-37,4	-48,2

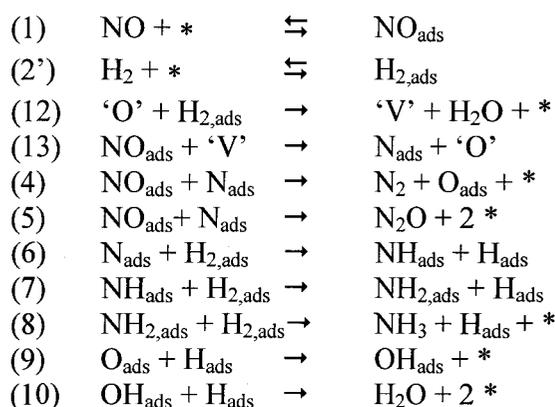
Tableau V-4: Influence de la température sur la constante de vitesse de dissociation de NO et les constantes d'équilibre d'adsorption des réactifs.

Une valeur supérieure pour E_n est obtenue en présence d'oxygène qui semble bien en accord avec la discussion précédente concernant un changement dans la nature de l'étape de dissociation de NO. On constate également un affaiblissement de la liaison d'adsorption qui

pourrait s'expliquer par une accumulation d'atomes d'oxygène en surface. Leur caractère électroattracteur diminuerait la densité électronique du site et l'intensité de l'effet rétrodonateur des électrons d du métal vers les orbitales anti-liantes de la molécule NO.

V.2 Etude sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C

Dans cette seconde partie, nous allons examiner le comportement catalytique de Pd/LaCoO₃ pré-réduit sous H₂ à 450°C. Dans ces conditions, la pérovskite est complètement réduite et nous obtenons Pd/CoO_x/La₂O₃. L'étude cinétique de la réaction NO+H₂ a permis de caractériser une interaction métal/support avec la création de nouveaux sites catalytiques. Dans ces conditions, le mécanisme le plus probable fait intervenir la séquence suivante, où les étapes clés sont la formation de lacunes anioniques sur le support (étape 12) potentiellement actives pour dissocier NO adsorbé sur le métal et restaurer de cette façon les espèces oxygènes réactives 'O':



A partir de ce mécanisme, l'équation suivante peut être établie :

$$r_{\text{NO}} = \frac{k_{12}k_{13}\lambda_{\text{NO}}P_{\text{NO}}\lambda_{\text{H}}P_{\text{H}_2}}{\left(k_{13}\lambda_{\text{NO}}P_{\text{NO}} + k_{12}\lambda_{\text{H}}P_{\text{H}_2}\right)\left(1 + \lambda_{\text{NO}}P_{\text{NO}} + \lambda_{\text{H}}P_{\text{H}_2}\right)} \quad (19)$$

V.2.1 *Etude préliminaire en programmation de température*

Après le prétraitement sous H₂ à 450°C pendant une nuit, la structure pérovskite est détruite, on obtient en fait le catalyseur suivant : Pd⁰/CoO_x/La₂O₃ comme nous l'avons montré au chapitre IV.

Les études en programmation de température sont obtenues pour une masse de catalyseur de 100 mg, dilué dans 200 mg d'alumine alpha. Deux jeux de concentrations initiales seront étudiés :

- NO = 10⁻² atm, H₂ = 10⁻² atm, O₂ = 10⁻² atm.
- NO = 0,2.10⁻² atm, H₂ = 0,6.10⁻² atm, O₂ = 2.10⁻² atm.

Les profils de conversion et de sélectivité en fonction de la température sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C sont reportés sur les figures V-7 et V-8. Une conversion de NO, H₂ et O₂ est observable à une température inférieure à 150°C. Au-delà de cette température, on observe une brusque augmentation de τ_{NO} qui tend vers un maximum à 200 °C correspondant

à une conversion de NO proche de 43%. Une augmentation de température s'accompagne de la diminution simultanée des taux de conversion de NO, H₂ et O₂.

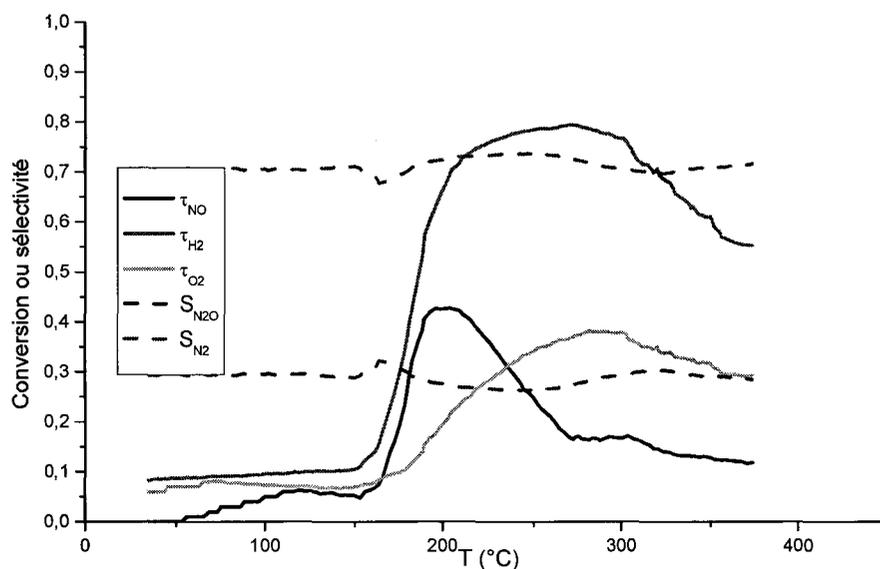


Figure V-7: Etude en programmation de température sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C. Pressions initiales en réactifs : NO_i=1.10⁻² atm, H_{2i}=1.10⁻² atm, O_{2i}=1.10⁻² atm. τ_{NO} , τ_{H_2} , τ_{O_2} représentent les taux de conversion de NO H₂ et O₂ respectivement. S_{N_2O} et S_{N_2} représentent la sélectivité en N₂O et N₂ respectivement.

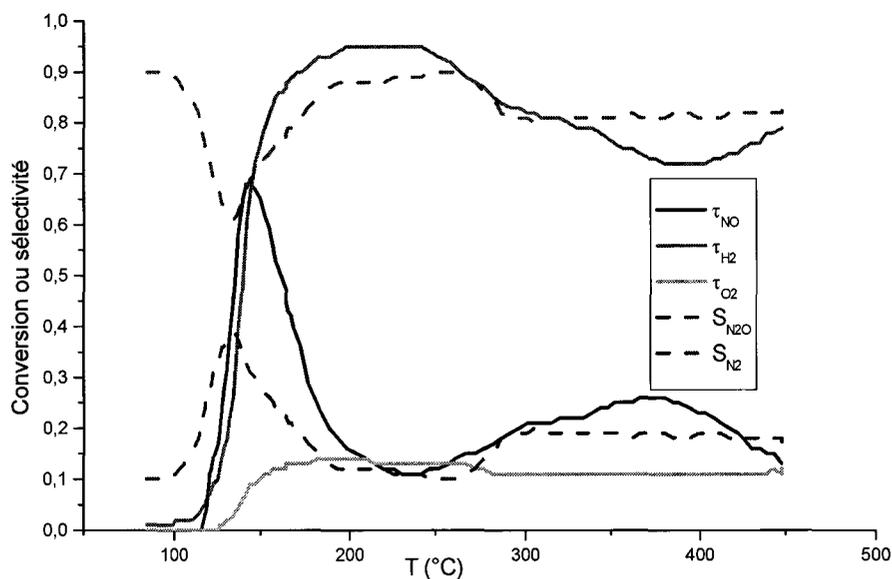


Figure V-8: Etude en programmation de température sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C. Pressions initiales en réactifs : NO_i=2.10⁻³ atm, H_{2i}=6.10⁻³ atm, O_{2i}=2.10⁻² atm. τ_{NO} , τ_{H_2} , τ_{O_2} représentent les taux de conversion de NO H₂ et O₂ respectivement. S_{N_2O} et S_{N_2} représentent la sélectivité en N₂O et N₂ respectivement.

La comparaison avec les courbes reportées sur la figure V-7 permet de juger de l'effet de l'oxygène sur la conversion de NO et H₂. Globalement, les mêmes effets observés sur Pd/Al₂O₃ interviennent lors de l'introduction d'oxygène (cf. figure V-1). L'activité en conversion de NO de Pd/LaCoO₃ est fortement affectée. Elle demeure inférieure à celle observée sur Pd/Al₂O₃, avec un maximum déplacé vers les plus hautes températures (200 °C contre 170 °C sur Pd/Al₂O₃). En revanche, on observe un gain en sélectivité de formation de N₂, qui stabilise autour de 70%.

Les résultats les plus spectaculaires sont obtenus en présence de 2% d'oxygène. L'introduction d'un supplément d'oxygène s'accompagne d'un gain important d'activité en conversion de NO en N₂ dès les basses températures, à partir de 120 °C. On observe un maximum de conversion de 67,5% avec une sélectivité de transformation en N₂ de 70%. La conversion de NO décroît au cours d'une montée en température mais ne s'annule pas. On maintient une conversion significative au-delà de 250 °C entre 15 et 25% avec un accroissement de la sélectivité de formation de N₂ qui se stabilise autour de 80%. Remarquons que quelque soient les conditions opératoires, la formation d'ammoniac n'est pas observée.

V.2.2 Etude expérimentale des réactions NO+H₂+O₂

L'étude cinétique a été réalisée en régime stationnaire. Deux séries de mesure des vitesses r_{NO} et r_1 ont été réalisées, à 150°C, à P_{NO} et P_{H_2} variables. Pour l'influence des pressions partielles a été étudiée dans le domaine 0,6 - $1,6 \cdot 10^{-2}$ atm, et entre 0,6 et $1,6 \cdot 10^{-2}$ atm respectivement pour NO et pour H₂, avec $P_{O_2,i} = 1 \cdot 10^{-2}$ atm. L'effet de O₂ a été étudié à 155°C, pour des pressions partielles situées entre $0,5 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ atm, avec $P_{NO,i} = P_{H_2,i} = 1 \cdot 10^{-2}$ atm.

V.2.2.a Données de l'étude

Les vitesses r_1 et r_2 correspondant aux réactions compétitives NO+H₂ et H₂+O₂ sont reportées en annexe, dans le tableau C-2, avec la vitesse de consommation de NO et le rapport des vitesses $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$.

Les valeurs des ordres apparents par rapport aux pressions partielles de H₂, NO et O₂ ont été calculées par régression linéaire.

V.2.2.b Données cinétiques calculées

Pour l'ordre partiel par rapport à H₂, les données sont rassemblées dans la figure V-9, pour NO, dans la figure V-10 et pour O₂, dans la figure V-11.

Les ordres apparents pour la vitesse de consommation de NO sont respectivement égaux à 0,71, 1,33 et 0,48, pour H₂, NO et O₂. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus précédemment sur Pd/Al₂O₃, où on observe un effet inhibiteur de l'adsorption de O₂ caractérisé par un ordre négatif.

La comparaison des vitesses r_1 et r_2 montre également des différences de comportement sélectif. Sur Pd/Al₂O₃, r_1 est toujours très inférieur à r_2 , correspondant à la vitesse de réaction de H₂ avec O₂, alors que la tendance inverse se manifeste sur Pd/LaCoO₃ pré-réduit sous H₂ à 450°C. Sur ce catalyseur, la compétition est donc en faveur de la réaction NO+H₂.

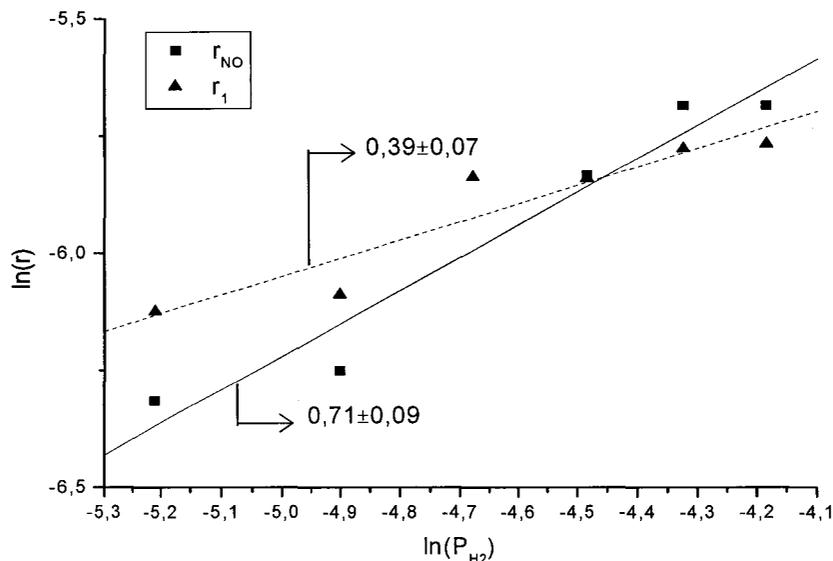


Figure V-9: Ordre partiel de la pression en H₂ sur les vitesses r_{NO} et r_1 pour Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C.

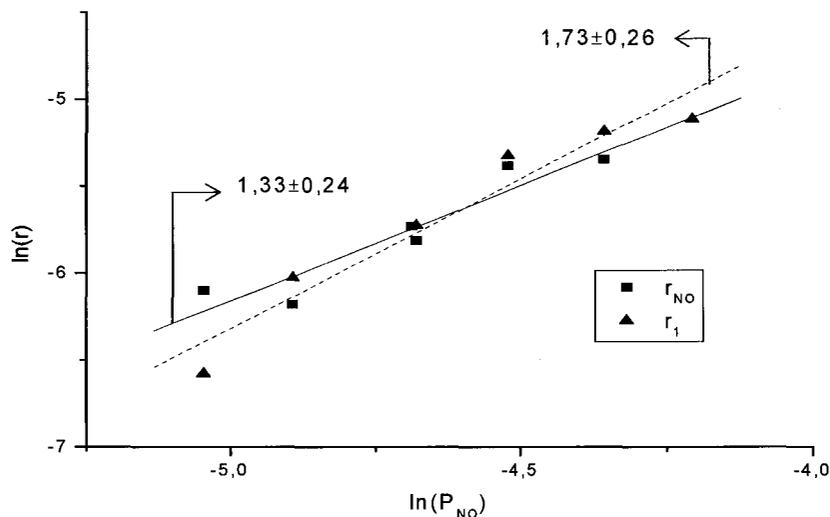


Figure V-10: Ordre partiel de la pression en NO sur les vitesses r_{NO} , r_{O_2} , r_1 et r_2 pour Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C.

Concernant la sélectivité de transformation de NO en N₂O, reliée au rapport des vitesses $\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$, on retrouve un comportement semblable à celui observé précédemment en absence de O₂, associé à une faible sensibilité de la sélectivité aux variations de pression partielle de NO. Remarquons également l'absence de formation d'ammoniac dans nos conditions expérimentales.

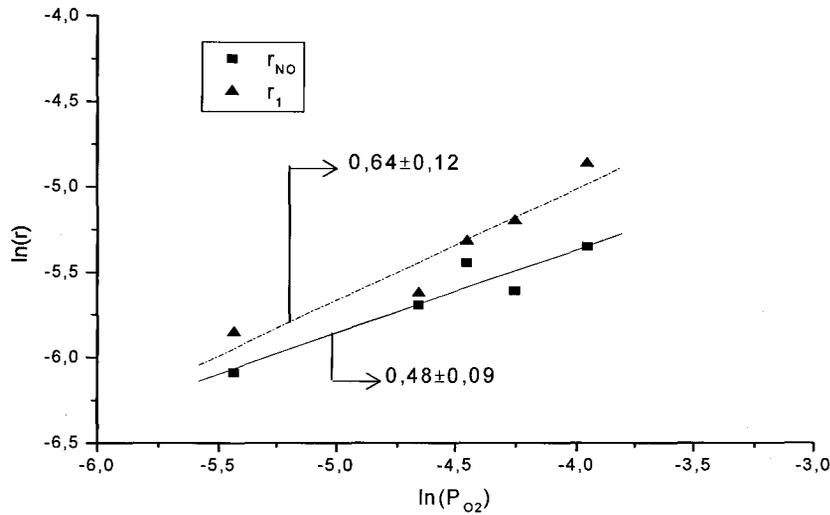


Figure V-11: Ordre partiel de la pression en O₂ sur les vitesses r_{NO}, r_{O2}, r₁ et r₂ pour Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C.

V.2.3 Discussion

L'étude de la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ en présence d'oxygène a montré un effet inhibiteur de O₂ et une suppression de l'effet bénéfique de l'hydrogène sur la dissociation de NO. A partir de ces observations, nous avons correctement représenté l'effet des pressions partielles sur la vitesse r_{NO} à partir de l'équation de vitesse suivante :

$$r_{NO} = \frac{2k_3\lambda_{NO}P_{NO}}{(1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \lambda_H P_{H_2} + \sqrt{\lambda_O P_{O_2}})^2}$$

En absence d'oxygène, Pd/CoO_x/La₂O₃ présente un comportement singulier dû à l'interaction du support. Dans ce cas, l'effet des pressions partielles sur r_{NO} peut être modélisé à partir de l'équation de vitesse suivante :

$$r_{NO} = \frac{k_{12}k_{13}\lambda_{NO}P_{NO}\lambda_H P_{H_2}}{(k_{13}\lambda_{NO}P_{NO} + k_{12}\lambda_H P_{H_2})(1 + \lambda_{NO}P_{NO} + \lambda_H P_{H_2} + \sqrt{\lambda_O P_{O_2}})}$$

Cependant, ces deux équations ne permettent pas d'expliquer l'ordre apparent positif obtenu par rapport à la pression partielle de O₂ sur Pd/CoO_x/La₂O₃. Par conséquent, le mécanisme proposé sur Pd/Al₂O₃, où l'étape lente est la dissociation de NO sur un site libre selon l'équation (11), ne convient plus.

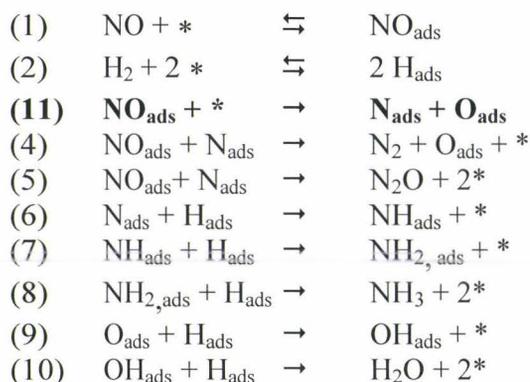


De la même façon, le mécanisme bifonctionnel semble insuffisant pour rendre compte de nos résultats.

Conclusion

Dans ce chapitre, deux catalyseurs ont été étudiés, Pd/Al₂O₃ pour observer le comportement du palladium sur un support spectateur et Pd/CoO_x/La₂O₃ pour prendre en compte l'influence du support sur les propriétés d'adsorption du palladium.

Le catalyseur déposé sur alumine montre des propriétés totalement différentes pour la réaction NO+H₂ en présence d'oxygène. L'ordre par rapport à la pression partielle de H₂ devient négatif et les précédents mécanismes, qui modélisaient la dissociation de NO par une espèce hydrogène moléculaire ou atomique, doivent être remplacés par celui où NO se dissocie sur un site libre, comme le montre le mécanisme suivant :



En fait, l'hydrogène adsorbé réagit préférentiellement avec O_{ads}. Le recouvrement des sites métalliques est lui aussi perturbé par l'ajout d'oxygène, l'espèce prédominante n'est plus NO_{ads} mais bien O_{ads}, qui exerce également un fort effet inhibiteur.

L'étude de l'influence de l'oxygène sur la vitesse de réaction NO+H₂ sur Pd/LaCoO₃ pré-réduit sous H₂ à 450 °C ne permet pas de conclure en ce qui concerne la définition d'un mécanisme réactionnel. Contrairement aux résultats obtenus sur Pd/Al₂O₃, on trouve un effet positif de l'oxygène. Cet effet positif a déjà été remarqué précédemment lors d'étude de la réaction de NO avec les hydrocarbures en milieu pauvre. L'ordre positif suggère la formation de NO₂ qui peut réagir ensuite sur des fragments hydrocarbonés. Dans le cas présent, les mécanismes envisagés précédemment, avec l'intervention d'espèces nitrosyles, ne conviennent plus. A ce stade, nous ne pouvons pas exclure la participation de NO₂ comme intermédiaire réactionnel.

Références bibliographiques

- [1] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi. *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [2] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 209 (2002) 456.
- [3] C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, A. M. Efstathiou. *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [4] M. Engelmann-Pirez. Thèse, Université de Lille, 2004.
- [5] M. Engelmann-Pirez, P. Granger, G. Leclercq. *Catal. Today* 107 (2005) 315.
- [6] W. C. Hecker, A. T. Bell. *J. Catal.* 92 (1985) 247.
- [7] B. E. Nieuwenhuys. *Adv. Catal.* 44 (2000) 259.
- [8] B. Frank, G. Emig, A. Renken. *Appl. Catal. B* 19 (1998) 45.
- [9] J. B Yang, O. Z. Fu, D. Y. Wu, S. D. Wang. *Appl. Catal. B* 39 (2002) 283.
- [10] W. H Weinberg, R. P. Merrill. *J. Catal.* 40 (1975) 268.

Partie C :
Etude Expérimentale de la Réduction de NO par H₂
en Régime Transitoire

Chapitre VI: Etude en mode Transitoire de la Réaction NO+H₂ en absence d'O₂

Introduction.....	- 171 -
VI.1 Expériences envisagées.....	- 172 -
VI.1.1 Réaction NO 1% + H ₂ 2%.....	- 173 -
VI.1.2 Réaction NO 2% + H ₂ 1%.....	- 179 -
VI.1.3 Réaction NO 1% puis H ₂ 1%.....	- 182 -
VI.1.4 Réaction H ₂ 1% puis NO 1%.....	- 186 -
VI.1.5 Récapitulatif des manipulations.....	- 189 -
VI.2 Modélisation.....	- 189 -
VI.2.1 Résolution des problèmes de convection et de diffusion sous Comsol.....	- 190 -
VI.2.2 Modélisation de la séquence NO 1% puis H ₂ 1%.....	- 192 -
VI.2.3 H ₂ 1% puis NO 1%.....	- 193 -
VI.2.3.a Modélisation de la désorption de H ₂	- 193 -
VI.2.3.b Modélisation de la réaction lors du palier de NO.....	- 196 -
VI.2.4 Conclusion.....	- 198 -
VI.3 Réaction sur Pd/CoO _x /La ₂ O ₃	- 199 -
VI.3.1 Introduction.....	- 199 -
VI.3.2 Manipulation expérimentale.....	- 200 -
VI.3.3 Discussion.....	- 202 -
Conclusion.....	- 205 -

Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude en régime transitoire de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur des catalyseurs à base de Pd.

Des réactions chimiques dans des réacteurs continus peuvent être réalisées dans des régimes permanents ou transitoires. Dans ce dernier cas, un ou plusieurs paramètres (des débits ou la composition des écoulements entrants, la température ou pression dans le réacteur, etc.) varient en fonction du temps.

L'objectif d'imposer de telles conditions, au lieu d'atteindre le régime permanent plus simple, sont pratiques : améliorer les performances du catalyseur (conversion, sélectivité, longévité,...) ou fondamentales : augmenter la quantité d'information sur le mécanisme de réaction, ou obtenir des informations sur le comportement des catalyseurs en régime transitoire [1].

Cette partie est limitée aux cas où les conditions transitoires sont obtenues en faisant varier la concentration (ou pression partielle) d'un ou plusieurs réactifs dans un réacteur catalytique gaz-solide. Cette variation sera considérée comme pulsée avec une largeur inférieure à 1s ou à palier de concentration avec une longueur de l'ordre de $10^1 - 10^2$ s correspondant aux conditions expérimentales typiques. Expérimentalement de telles variations sont obtenues en utilisant des boucles d'injection ou des jeux d'électrovalves commutant les débits de gaz mesurés tout en réduisant au minimum d'autres comportements transitoires, par exemple de pression.

Le réacteur à pulse le plus connu est le TAP (Analyse Temporelle des Produits) [2, 3] dans lequel un pulse très étroit d'un réactif est introduit sur un lit catalytique pour lequel la sortie est maintenue sous basse pression, pour maintenir un régime de Knudsen dans le réacteur [4, 5]. Cependant, la plupart des installations existantes sont utilisées sous pression atmosphérique avec un écoulement composé d'un mélange de gaz contenant un gaz porteur (inerte) avec de plus petites quantités de réactifs. Dans les deux cas, le gaz en sortie de réacteur est analysé avec une fréquence adéquate, le plus souvent par un spectromètre de masse quadripolaire.

Le montage expérimental utilisé est décrit dans le chapitre II, les concentrations mesurées des réactifs et des produits seront analysés qualitativement pour établir des mécanismes de réaction possibles.

Deux catalyseurs seront étudiés, le catalyseur de référence Pd/ Al_2O_3 , où les sites métalliques sont considérés comme uniques sièges des réactions catalytiques, et Pd/ LaCoO_3 où le support de type pérovskite peut intervenir pour le stockage de NO.

VI.1 Expériences envisagées

Les études envisagées ici se rapprochent des travaux de Rahkamaa et Coll. [6] sur un monolithe supporté à 1% de palladium. Après un prétraitement, ces auteurs étudient, entre autre, la réponse à un palier composé de $\text{NO} + \text{H}_2$ à 1% pour chaque réactif dans l'argon avec un débit de 24l/h. La durée du palier atteint 800s pour obtenir l'état stationnaire.

Les courbes obtenues à 130 et 165°C sont rappelées sous les figures VI-1 et 2.

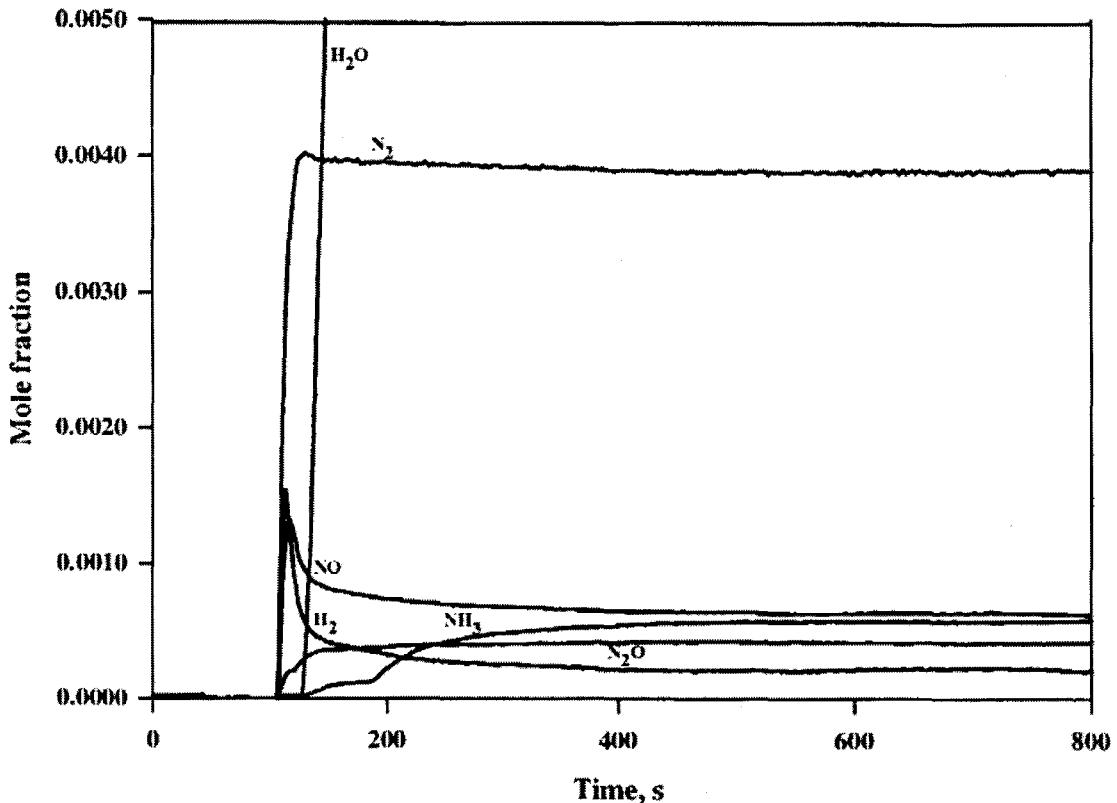


Figure VI-1: Palier de réaction (1% $\text{NO} + 1\% \text{H}_2$)/Ar sur un monolithe à base de Pd à 130°C [1].

Bien qu'il soit difficile d'observer les premiers instants de la réaction sur ces figures, on peut noter un décalage d'environ 25 secondes entre les courbes de N_2 et N_2O et celles de H_2O et NH_3 . Les auteurs observent une montée de température de 100 à 130°C durant les 200 premières secondes de ce palier. Les auteurs ont malgré tout modélisé les courbes expérimentales sur la base d'un mécanisme comprenant des adsorptions et désorptions réversibles de N_2 et H_2 ainsi que des réactions entre les atomes N_{ads} et les molécules NO_{ads} pour la formation de N_2 et N_2O . La formation de H_2O et NH_3 a été décrite de façon simplifiée.

Après ces observations, notre étude se fera donc à des températures inférieures à 170°C et sur des temps relativement courts, d'environ 30s, pour limiter l'élévation de température. Pour ces différentes expériences, le débit à travers le réacteur est de 10 l/h mesuré à température et pression ambiante.

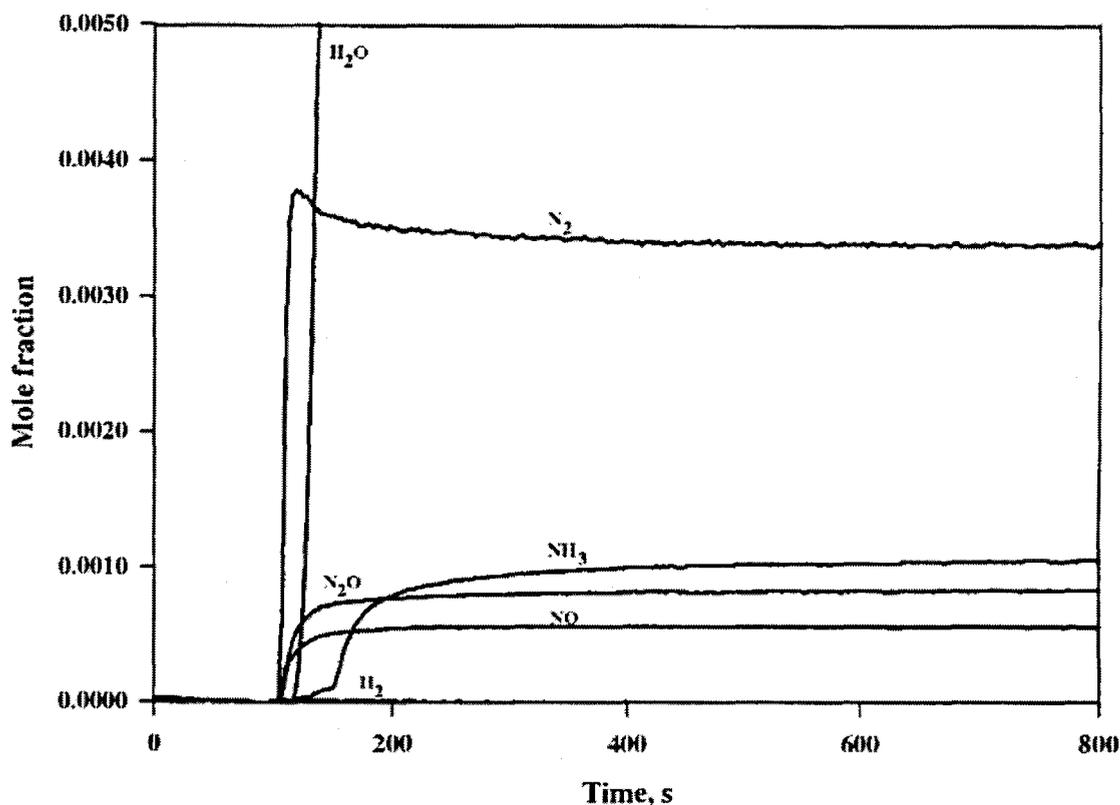


Figure VI-2: Palier de réaction (1% NO + 1% H_2)/Ar sur un monolithe à base de Pd à 165°C [1].

Avant chaque série d'expériences il faut préparer un réacteur. Celui-ci se compose d'un tube en acier inoxydable, d'un diamètre intérieur de 4 mm, au fond duquel de la laine de silice est déposée. Au dessus, on place 0,1g d'alumine α puis 0,2g de cette même alumine mélangée avec les 0,1g de catalyseur. Enfin on ajoute encore 0,1g d'alumine puis de la laine de silice pour protéger l'entrée du réacteur.

VI.1.1 Réaction NO 1% + H_2 2%

Dans cette série d'expériences, le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1 \cdot 10^{-4}$ kg) disposé dans notre réacteur tubulaire à lit fixe a été exposé à un écoulement constant ($167 \text{ cm}^3/\text{minute}$ à 293K, 100 kPa) de H_2 . À différents intervalles, le mélange (H_2 2%)/He est remplacé par (H_2 2% + NO 1%)/He puis le gaz sortant du réacteur a été analysé pour NO , H_2 , N_2O et N_2 avec une fréquence d'environ 1/s grâce au spectromètre de masse quadripolaire QMS-200 de la société Pfeiffer.

(i) Schéma de la variation des pressions partielles des réactifs

La réaction a pour but l'étude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ avec H_2 en excès. Les courbes montrées par la suite correspondent à l'intervalle de temps compris entre 30 et 60 s de ce schéma.

Nous étudierons par la suite les différents profils obtenus pour plusieurs températures.

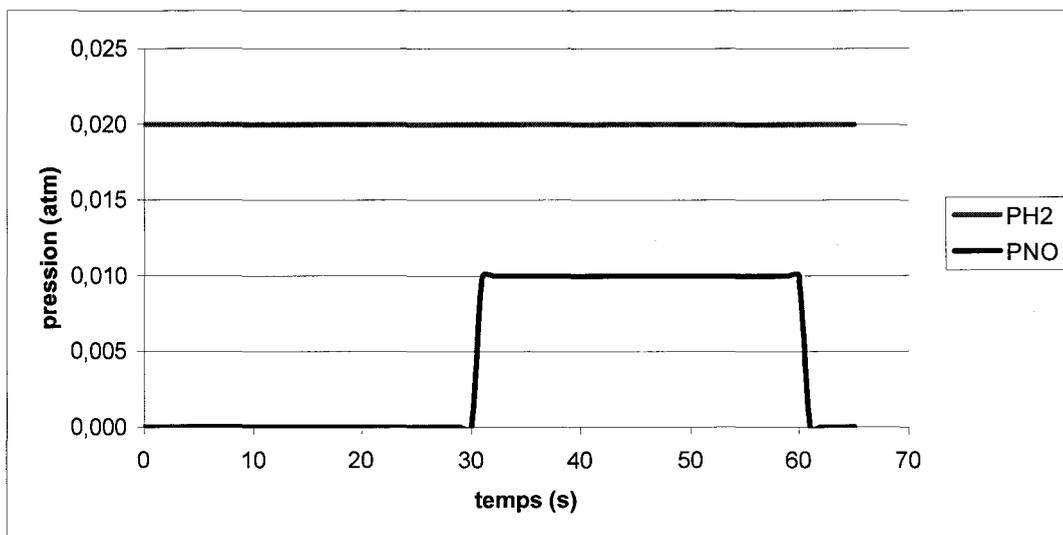


Figure VI-3: Variation dans le temps théorique des pressions partielles des réactifs à l'entrée du réacteur pour la réaction NO 1% + H_2 2%.

(ii) $T=50^\circ\text{C}$

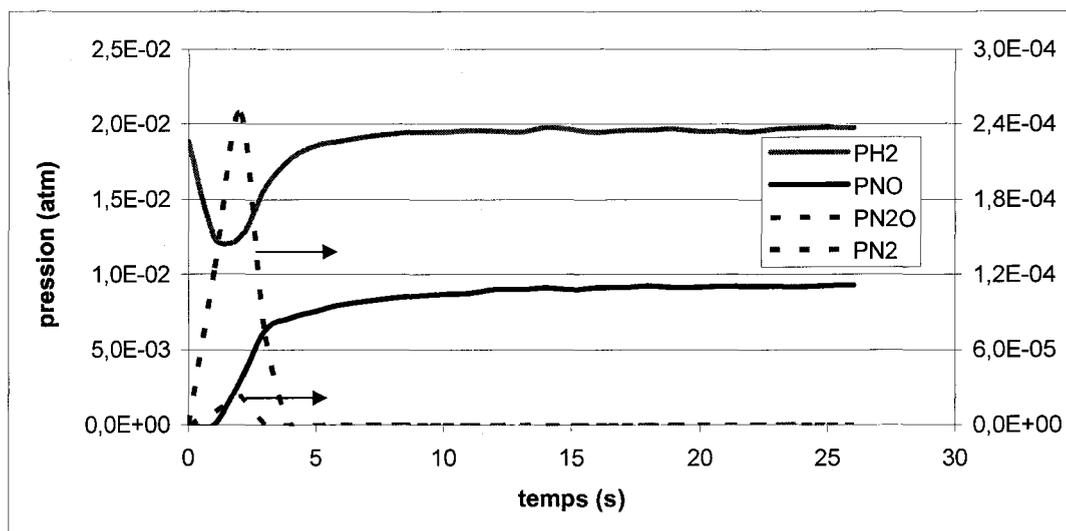


Figure VI-4: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- -) lors du palier de NO pour $T=50^\circ\text{C}$.

Avant tout commentaire sur les différents produits de réaction, il faut noter que la baisse de la pression de H_2 , en début de l'expérience n'est pas due à la réaction chimique mais à la conception de dispositif expérimental. Si on néglige les perturbations dues aux volumes morts des vannes, le montage est conçu à la base pour des pressions partielles en réactif plus importantes (de l'ordre de 20%), l'équilibre des pressions sur les différentes voies est plus difficile à obtenir pour les faibles pressions partielles étudiées ici.

On observe dès 50°C une faible conversion dans les cinq premières secondes de l'étude. La pression maximale de N_2O est maximale quasiment dix fois supérieure à celle de N_2 . Cependant ces valeurs sont peu significatives car elles ont lieu pendant la période où les pressions partielles ont été perturbées.

(iii) $T=70^\circ\text{C}$

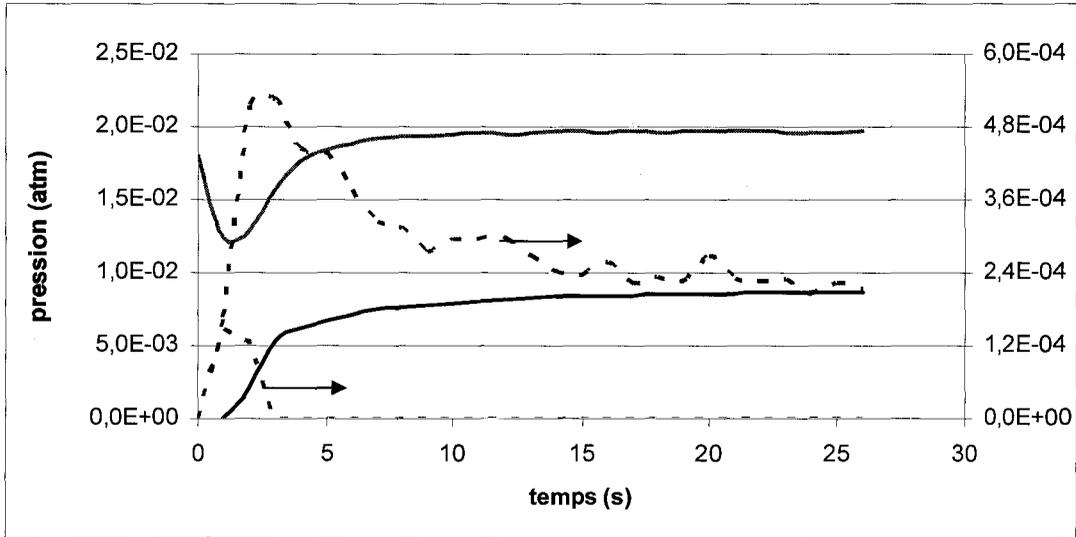


Figure VI-5: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (---), N_2O (· · ·) et N_2 (- · -) lors du palier de NO pour $T=70^\circ\text{C}$.

Dés 70°C , on observe une conversion de NO d'au moins 5% au-delà des cinq premières secondes du palier. Le seul produit remarquable enfin de palier est N_2O et le bilan en azote est bouclé ($2,4 \cdot 10^{-4}$ atm de N_2O produit pour une baisse de $5 \cdot 10^{-4}$ atm de la pression partielle de NO et $2,4 \cdot 10^{-4}$ atm de baisse pour la pression en H_2). On peut noter l'absence d'oxygène en sortie de réacteur. L'eau n'apparaît qu'après un temps relativement long, de l'ordre de deux minutes. Pour cela il est possible d'envisager que l'eau soit adsorbée dans le lit inférieur au lit catalytique, composé d'alumine α , ou que le mécanisme réactionnel soit plus long à mettre en œuvre pour ces produits, comme l'ont observé Rahkamaa et Coll. [6].

(iv) $T=90^\circ\text{C}$

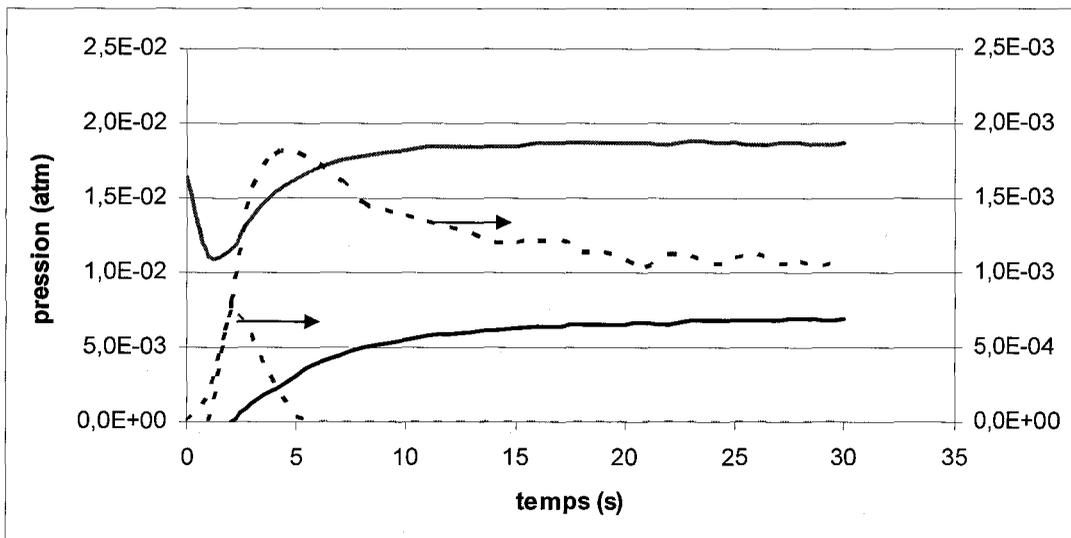


Figure VI-6: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (---), N_2O (· · ·) et N_2 (- · -) lors du palier de NO pour $T=90^\circ\text{C}$.

A 90°C , comme le montre la figure ci-dessus, la conversion en NO atteint 25% à la fin du palier. La proportion d'azote en début de réaction devient remarquable (environ

$7,5 \cdot 10^{-4}$ atm) mais le processus menant à sa production s'estompe rapidement en faveur de celui menant au protoxyde d'azote, seul produit décelable au-delà de 10s.

(v) $T=110^\circ\text{C}$

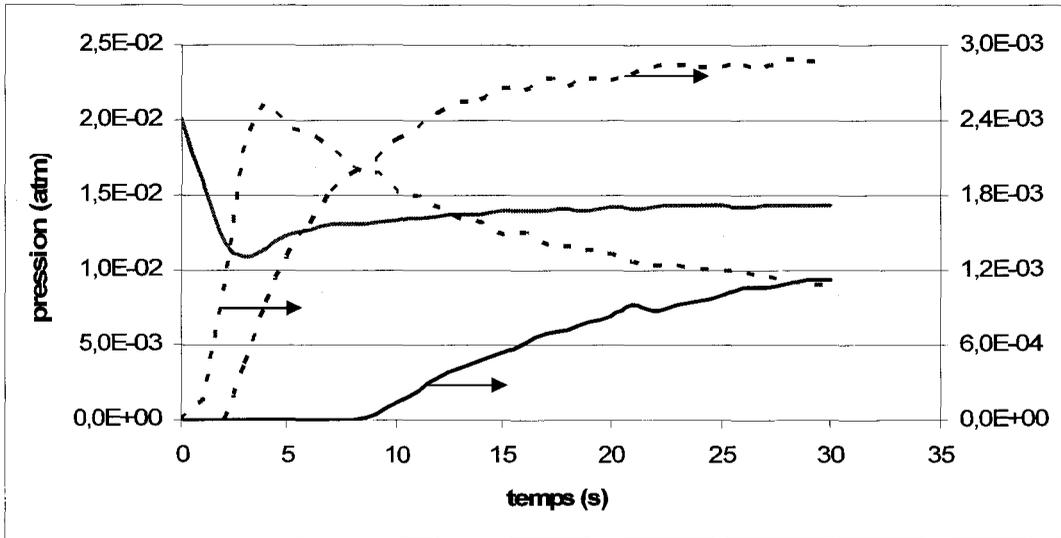


Figure VI-7: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (---), N_2O (· · ·) et N_2 (- · -) lors du palier de NO pour $T=110^\circ\text{C}$.

A 110°C , on observe une conversion totale de NO pendant les 8 premières secondes du palier ainsi qu'une forte production d'azote, pour la première fois ce produit est produit en quantité supérieure que N_2O en début de palier. Cependant, la conversion de NO tend vers 12% en fin de palier avec toujours comme produit majoritaire N_2O , avec une pression partielle de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ atm mais une production d'azote qui se stabilise vers $1,2 \cdot 10^{-3}$ atm. L'hydrogène aussi montre une conversion importante, de l'ordre de 27% qui correspond bien aux réactions bilans envisagées lors de la production de N_2 et de N_2O . Cependant la réaction est exothermique et la variation de température au cours d'un palier devient perceptible, de l'ordre de 2°C , sur l'enveloppe du réacteur.

(vi) $T=143^\circ\text{C}$

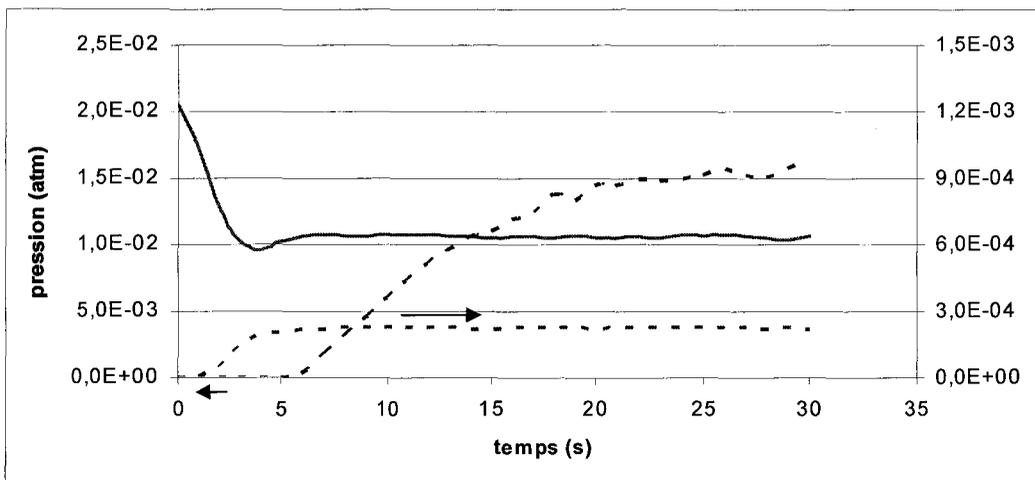


Figure VI-8: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), N_2O (· · ·) et N_2 (- · -) lors du palier de NO pour $T=143^\circ\text{C}$.

A 143°C, NO est totalement consommé sur toute la durée du palier, N₂ devient le produit majoritaire avec $3,8 \cdot 10^{-3}$ atm, une valeur stable dès les premiers instants. La production en N₂O se stabilise après 15s entre $9,5 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-3}$ atm. Le bilan en azote est toujours bouclé, mais le contrôle de la température du réacteur devient difficile.

(vii) T=170°C

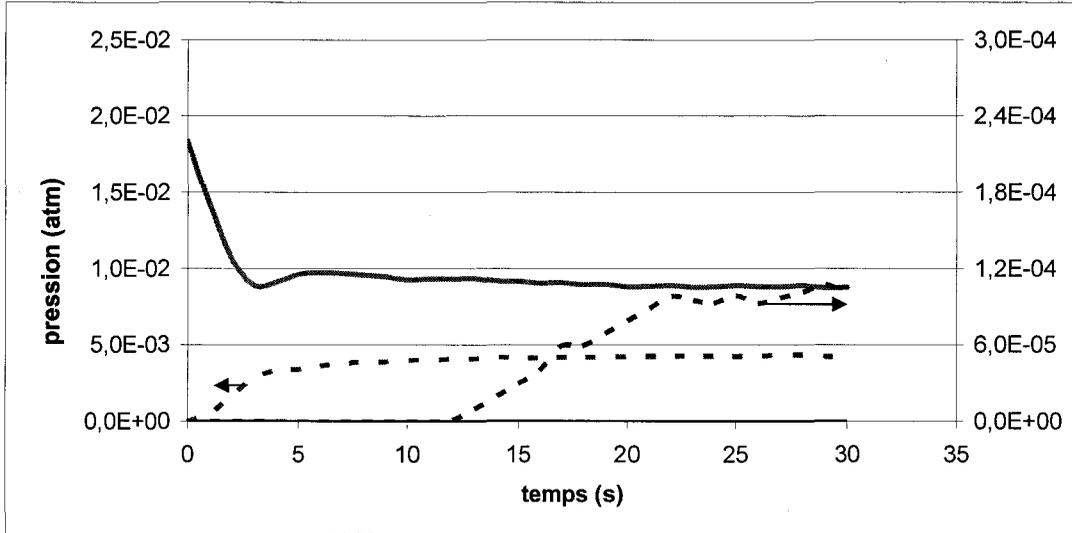
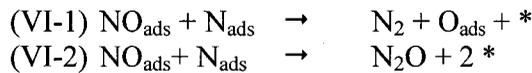


Figure VI-9: Evolution des pressions partielles de H₂ (—), NO (—), N₂O (---) et N₂ (- -) lors du palier de NO pour T=170°C.

A haute température, la production d'azote est majoritaire, N₂O n'est présent qu'en faible quantité à la fin du palier. Ce comportement reflète bien celui décrit lors des expériences menées en régime stationnaire, avec une consommation importante de NO au-delà de 100 °C. Cependant, les TPR montrent des sélectivités en faveur de N₂O pour des températures inférieures à 200 °C. La production d'ammoniac était envisagée suite aux études en régime permanent, cependant ce produit n'a jamais été décelé.

Regardons l'évolution du rapport de la pression en N₂ par celle en N₂O en fonction du temps aux différentes températures envisagées, représentée sur la figure VI-10.

Outre l'expérience menée à 50 °C où ce rapport de pression reste stable, on observe dans l'ensemble une évolution en fonction du temps. Or d'après les différents mécanismes envisagés en régime stationnaire, les étapes envisagées pour la formation de ces deux produits étaient :



Comme on le voit, le rapport de ces deux vitesses élémentaires est indépendant des taux de recouvrement :

$$\frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}}} = \frac{r_{\text{N}_2}}{r_{\text{N}_2\text{O}}} = \frac{k_4 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{N}}}{k_5 \theta_{\text{NO}} \theta_{\text{N}}} = \frac{k_4}{k_5}$$

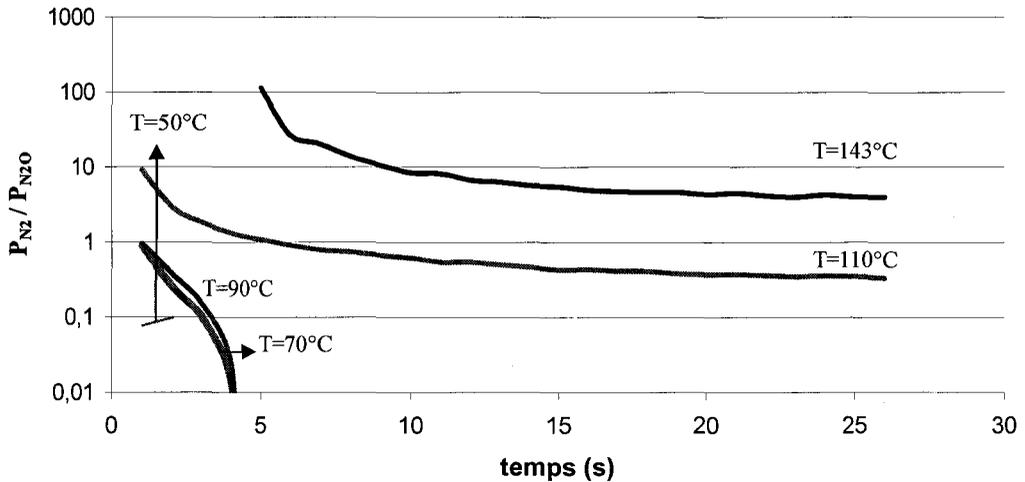
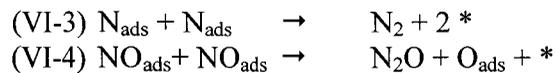


Figure VI-10: Evolution du rapport P_{N_2}/P_{N_2O} en fonction du temps lors du palier de NO pour différentes températures.

Le dernier graphe montre une évolution dans le temps de ce rapport, il faut donc rajouter au moins une étape élémentaire pour envisager cette observation. Nous considérerons donc une nouvelle étape pour chacun des produits :



Tout comme l'ont envisagé Rahkamaa et Coll. [6], qui envisagent, à basse température la réaction (VI-1), puis la réaction (VI-3) pour la formation de N₂. En effet, selon eux, la dissociation de NO sur un site libre est facilitée à haute température, de plus N₂ se désorbe plus facilement à haute température, libérant des sites libres et permettant ainsi la conversion totale de NO.

VI.1.2 Réaction NO 2% + H_2 1%

(i) Schéma de la variation des pressions partielles des réactifs

Il s'agit, en fait d'une inversion des proportions des différents produits par rapport à la première série d'expérience.

Les courbes montrées par la suite correspondent à l'intervalle de temps compris entre 30 et 60 s de ce schéma.

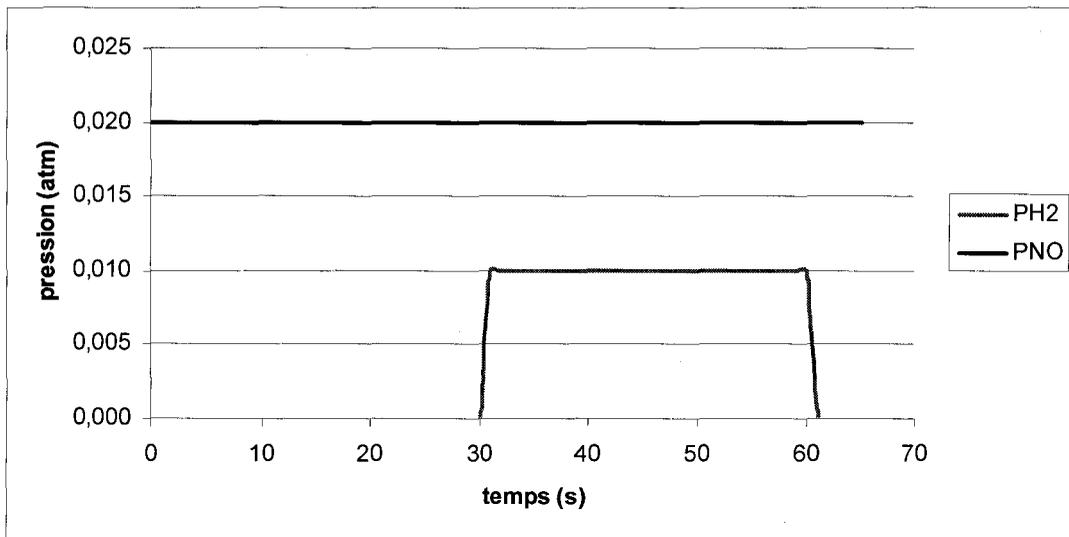


Figure VI-11: Variation dans le temps théorique des pressions partielles des réactifs à l'entrée du réacteur pour la réaction NO 2% + H_2 1%.

(ii) $T=60^\circ\text{C}$

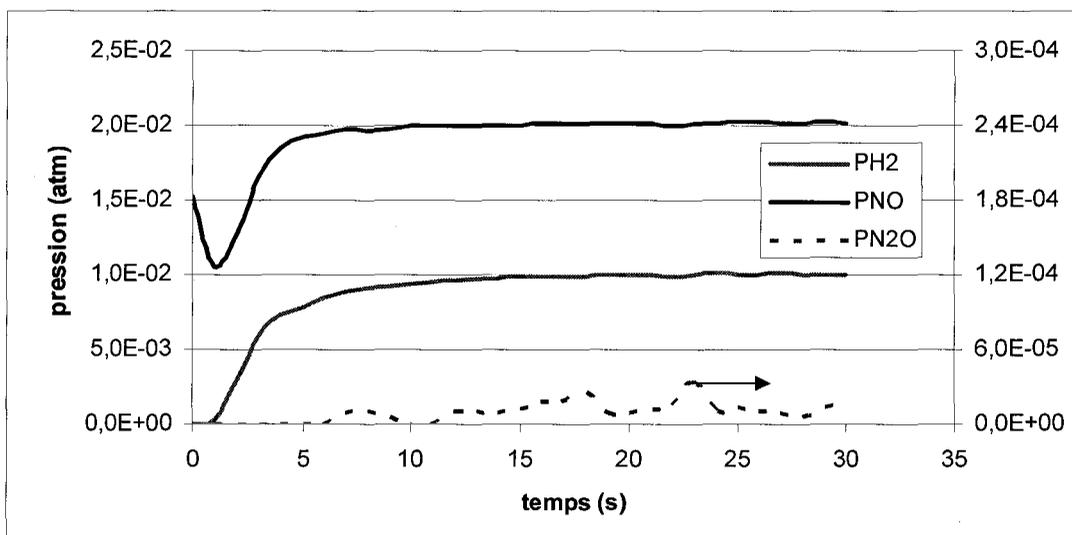


Figure VI-12: Evolution des pressions partielles de H_2 (-), NO (-) et N_2O (-) lors du palier de H_2 pour $T=60^\circ\text{C}$.

A 60°C , seul N_2O est observé, dans des quantités très faibles de l'ordre quelques 10^{-4} atm, mais bien supérieures à l'erreur expérimentale.

(iii) $T=83^\circ\text{C}$

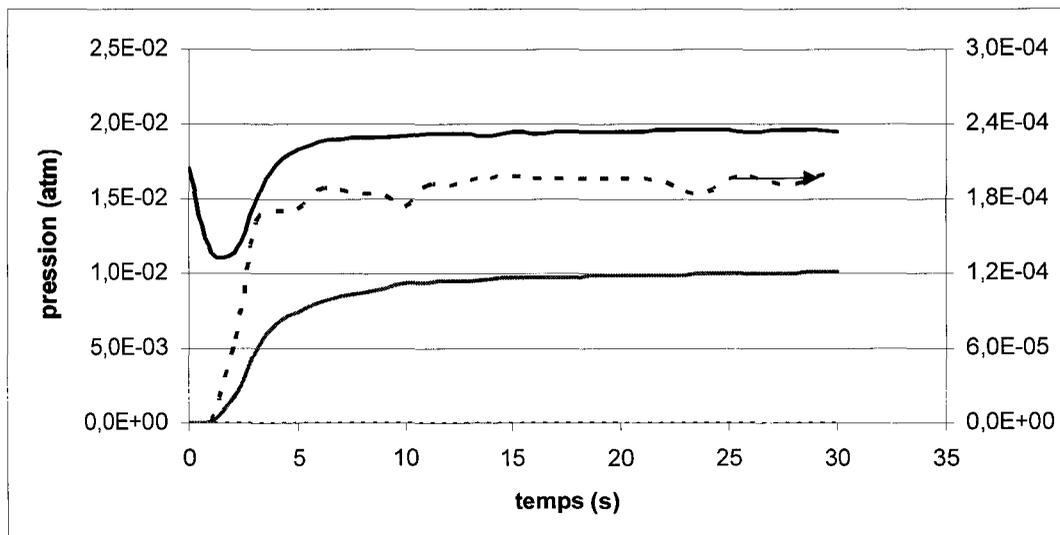


Figure VI-13: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (---) et N_2O (· · ·) lors du palier de H_2 pour $T=83^\circ\text{C}$.

A 83°C , le protoxyde d'azote atteint rapidement sa pression caractéristique de l'état stationnaire, environ $2 \cdot 10^{-4}$ atm. Les pressions partielles des produits sont peu modifiées par cette production.

(iv) $T=105^\circ\text{C}$

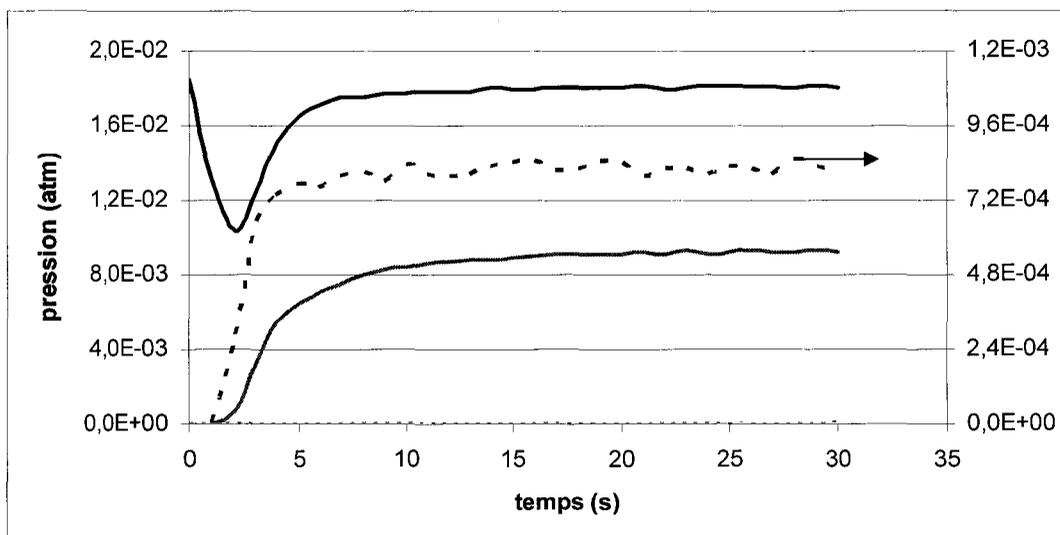


Figure VI-14: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (---) et N_2O (· · ·) lors du palier de H_2 pour $T=105^\circ\text{C}$.

Au-delà de 100°C , la formation de N_2O devient importante, de l'ordre de $9 \cdot 10^{-4}$ atm. La pression en NO est abaissée de $1,8 \cdot 10^{-3}$ atm et celle de H_2 de $9 \cdot 10^{-4}$ atm. Le bilan en azote est bien bouclé en fin de palier. Encore une fois les différentes pressions se stabilisent rapidement.

(v) $T=135^\circ\text{C}$

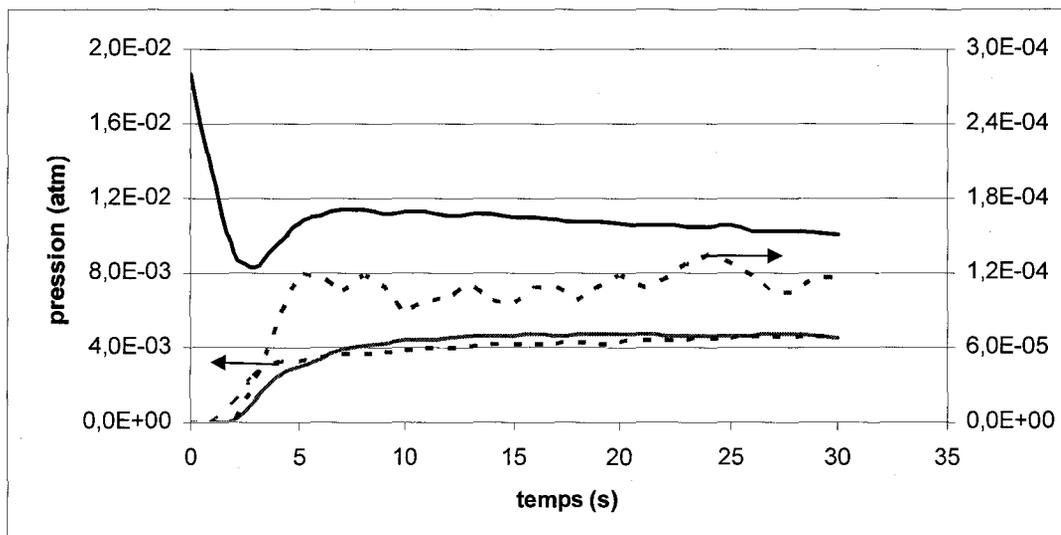


Figure VI-15: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- -) lors du palier de H_2 pour $T=135^\circ\text{C}$.

Au-delà de 130°C , la pression d'azote atteint environ $1 \cdot 10^{-4}$ atm, N_2O reste le produit majoritaire avec $4,5 \cdot 10^{-3}$ atm. Les conversions de NO et de H_2 atteignent 50%.

(vi) $T=170^\circ\text{C}$

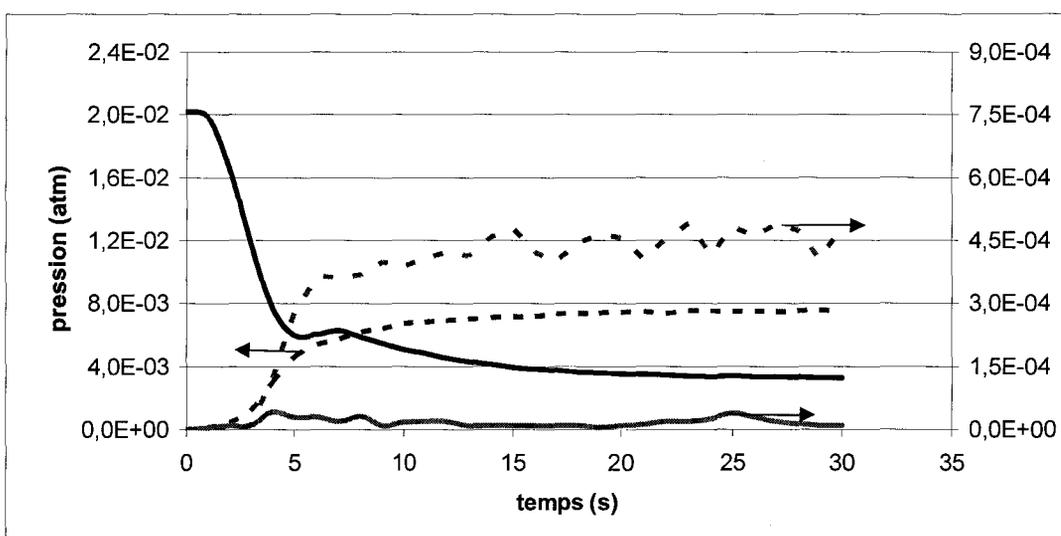


Figure VI-16: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- -) lors du palier de H_2 pour $T=170^\circ\text{C}$.

A la température la plus haute de l'étude, la pression en azote est toujours très faible au regard de celle en N_2O . L'hydrogène est quasiment totalement converti. La pression résiduelle en NO est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ atm.

Encore une fois, l'exothermicité de la réaction empêche d'étudier ce type de palier pour des températures supérieures, car il serait impossible de garder une température relativement constante sur la durée du palier.

Contrairement à la première étude, on observe un rapport $P_{\text{N}_2}/P_{\text{N}_2\text{O}}$ stable au-delà de 5s.

La composition de la surface en espèces adsorbées a bien été modifiée car la distribution des produits est totalement différente par rapport à la première série d'expériences, pour lesquelles le produit majoritaire reste N_2O dans le domaine de température de l'étude.

Encore une fois, la présence d'eau n'est décelée que bien après le palier terminé. L'ammoniac n'est pas présent lors de ces réactions.

On peut noter aussi que le bilan en azote est bouclé pour chaque expérience en fin de palier, il n'y a pas de phénomènes de stockage de NO .

VI.1.3 Réaction NO 1% puis H_2 1%

Les deux dernières séries de réaction ne permettent pas d'étudier les premiers instants de la réaction. Pour remédier à cela, un autre schéma d'expérience est mis en place qui permettra d'exposer à un flux de H_2 une surface préalablement recouverte par NO . Cependant aucune technique spectroscopique n'est couplée à notre réacteur et l'on ne pourra donc que supposer les différents états de surface.

(i) Schéma de la variation des pressions partielles des réactifs

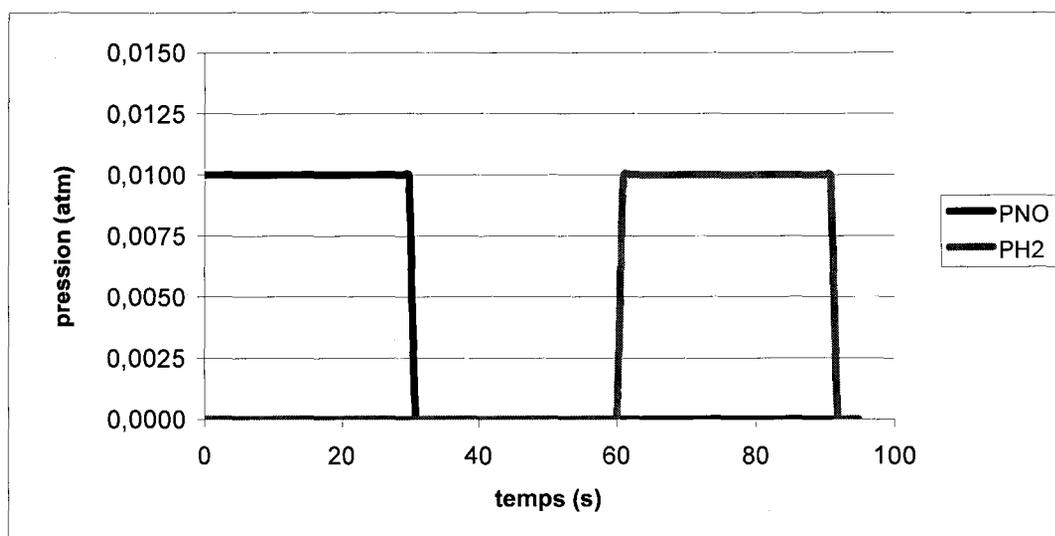


Figure VI-17: Variation dans le temps théorique des pressions partielles des réactifs à l'entrée du réacteur pour la réaction NO 1% puis H_2 1%.

Les courbes montrées par la suite correspondent à l'intervalle de temps compris entre 60 et 70 s de ce schéma.

(ii) $T=68^\circ\text{C}$

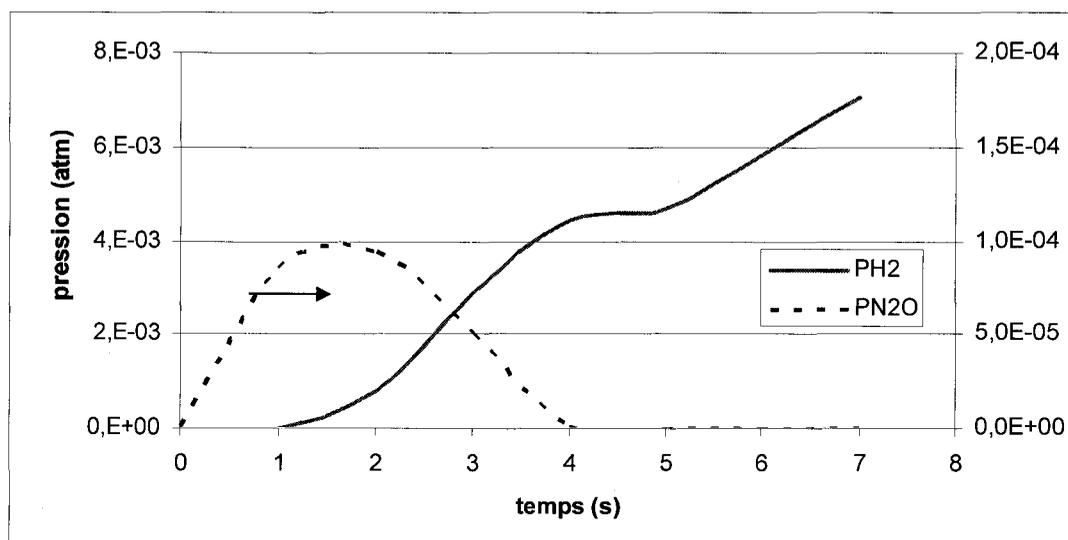


Figure VI-18: Evolution des pressions partielles de H_2 (—) et N_2O (- -) lors du palier de H_2 pour $T=68^\circ\text{C}$.

A 68°C , on observe un maximum de 1.10^{-4} atm pour N_2O , unique molécule détectée lors de l'injection de H_2 . L'intégration de la courbe de N_2O donne $2,1.10^{-4}$ atm.s.

L'intégration est donnée en atm.s. La mesure s'effectuant à 20°C et 1atm, pour un débit de 10 l.h^{-1} , la conversion suivante est obtenue : 1.10^{-5} atm.s = $1.14.10^{-3}$ μmol .

On libère donc environ 24.10^{-3} μmol de N_2O . Or sur les 100 mg de catalyseur, on trouve 1% de palladium, soit $9,4\mu\text{mol}$. Si l'on tient compte de la dispersion de 0,86 pour ce catalyseur, on trouve $8\mu\text{mol}$ de palladium en surface, soit de sites actifs considérés.

(iii) $T=90^\circ\text{C}$

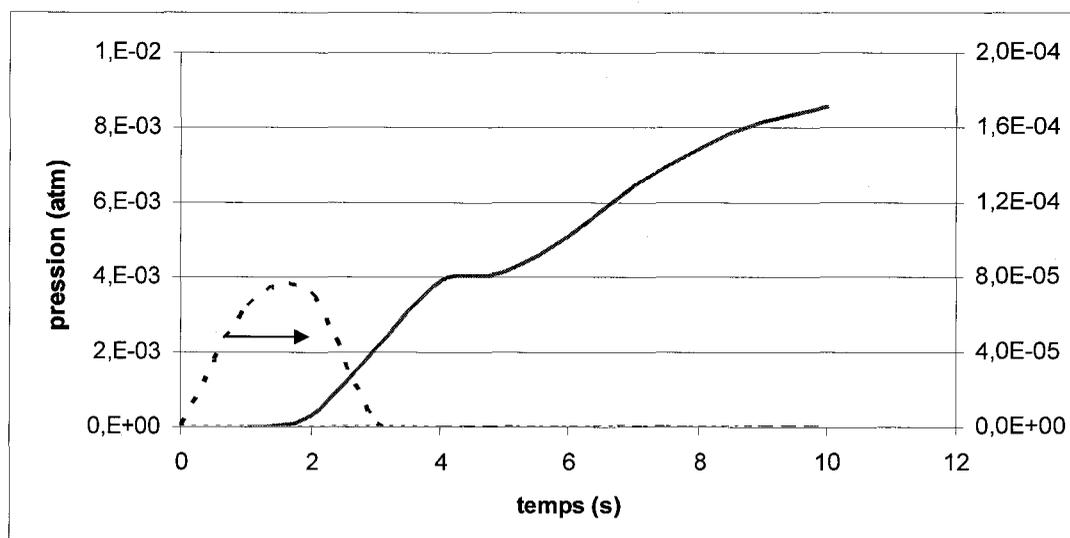


Figure VI-19: Evolution des pressions partielles de H_2 (—) et N_2O (- -) lors du palier de H_2 pour $T=90^\circ\text{C}$.

A 90°C , la quantité de N_2O formé a diminué et atteint $1,4 \cdot 10^{-4}$ atm.s, soit $16 \cdot 10^{-3}$ μmol .

La réversibilité de l'adsorption de NO permet d'expliquer cette observation. La quantité de NO adsorbée sur le catalyseur diminue avec la température, alors que la quantité de NO désorbée lors de la purge augmente avec la température.

(iv) $T=110^\circ\text{C}$

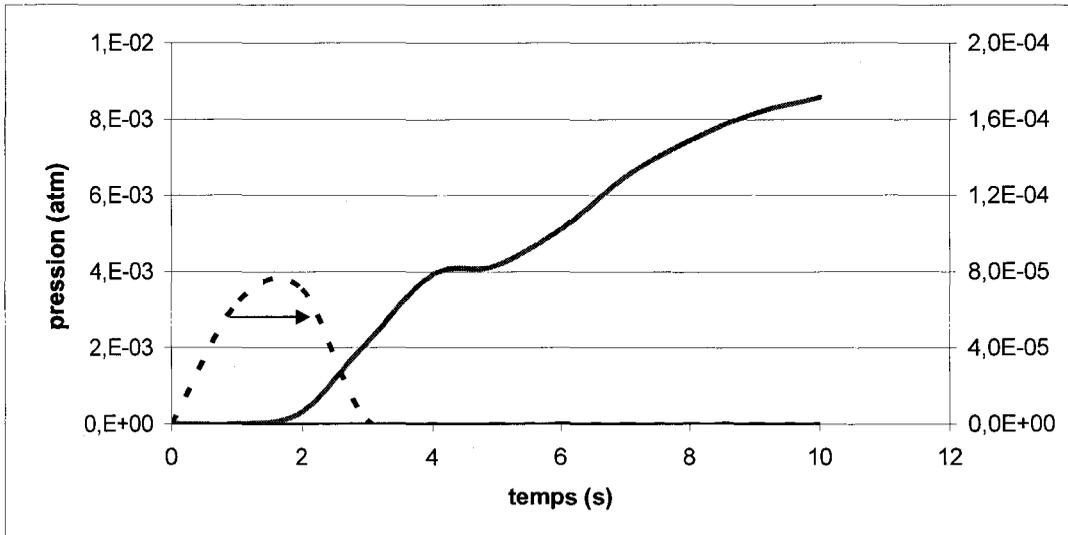


Figure VI-20: Evolution des pressions partielles de H_2 (—) et N_2O (--) lors du palier de H_2 pour $T=110^\circ\text{C}$.

A 110°C , l'intégration de la pression de N_2O ne donne que de $6 \cdot 10^{-5}$ atm.s.

(v) $T=145^\circ\text{C}$

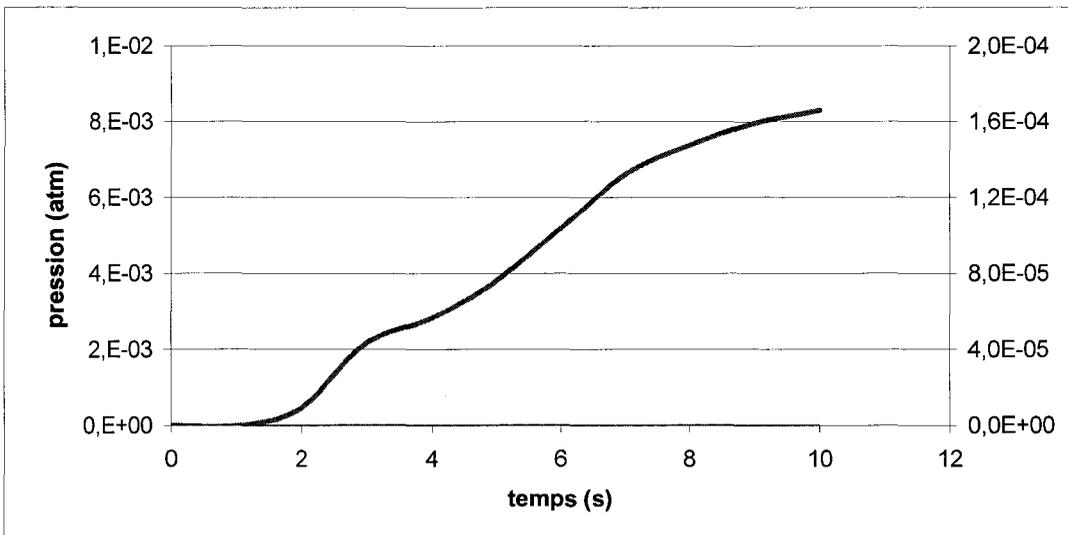


Figure VI-21: Evolution des pressions partielles de H_2 (—) et N_2O (--) lors du palier de H_2 pour $T=145^\circ\text{C}$.

A cette température, on n'observe plus de désorption. Sur cette courbe, comme sur les précédentes, on observe une discontinuité lors de la montée de la pression de H_2 .

Pour expliquer la disparition du pic de N_2O , on peut aussi envisager que l'adsorption de H_2 est plus faible à haute température et que les molécules de NO restent adsorbées.

VI.1.4 Réaction H_2 1% puis NO 1%

Cette série d'expérience a pour but d'exposer à un flux de H_2 une surface préalablement recouverte par NO .

(i) Schéma de la variation des pressions partielles des réactifs

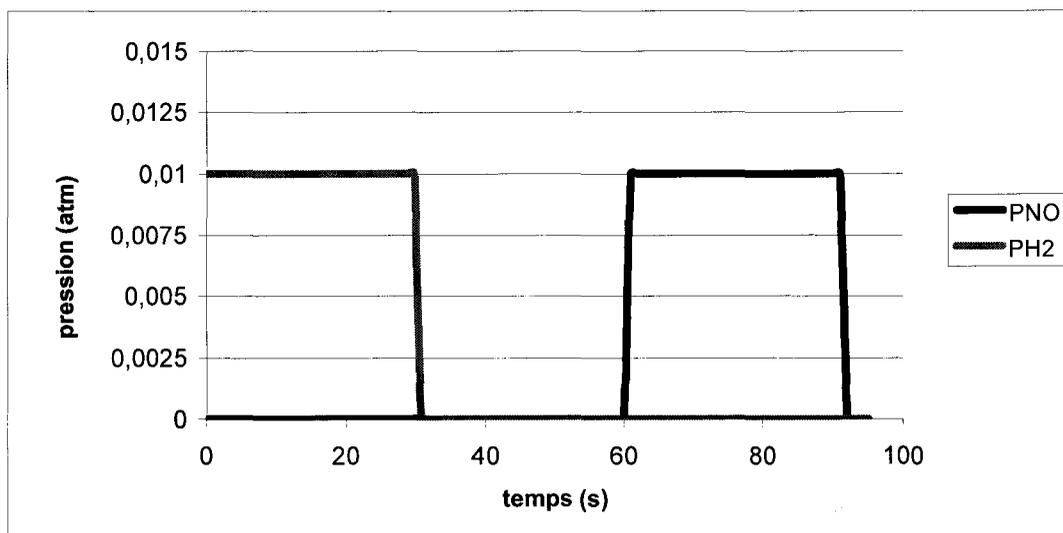


Figure VI-22: Variation dans le temps théorique des pressions partielles des réactifs à l'entrée du réacteur pour la réaction H_2 1% puis NO 1%.

Il s'agit, en fait d'une inversion dans les proportions des différents produits par rapport à la première série d'expérience. Les courbes montrées par la suite correspondent à l'intervalle de temps compris entre 60 et 70 s de ce schéma.

(ii) $T=68^\circ\text{C}$

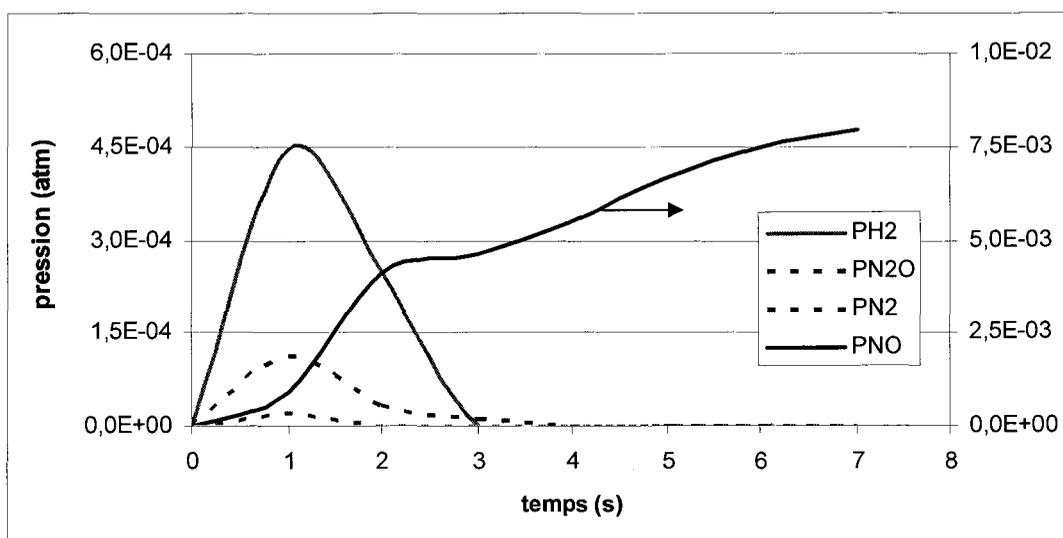


Figure VI-23: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- -) lors du palier de NO pour $T=68^\circ\text{C}$.

Comme on le voit, le signal dû à la désorption de H_2 est beaucoup plus important que ceux observés jusqu'à présent pour NO . Pour H_2 , on observe $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ atm.s}$, soit $90 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol}$.

On note aussi une réaction de NO avec l'hydrogène, qui forme $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm.s}$ de N_2O et $3 \cdot 10^{-5} \text{ atm.s}$ de N_2 . Il faut préciser que ces produits n'apparaissent pas si l'hydrogène est absent du flux.

(iii) $T=90^\circ\text{C}$

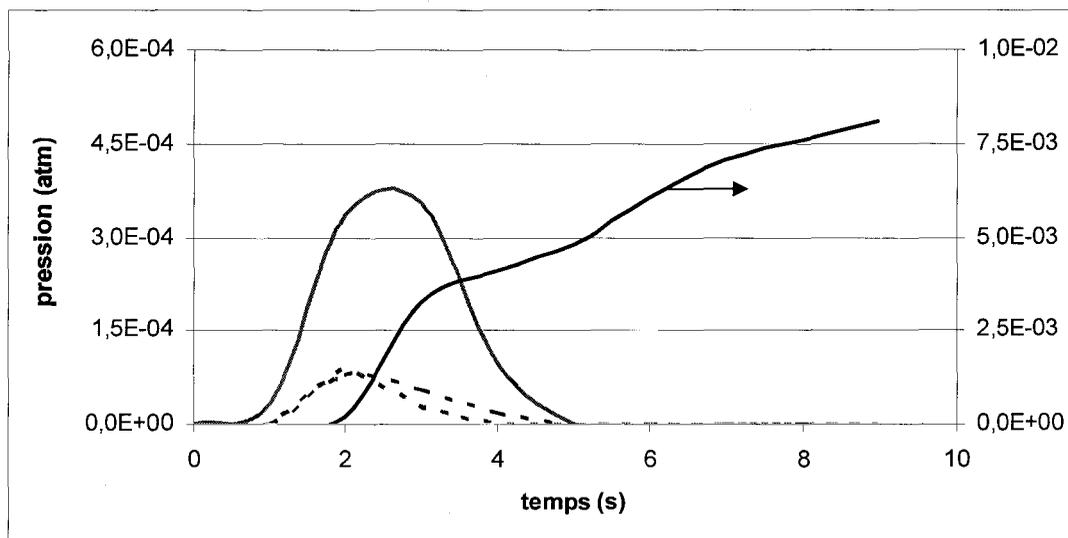


Figure VI-24: Evolution des pressions partielles de H_2 (---), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- · -) lors du palier de NO pour $T=90^\circ\text{C}$.

A 90°C , on observe toujours une désorption d'hydrogène, environ $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ atm.s}$, et une production d'azote, $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm.s}$, et de protoxyde d'azote, $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ atm.s}$. A cette température, les deux produits montrent un profil similaire.

(iv) $T=111^\circ\text{C}$

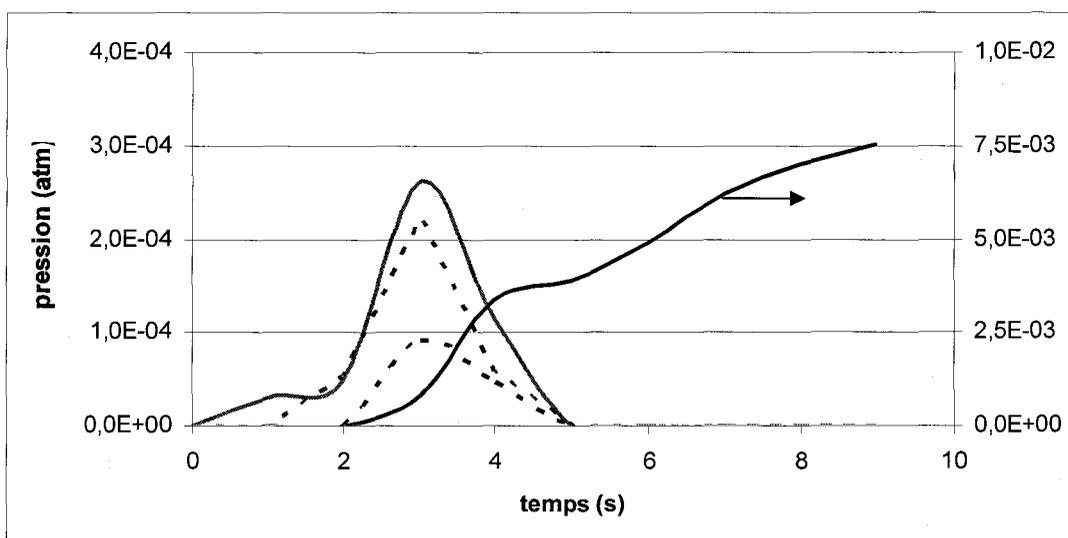


Figure VI-25: Evolution des pressions partielles de H_2 (---), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- · -) lors du palier de NO pour $T=111^\circ\text{C}$.

A plus haute température, la quantité de H_2 désorbé baisse à $4,6 \cdot 10^{-4}$ atm.s alors que le profil du signal de N_2 devient proche de ce dernier, à $3,4 \cdot 10^{-4}$ atm.s.

En ce qui concerne N_2O , la quantité formée diminue pour n'atteindre que $1,4 \cdot 10^{-4}$ atm.s.

(v) $T=145^\circ\text{C}$

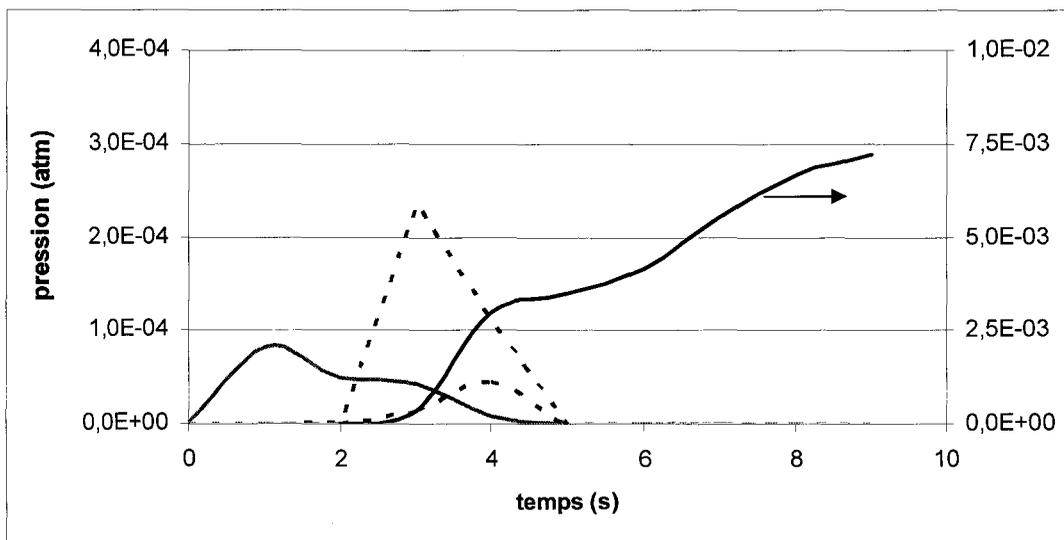


Figure VI-26: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (---) et N_2 (- -) lors du palier de NO pour $T=145^\circ\text{C}$.

A 145°C , la désorption de H_2 n'atteint plus que $1,2 \cdot 10^{-4}$ atm.s. N_2 reste le principal produit avec $3,5 \cdot 10^{-4}$ atm.s produits, alors que N_2O n'est produit qu'à $6 \cdot 10^{-5}$ atm.s.

(vi) $T=170^\circ\text{C}$

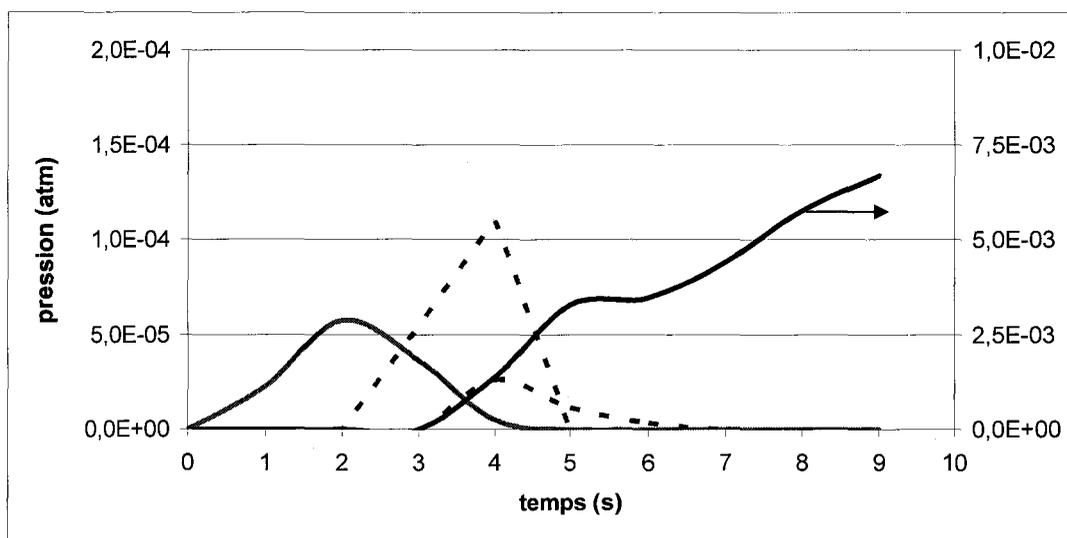


Figure VI-27: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (---) et N_2 (- -) lors du palier de NO pour $T=170^\circ\text{C}$.

A la plus haute température de l'étude, de l'hydrogène est toujours désorbé, à hauteur de 1,2.10⁻⁴ atm.s. La production d'azote diminue par rapport aux deux températures précédentes à 1,7.10⁻⁴ atm.s. Le second produit attendu, N₂O, n'est présent qu'à l'état de trace.

VI.1.5 Récapitulatif des manipulations

H ₂ 2% → H ₂ 2% + NO 1%		NO 2% → NO 2% + H ₂ 1%		NO 1% → He → H ₂ 1%		H ₂ 1% → He → NO 1%	
50°C	pic N ₂ O (24) pic N ₂ (3)	60°C	Palier N ₂ O (2)	68°C	pic N ₂ O (10)	68°C	pic N ₂ O (13) pic N ₂ (3) pic H ₂ (45)
70°C	palier N ₂ O (24) pic N ₂ (15)	83°C	Palier N ₂ O (20)	90°C	pic N ₂ O (8)	90°C	pic N ₂ O (9) pic N ₂ (9) pic H ₂ (35)
90°C	palier N ₂ O (100) pic N ₂ (75)	105°C	palier N ₂ O (400) palier N ₂ (12)	110°C	pic N ₂ O (8)	111°C	pic N ₂ O (10) pic N ₂ (22) pic H ₂ (25)
110°C	palier N ₂ O (300) palier N ₂ (120)	135°C	palier N ₂ O (800) palier N ₂ (50)	145°C C -		145°C	pic N ₂ O (5) pic N ₂ (22) pic H ₂ (8)
143°C	palier N ₂ O (90) palier N ₂ (400)	170°C	palier N ₂ O (800) palier N ₂ (50)			170°C	pic N ₂ O (3) pic N ₂ (11) pic H ₂ (6)
170°C	palier N ₂ O (10) palier N ₂ (400)						

Tableau VI-1: Récapitulatif des manipulations, selon le schéma manipulateur et la température de l'étude. (x) représente la valeur du maximum du pic ou la valeur du palier de pression (x.10⁻⁵ atm).

VI.2 Modélisation

Généralement la géométrie des réacteurs utilisés dans la recherche justifie l'application des modèles 1D. Uniquement récemment des publications modélisant des réacteurs TAP en géométrie 2D axiale et 3D ont été édités [8, 9]. Le réacteur est considéré comme isotherme : l'utilisation de diluants et de couches additionnelles de solides inertes avec des conductivités thermiques et des capacités calorifiques adéquates, propriétés aussi importantes que le fait de maintenir des conversions basses, limite les gradients de température dans le lit.

Le lit catalytique est considéré en général en tant que pseudo homogène, qui signifie que la chaleur et les gradients de concentrations dans les grains de catalyseurs sont négligés. Une analyse de la validité de cette hypothèse dans le cas d'expériences catalytiques transitoires peut être trouvée dans [10]. On peut noter que cette hypothèse peut être insatisfaisante quand la réaction étudiée est par exemple fortement exothermique, comme la réaction de réoxydation de catalyseur [11] ou la réduction de NO par l'hydrogène [6]. Une évaluation des enthalpies des réactions intervenantes peut être nécessaire [11].

Avec ces hypothèses, le réacteur opéré en mode transitoire peut être décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{u_0}{\varepsilon} \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{\text{eff},i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \rho_s N_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum v_{ij} r_j \quad (\text{VI.1})$$

pour les espèces en phase gazeuse, et

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \sum v_{ij} r_j \quad (\text{VI.2})$$

pour des espèces adsorbées. c_i est la concentration des espèces en phase gazeuse « i » ($\text{mol/m}^3_{\text{gaz}}$), u_0 est la vitesse du gaz dans le réacteur ($\text{m}^3_{\text{gaz}}/\text{m}^2_{\text{lit}} \text{ s}$), ϵ est la porosité de lit ($\text{m}^3_{\text{gaz}}/\text{m}^3_{\text{lit}}$), θ_i est le recouvrement du solide par les espèces « i », N_s représente la concentration en sites de la phase solide (mol/kg), r_j est la vitesse de la réaction « j », considérée comme un nombre de rotation (Turnover Number) (s^{-1}) et v_{ij} représente le coefficient stoechiométrique du composant « i » dans la réaction « j ».

Les équations ci-dessus, une pour chaque espèce en phase gazeuse ou adsorbée, forment un système d'équations différentielles partielles (PDE) ; généralement ces équations sont non linéaires, à cause des termes de réaction. Leur solution est simplifiée dans le cas du réacteur TAP, où les coefficients $D_{\text{eff},i}$ peuvent être déterminés à partir des expériences avec les gaz inertes (expériences où seule la diffusion intervient). Pour quelques conditions initiales, les solutions exactes peuvent être trouvées [12, 13].

Dans d'autres cas, des méthodes numériques sont employées. Pour les conversions très faibles (faible concentration en produits, petits changements de la concentrations des réactifs) Kobayashi et Kobayashi [14] ont transformé le système de PDE en un système d'ODE en admettant que les variations des concentrations sont linéaires en « x », ainsi le terme contenant les dérivés secondes (et le $D_{\text{eff},i}$) disparaît. Pour des conversions plus élevées, cette méthode peut être modifiée en divisant le réacteur en une série de sections avec des concentrations changeant linéairement dans chaque section [15].

D'autres méthodes plus générales incluent l'utilisation de programmes spécifiques ou non [13, 16]; quand le système de PDE est linéaire, une transformation à un système d'ODE employant la transformée de Laplace peut être utilisée [13]. Beaucoup d'attention a été donnée au choix approprié des conditions initiales et limites [17]. Selon Zou et Dudukovic, la condition limite d'entrée dans un réacteur TAP devrait être prise en tant qu'un pulse de débit plutôt qu'à un pic de concentration (pression partielle) en molécules de réactif rentrant dans le réacteur, en désaccord avec les conditions initiales habituelles utilisées avec les réacteurs opérés sous pression atmosphérique dans le mode pic de concentration [17]. En ce qui concerne la sortie du réacteur, le signal du spectromètre de masse est considéré proportionnel à la concentration dans des réacteurs « classiques », ou au débit dans un réacteur TAP, toutes les pressions à la sortie étant prise habituellement à zéro dans ce dernier cas.

VI.2.1 Résolution des problèmes de convection et de diffusion sous Comsol

Pour la résolution de notre type de problème, Comsol utilise l'équation suivante :

$$\delta_{ts} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla(-D \nabla c_i) = R - u \nabla c_i \quad (\text{IV.3})$$

Seule une géométrie 1D est considérée pour modéliser nos expériences, l'équation devient donc :

$$\delta_{ts} \frac{\partial c_i}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = R - u \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{IV.4})$$

En se référant à l'équation (VI.1), on peut identifier les différentes données nécessaires pour les espèces en phase gazeuse.

Coefficients Comsol	Désignation	Equations de base
δ_{ts}	coefficient d'échelle de temps (s ⁻¹)	1
D	coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)	$D_{eff} = 1.10^{-4}$
R	terme réactionnel (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	$\rho_s N_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum v_{ij} r_j$, $\varepsilon = 0,45$, $\rho_s = 3500$ kg.m ⁻³ , $N_s = 0,08$ mol.kg ⁻¹ , r_j (s ⁻¹)
u	vitesse selon x (m.s ⁻¹)	$\frac{u_0}{\varepsilon} = F \frac{T}{T_0} \frac{4}{\pi D_{iam}^2} \frac{1}{\varepsilon}$, $F = 10$ l.h ⁻¹ , $T_0 = 293K$, $D_{iam} = 3,97.10^{-3}$ m

Tableau VI-2 : Assignment des coefficients de l'équation (IV.4) pour une espèce en phase gaz.

Le coefficient de diffusion, D_{eff} , est cohérent avec les valeurs habituellement prises en génie chimique [18] mais pourra, plus tard, être considéré comme un paramètre ajustable.

Pour les espèces adsorbées (θ_i), l'équation (VI.2) peut être appliquée directement, en ne considérant que le terme réactionnel ($\sum v_{ij} r_j$). Les mécanismes cinétiques nous fournissent les coefficients v_{ij} ainsi que les équations de vitesse $\sum v_{ij} r_j$ pour chacune des espèces « i ». Les énergies d'activation sont estimées par le modèle UBI-QEP (cf. chapitre III), les facteurs préexponentiels sont tirés de la théorie de l'état de transition, résumés dans le tableau suivant [19]:

Réaction	Estimation
Adsorption moléculaire $M + * \rightarrow M^*$	$r = Ae^{\frac{E}{RT}} P_M \theta^*$ $A = 10^1 - 10^3 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Adsorption dissociative $M_2 + 2 * \rightarrow 2 M^*$	$r = Ae^{\frac{E}{RT}} P_{M_2} (\theta^*)^2$ $A = 10^1 - 10^3 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Réaction de type Langmuir-Hinshelwood $M^* + N^* \rightarrow O^* + P^*$	$r = Ae^{\frac{E}{RT}} \theta_M \theta_N$ $A = 10^8 - 10^{13} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Réaction de type Eley-Rideal $M + N^* \rightarrow MN^*$	$r = Ae^{\frac{E}{RT}} P_M \theta_N$ $A = 10^1 - 10^3 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Désorption moléculaire $M^* \rightarrow M + *$	$r = Ae^{\frac{E}{RT}} P_M \theta^*$ $A = 10^{13} - 10^{16} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Désorption dissociative $2M^* \rightarrow M_2 + 2*$	$r = Ae^{\frac{E}{RT}} P_{M_2} (\theta^*)^2$ $A = 10^8 - 10^{16} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau VI-3 : Facteurs préexponentiels selon la théorie de l'état de transition [19].

VI.2.2 Modélisation de la séquence NO 1% puis H_2 1%

Le rapport rassemblant les données de la modélisation est fourni en annexe D.

La première modélisation a pour but de rendre compte de l'évolution du taux de recouvrement en NO_{ads} lors de la purge sous hélium. Si l'on utilise les données de l'UBI QEP pour les énergies d'activation, pour l'adsorption-désorption de NO (cf. tableau III-16), on peut modéliser l'influence de la température sur cette évolution. Ces données sont obtenues en négligeant toutes les autres réactions de surface. Les facteurs préexponentiels sont ceux cités par Zhdanov [19] à partir de la théorie de l'état de transition appliquée aux réactions gaz/solide. Pour l'étape de désorption, le facteur préexponentiel est de 10^{13} s^{-1} . Une valeur de $10 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est utilisée pour l'étape d'adsorption.

En considérant un taux de recouvrement initial en NO_{ads} égal à 1, vérifié à partir de la constante d'équilibre, la modélisation de la désorption en fonction de la température aboutit au graphe suivant :

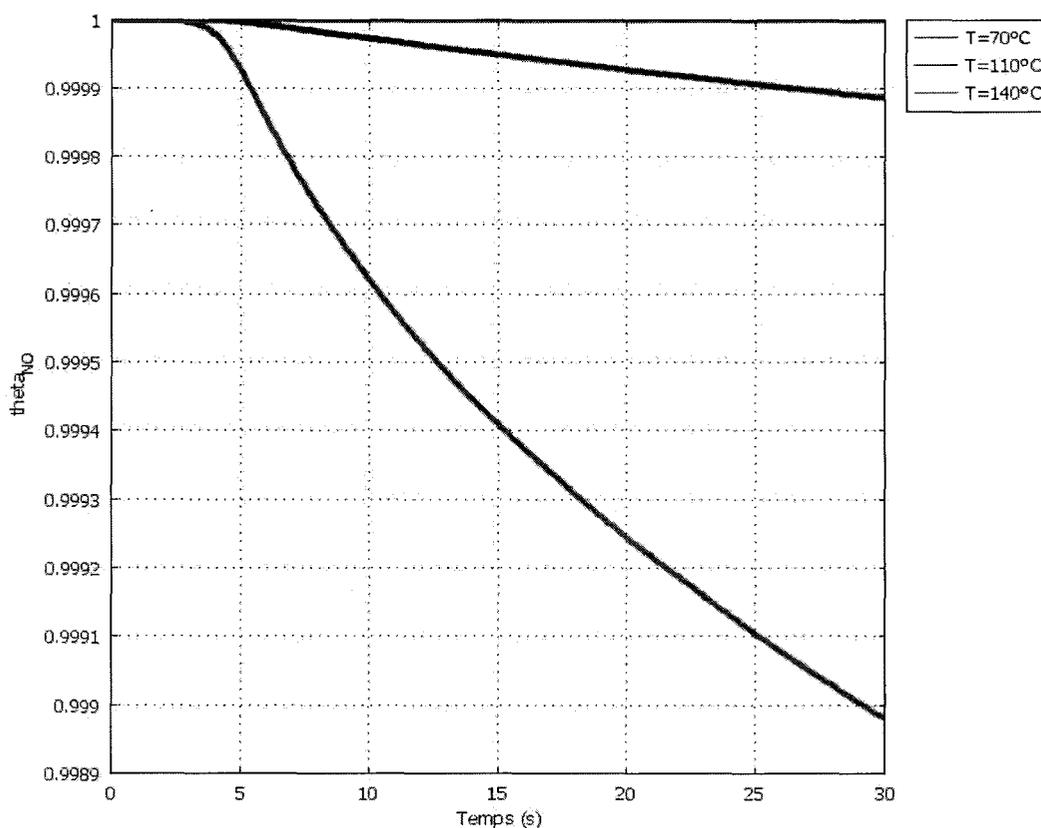


Figure VI-28: Modélisation du taux de recouvrement en NO pour différentes températures, une fois le catalyseur mis sous flux de He, en début de réacteur.

D'après ces données, le taux de recouvrement en NO adsorbé est toujours très important à la fin de la purge.

Une fois l'hélium remplacé par le mélange où $P_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$, expérimentalement seul N_2O est désorbé en très faibles quantités, ce processus diminue quand la température

augmente. Comme c'est un processus négligeable, l'absence de réaction s'explique par le faible taux de sites libres disponibles pour l'adsorption de l'hydrogène.

Si on envisage la réaction de dissociation de NO sur un site libre, les espèces N_{ads} et O_{ads} auront un taux de recouvrement très faible à la fin du palier de purge. La modélisation de cette réaction, en considérant une énergie d'activation de 38 kJ.mol^{-1} et un facteur préexponentiel de 10^{13} s^{-1} , la figure suivante représente le résultat de la modélisation, réalisée à 70°C :

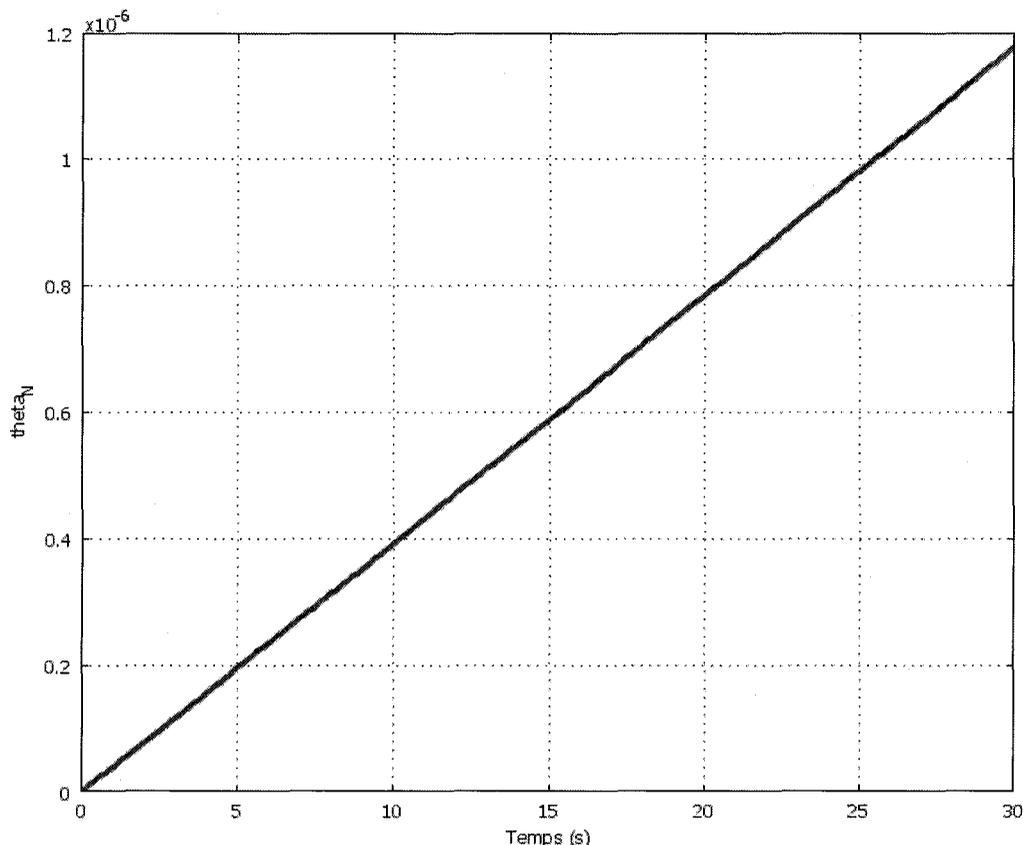


Figure VI-29: Taux de recouvrement en N_{ads} en fonction du temps, pour $x=L$, selon la réaction $\text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$

Comme on l'observe, en fin de palier, la concentration en espèces N_{ads} et O_{ads} atteint $1,2 \cdot 10^{-6}$, soit une quantité négligeable.

VI.2.3 H_2 1% puis NO 1%

VI.2.3.a Modélisation de la désorption de H_2

Si l'on utilise les données de l'UBI QEP pour l'adsorption dissociative de H_2 , on obtient l'évolution du taux de recouvrement en atome H_{ads} pendant la purge sous He. Ces données sont obtenues en négligeant toutes les autres réactions de surface.

D'après ces données, on observe bien une baisse de la quantité d'atomes d'hydrogène adsorbé une fois la purge terminée en fonction de la température. A 140°C , le taux de recouvrement en H atteint 0,1 en début de réacteur, contre 0,45 en fin de réacteur, à la fin de la purge, comme le montre la figure VI-31.

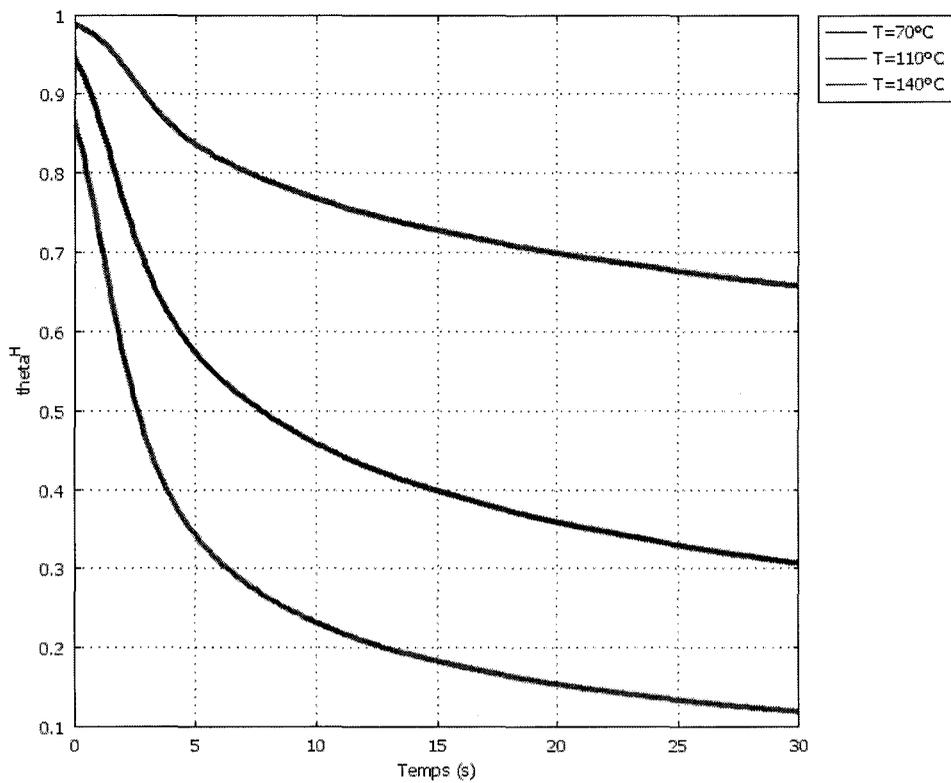


Figure VI-30: Modélisation du taux de recouvrement en H_{ads} pour différentes températures, une fois le catalyseur mis sous flux de He, en début de réacteur.

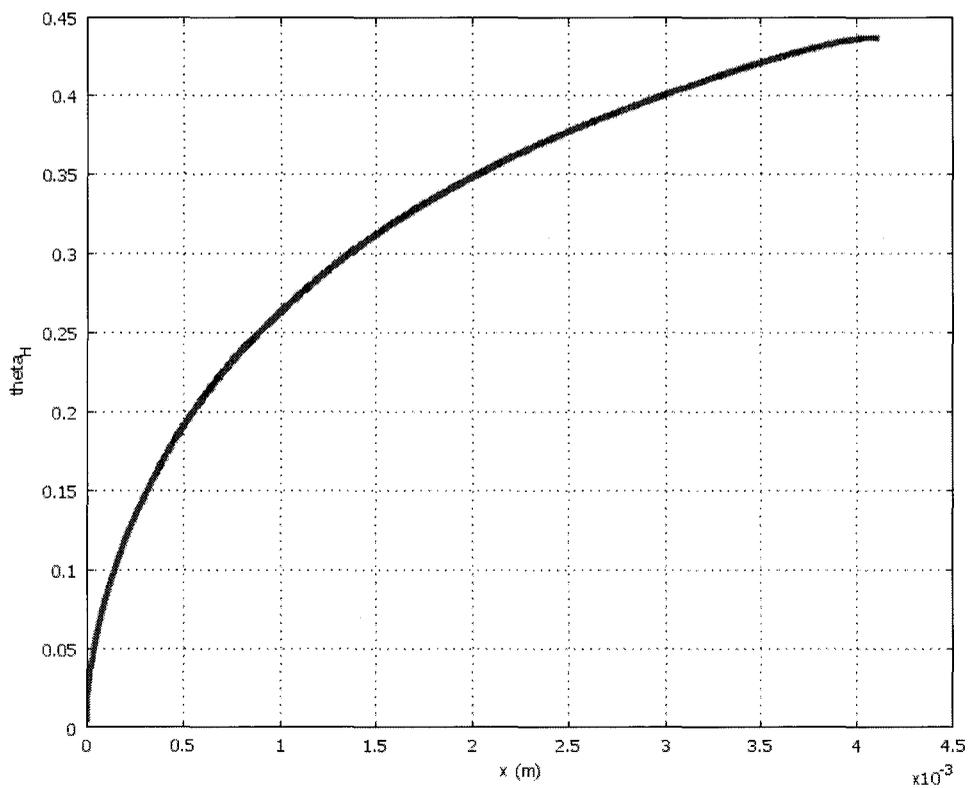


Figure VI-31: Taux de recouvrement en H_{ads} , selon x , pour $t=30\text{s}$ et $T=140^\circ\text{C}$.

Pour éviter les discontinuités lors des modélisations, ces courbes sont obtenues en considérant une pression partielle de H₂ décroissante en fonction du temps, à l'entrée du réacteur, qui est représentée par la courbe de la figure VI-32.

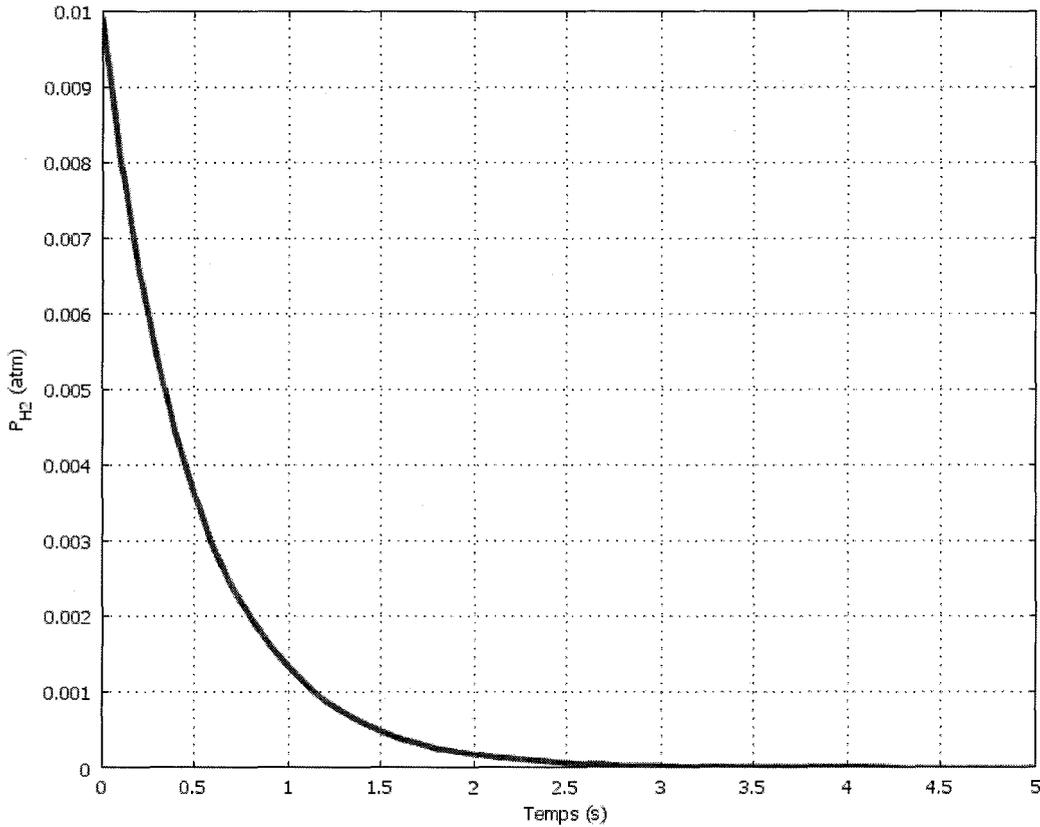


Figure VI-32: Pression de H₂ qui correspond à la condition limite en x=0.

L'état initial du catalyseur est caractérisé par un taux de recouvrement en H_{ads} tel que l'équilibre est atteint pour la réaction d'adsorption-désorption :

$$r_2 = k_2 P_{H_2} \theta_v^2 - k_{-2} \theta_H^2$$

soit

$$\theta_{H,ini} = \frac{\sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}{1 + \sqrt{\lambda_H P_{H_2}}}, \quad \theta_{v,ini} = 1 - \theta_{H,ini}$$

avec λ_H , la constante d'équilibre d'adsorption de l'atome H.

VI.2.3.b Modélisation de la réaction lors du palier de NO

Les réactions à envisager lors du palier de NO sont plus complexes que celles du paragraphe précédent, car cette fois-ci H_2 est désorbé en plus des deux produits N_2 et N_2O . Cette désorption d'hydrogène peut se comprendre si l'on considère la compétition avec NO pour l'adsorption sur la surface, NO ayant une plus grande constante d'adsorption, il « chasserait » les espèces H_{ads} pour atteindre son équilibre.

Ce phénomène est bien observé sur la figure VI-33 où sont comparées les courbes de désorption de H_2 avec ou sans intervention de NO à 90°C . Comme on le voit, le taux de recouvrement initial en H_{ads} , modélisé à partir de la résolution précédente, est plus grand que celui mesuré expérimentalement, car le pic de désorption de H_2 est dix fois plus important sur la modélisation.

Les réactions suivantes peuvent donc être envisagées:

- adsorption/désorption de NO
- adsorption/désorption de H_2
- réaction entre NO_{ads} et H_{ads} pour donner N_{ads} et OH_{ads}
- recombinaison entre N_{ads} et NO_{ads} pour obtenir N_2O
- recombinaison entre N_{ads} et NO_{ads} pour obtenir N_2

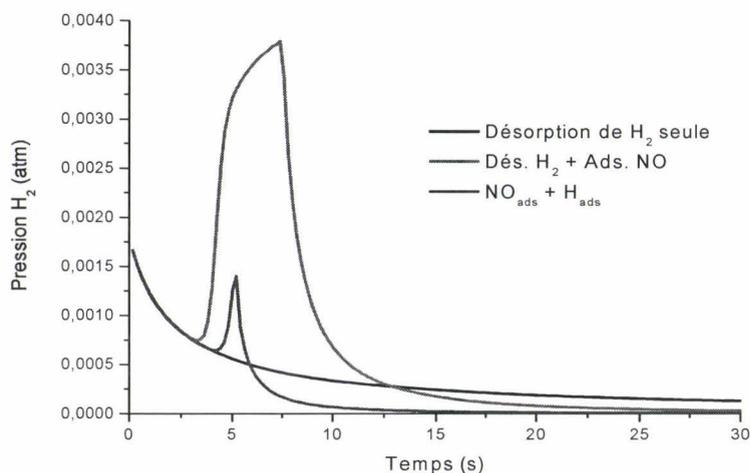


Figure VI-33: Evolution de la pression partielle de H_2 en sortie de réacteur. Désorption sans intervention de NO (—), désorption avec adsorption compétitive de NO (---), désorption avec adsorption compétitive de NO et réaction entre NO_{ads} et H_{ads} (—), pour $T=90^\circ\text{C}$.

Cette différence peut s'expliquer si on prend en compte l'incertitude sur les facteurs préexponentiels ou encore, en ce qui concerne les énergies d'activation, l'influence du taux de recouvrement ainsi que les incertitudes, qui peuvent atteindre 15kJ/mol . L'optimisation des paramètres devra donc être effectuée sous Matlab.

Aux vues de la différence des valeurs d'activation entre la formation de N_2 (7kJ/mol) et N_2O (113kJ/mol), seul N_2 est formé pour notre modélisation. Comme aucune formation d'eau n'est envisagée, la surface est finalement recouverte par des espèces OH_{ads} et N_{ads} .

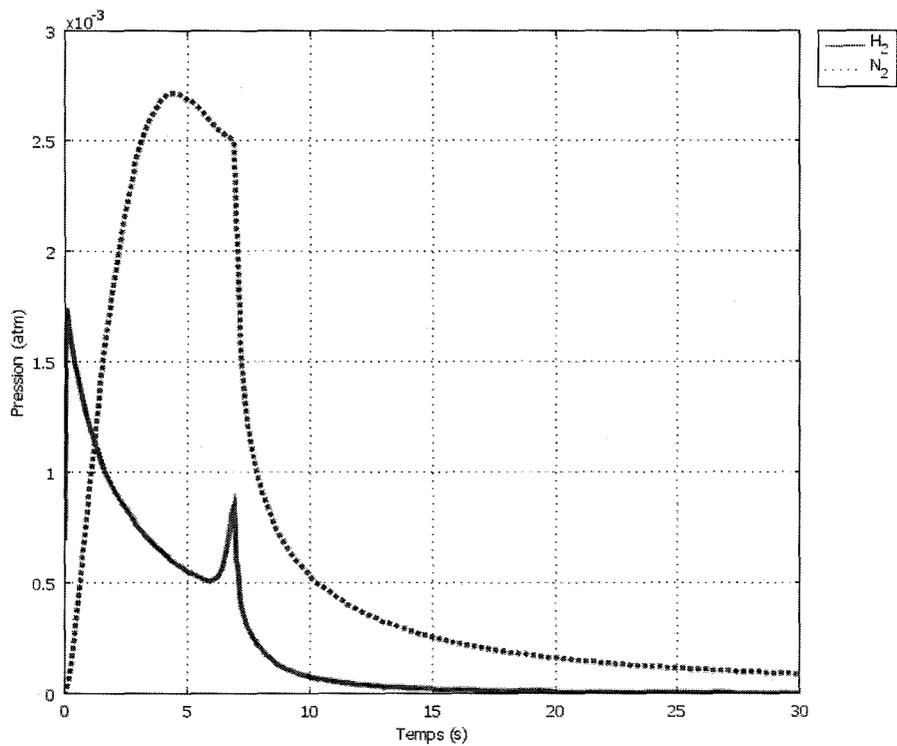


Figure VI-34: Evolution de la pression partielle de H_2 et N_2 en fonction du temps, en sortie de réacteur, pour $T=90\text{ °C}$.

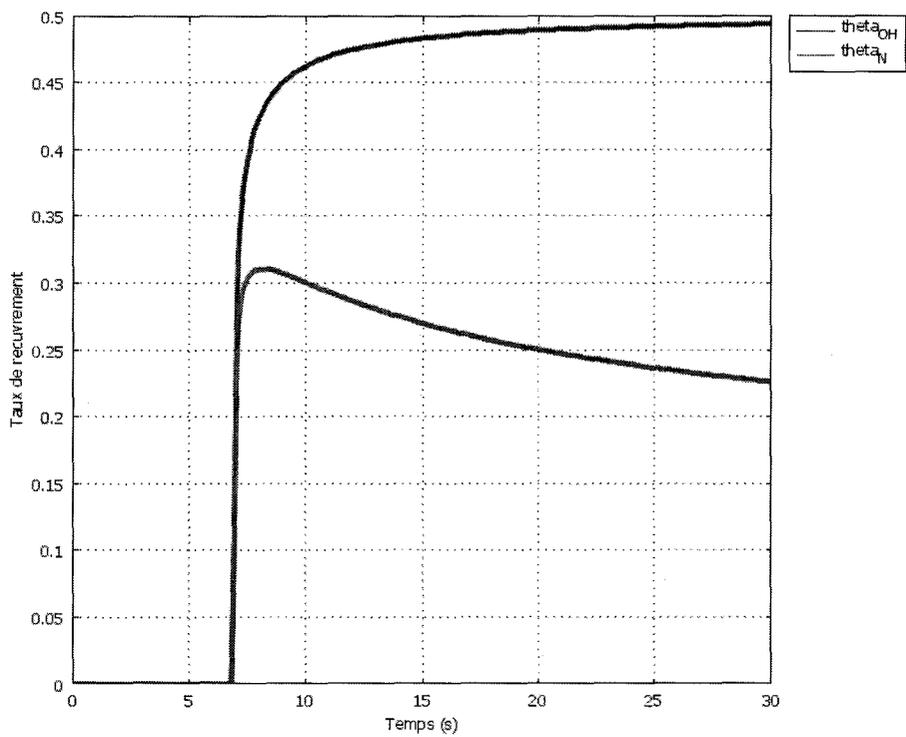


Figure VI-35: Taux de recouvrement en OH_{ads} et N_{ads} en fonction du temps, en sortie de réacteur, pour $T=90\text{ °C}$.

Par rapport aux données expérimentales, la quantité d'azote produite est au moins dix fois supérieure lors de notre modélisation. Comme précédemment, les données doivent être optimisées, de plus le mécanisme est peut-être encore incomplet à cause de l'absence de production de N₂O à basse température.

VI.2.4 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons utilisé un nouvel outil de modélisation, Comsol (anciennement Femlab), qui peut traiter diverses géométries ou l'influence de la non homogénéité de la température, ce qui est le cas pour nos réactions exothermiques. Le modèle de Kobayashi et Coll. [14] limite la simulation aux faibles taux de conversion pour simplifier la résolution des équations, avec Comsol, de telles contraintes deviennent inutiles.

Les grandeurs cinétiques caractérisant les différentes réactions envisagées pour modéliser les expériences sont tirées du modèle UBI-QEP, développé au chapitre III, ainsi que de la théorie de l'état de transition. A partir de ces valeurs, on reproduit les caractéristiques des courbes expérimentales, mais celles-ci nécessiteront une optimisation.

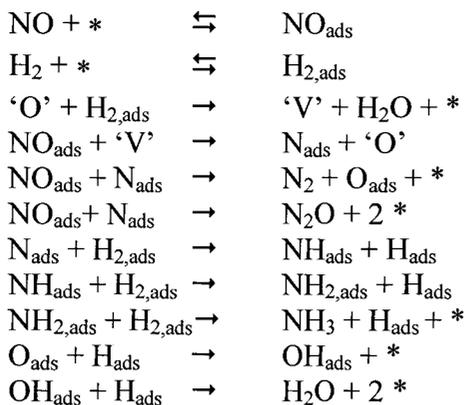
Les manipulations en régime transitoire, et leurs modélisations, confirment que le taux de recouvrement en NO est toujours très élevé, ce que nous supposions déjà pour les expériences en régime permanent.

Pour l'avenir, l'influence de l'oxygène pourra être étudiée en régime transitoire, pour confirmer les modifications de l'état de surface, envisagées au chapitre V.

VI.3 Réaction sur Pd/CoO_x/La₂O₃

VI.3.1 Introduction

Comme nous l'avons montré au chapitre IV, le catalyseur Pd/CoO_x/La₂O₃ suit le mécanisme suivant pour la réduction de NO par H₂, en absence d'oxygène, où NO et H₂ s'adsorbent sur le palladium et NO chimisorbé sur le métal se dissocie sur une lacune anionique du support :



Les sites métalliques libres sont représentés par *, pour les lacunes anioniques et les oxygènes du support, les symboles sont 'V' et 'O'. La manipulation en régime transitoire a donc pour but d'étudier les interactions avec le support, une fois le prétraitement du catalyseur terminé.

Comme pour les manipulations réalisées sur Pd/Al₂O₃, les expériences réalisées sur Pd/CoO_x/La₂O₃ (100mg de catalyseur, immédiatement après sa réduction à 450°C et refroidissement sous hélium) sont en mode palier, à 90°C. Les pressions partielles des deux réactifs suivent le schéma suivant, avec l'hélium comme gaz vecteur :

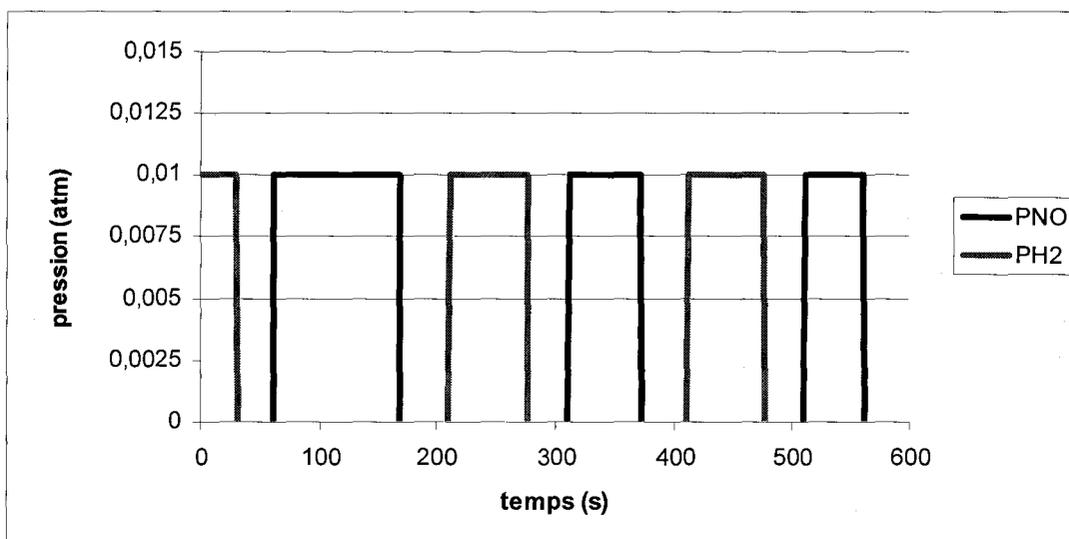


Figure VI-36: Evolution schématique des pressions partielles de H₂ (—) et NO (—) à l'entrée du réacteur au long de la manipulation.

L'expérience suivante correspond à l'intervalle de temps 60-560s, soit après le premier palier de H_2 et la purge sous He. Le débit est fixé à 6 l/h.

VI.3.2 Manipulation expérimentale

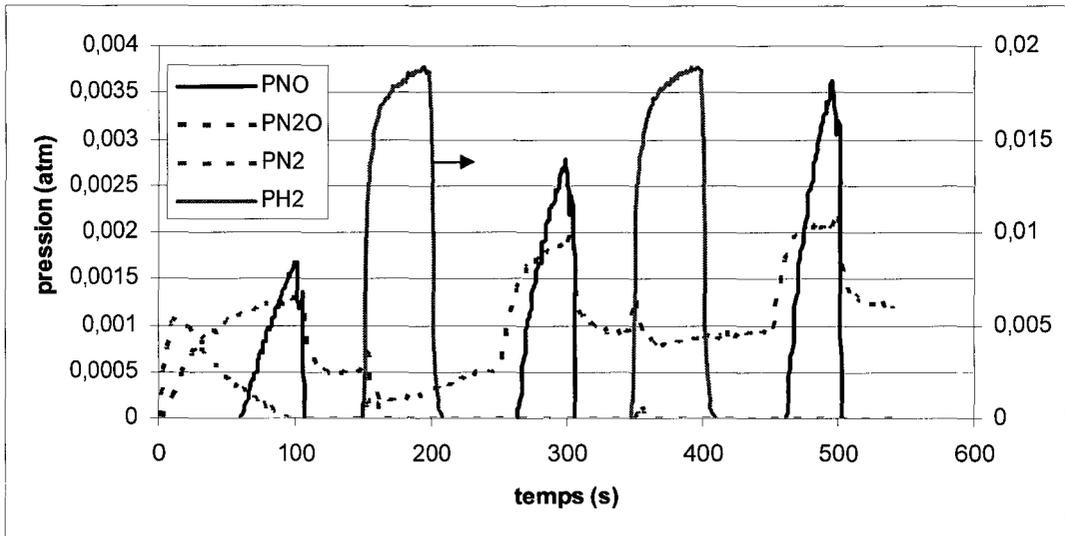


Figure VI-37: Evolution des pressions partielles de H_2 (—), NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- -) pour $T=90^\circ\text{C}$.

Comme cette manipulation s'étend sur un temps assez long, examinons les trois paliers de NO plus précisément. En effet, on observe un retard sur l'apparition de NO et une valeur maximale, lors du dernier palier, de la pression de NO de seulement $3,5 \cdot 10^{-3}$ atm, au lieu de 10^{-2} atm, théoriquement attendu en absence de réaction.

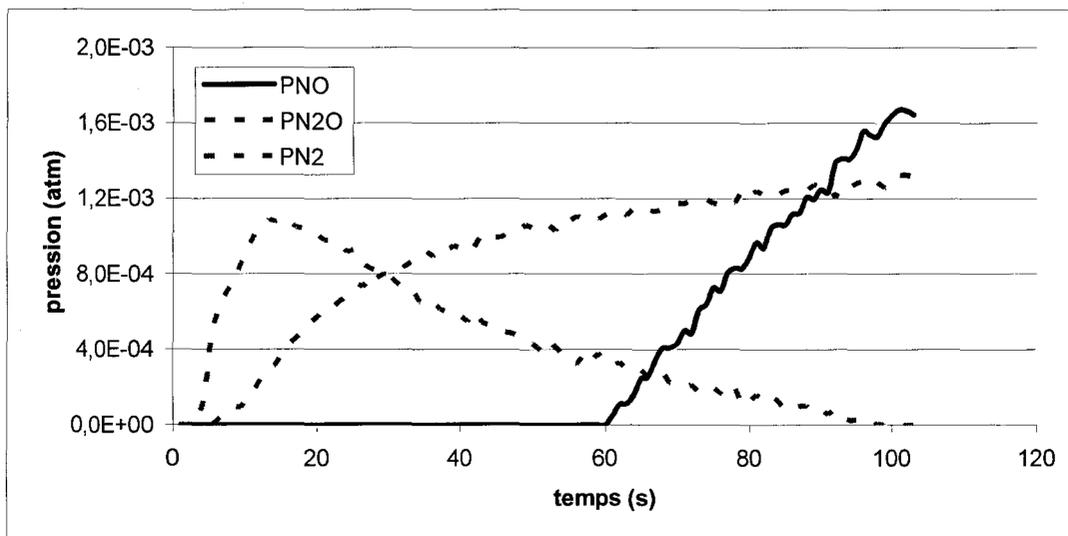


Figure VI-38: Evolution des pressions partielles de NO (—), N_2O (- -) et N_2 (- -) lors du premier palier de NO pour $T=90^\circ\text{C}$.

La figure VI-49 montre plus précisément le premier palier réactionnel. Pendant 60 secondes aucune trace de NO n'est détectée.

Après une purge sous hélium de 40s, un palier de H_2 à 2% pendant 50s, et une seconde purge de 40s on observe le palier de NO suivant :

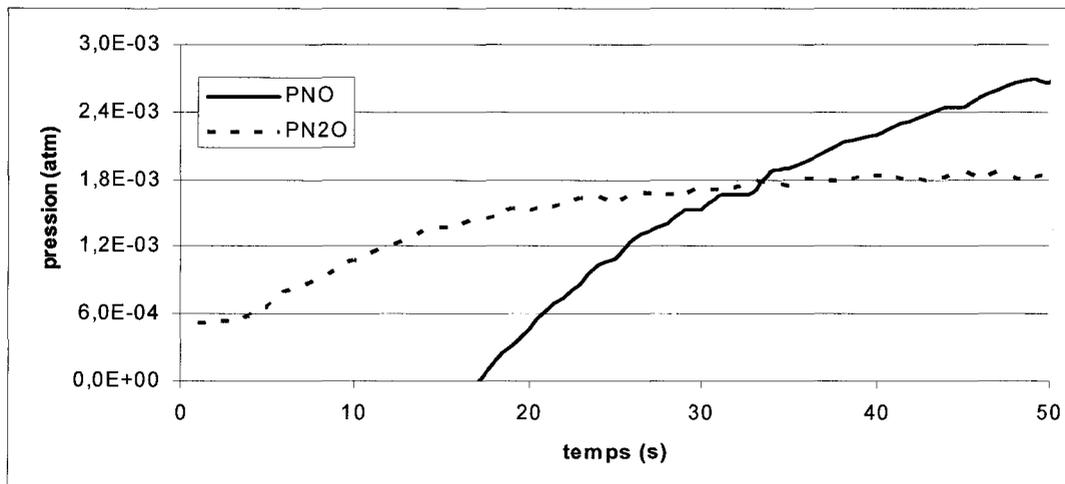


Figure VI-39: Evolution des pressions partielles de NO (—) et N_2O (- -) lors du second palier de NO pour $T=90\text{ °C}$.

A nouveau on observe toujours un décalage pour la courbe relative à la pression de NO pour ce second palier. Cependant, la réponse n'est pas la même qu'au cours du premier palier de NO. En effet, retard à l'apparition de NO enregistré est ici de 18 s contre 60 s auparavant. On peut aussi noter que la production de N_2O a été ininterrompue durant la mise sous hélium ou sous mélange réducteur (cf. figure VI-48). L'ensemble, de ces résultats caractérise d'autres processus réactionnels. Rappelons que le catalyseur avant réaction a été prétraité sous hydrogène à 450 °C . Au cours d'une exposition sous mélange réaction une oxydation limitée à la surface peu intervenir et expliquer la conversion de NO et la formation simultanée de N_2O . Un stockage de NO à la surface sous forme de nitrites ou nitrates n'est pas à exclure.

Enfin, une troisième séquence donne le profil suivant :

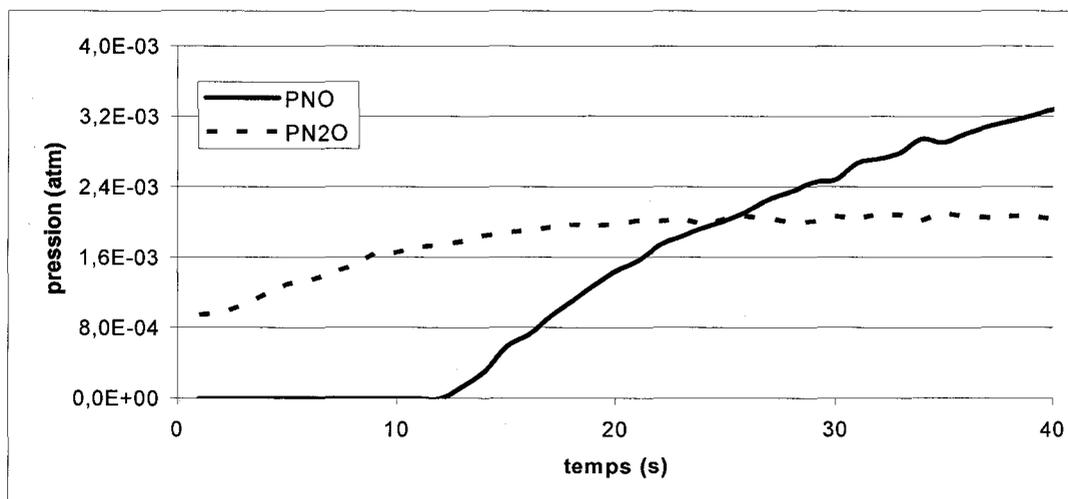


Figure VI-40: Evolution des pressions partielles de NO (—) et N_2O (- -) lors du troisième palier de NO pour $T=90\text{ °C}$.

Dès le début du palier, on observe bien une augmentation de la pression de N_2O , cependant, il y a toujours un décalage, réduit à environ 12s, entre le début du cycle et l'apparition de NO en sortie du réacteur.

VI.3.3 Discussion

Parmi les deux produits attendus, la production d'azote n'est observable que lors du premier palier de NO , cependant la quantité produite est dix fois plus importante que celle observée sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à la même température et dans les mêmes conditions transitoires. La production de N_2O est ininterrompue et de plus en plus importante au long de la manipulation.

Lors de cette succession de palier, le retard à l'apparition de NO devient de plus en plus court et la valeur maximale de la pression partielle de NO , en fin de palier, devient de plus en plus élevée. Ces deux observations indiquent une diminution de l'activité du catalyseur.

Si on intègre les différentes pressions en sortie de réacteur, sur toute la durée de la manipulation, on arrive aux valeurs suivantes :

NO	: $2,17 \cdot 10^{-1}$ atm.s, soit $14,84 \mu\text{mol}$
N_2O	: $5,37 \cdot 10^{-1}$ atm.s, soit $36,71 \mu\text{mol}$
N_2	: $4,86 \cdot 10^{-2}$ atm.s, soit $3,32 \mu\text{mol}$.

On peut comparer ces valeurs avec l'intégration de la pression en entrée du réacteur de NO , c'est-à-dire $2,09$ atm.s, soit $142,7 \mu\text{mol}$. D'après ces valeurs, on estime que $47,8 \mu\text{mol}$ de N , et $91,15 \mu\text{mol}$ de O ont été stockés durant toute la durée de l'expérience. Bien entendu, nous n'avons pas considéré les quantités libérées une fois le dernier palier de NO terminé.

Le catalyseur contient 1 % en masse de palladium, ce qui correspond à $9,4 \mu\text{mol}$ dans le réacteur. Cependant si on tient compte de la faible dispersion du palladium sur la pérovskite (16%), on arrive à une valeur de $1,5 \mu\text{mol}$ de Pd accessible en surface. Cette valeur est bien loin des quantités stockées durant l'expérience. Ces espèces sont donc stockées sur La_2O_3 ou sur le cobalt du support. La quantité de cobalt dans le réacteur, égale à celle de La_2O_3 , est de $407 \mu\text{mol}$, ce qui est bien cohérent avec les quantités d'atomes N et O stockés. Comme le degré d'oxydation de Co dans le solide réduit à 450°C est proche de (+II) (cf. paragraphe IV.2.1), cette espèce semble responsable du phénomène observé (stockage ou piégeage) en s'approchant du degré d'oxydation (+III).

Si on analyse ces données pour chaque palier, on observe que les second et troisième paliers sont similaires, en considérant les quantités stockées en NO et produites en N_2O . On peut donc supposer que des changements irréversibles ont eu lieu, surtout, durant le premier palier.

Les figures VI-47 et IV-48 montrent les intégrations de chacun des trois paliers.

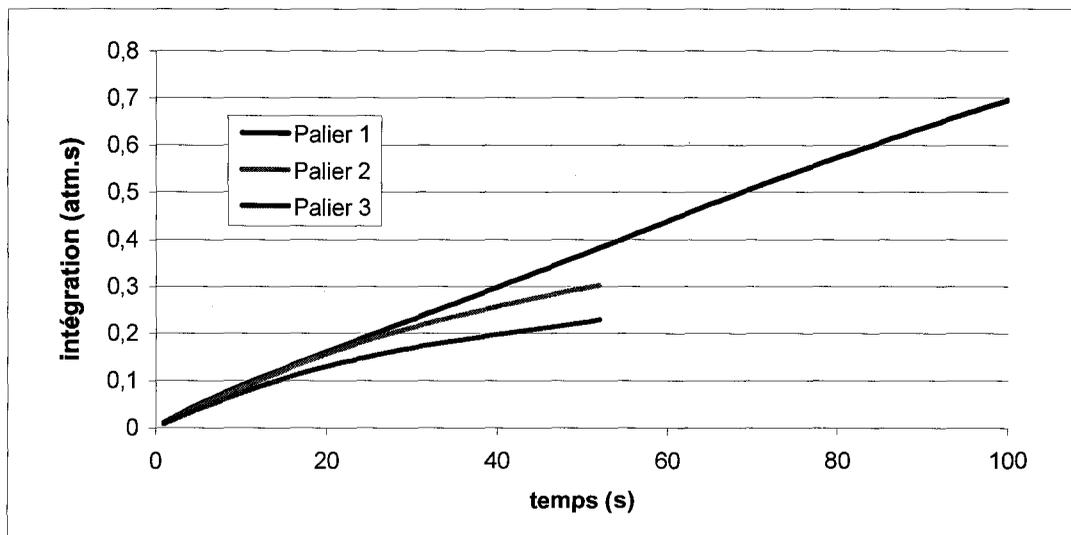


Figure VI-41 : Intégration de la quantité de NO stockée selon les trois paliers effectués à 90°C sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C.

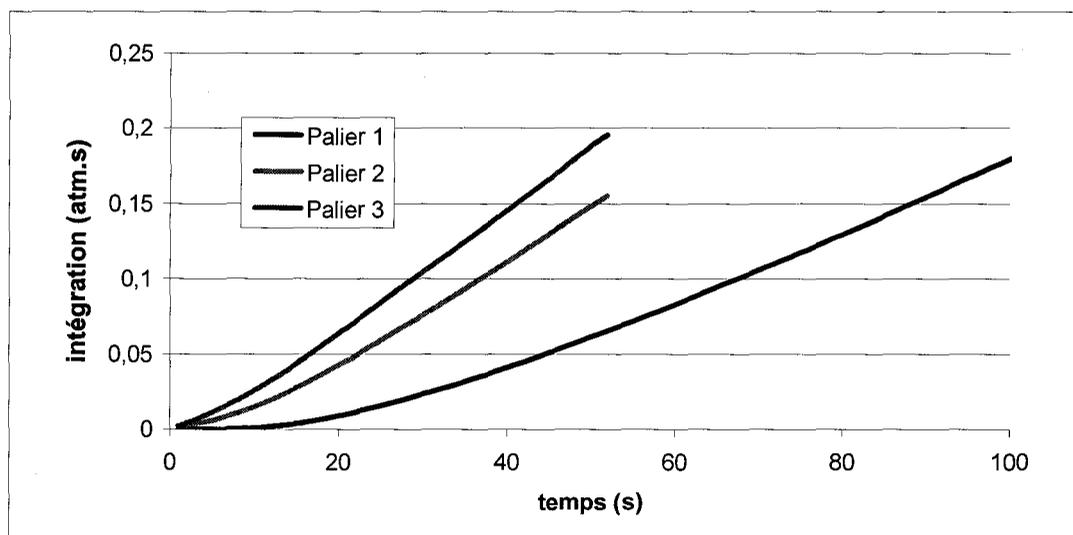


Figure VI-42: Intégration de la quantité de N₂O produite selon les trois paliers effectués à 90°C sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C.

Comme on le voit, la quantité stockée de NO est quasiment identique pour le second et le troisième palier, il en est de même pour la quantité formée du principal produit, N₂O.

Les quantités de N₂O formées sont trop importantes pour qu'on puisse attribuer sa formation et son stockage uniquement au palladium. En effet, on trouve environ 12 μmol de N₂O formés par palier, de plus il se manifeste aussi durant la purge ou le palier réducteur.

La capacité de stockage des pérovskites pour des oxydes d'azote a déjà été signalée. En effet, Hodjati et Coll. ont publié un tel comportement pour BaSnO₃ aux alentours de 90°C [20]. Ces auteurs montrent aussi que l'ajout de métal noble n'a aucune influence (cf. figure VI-43).

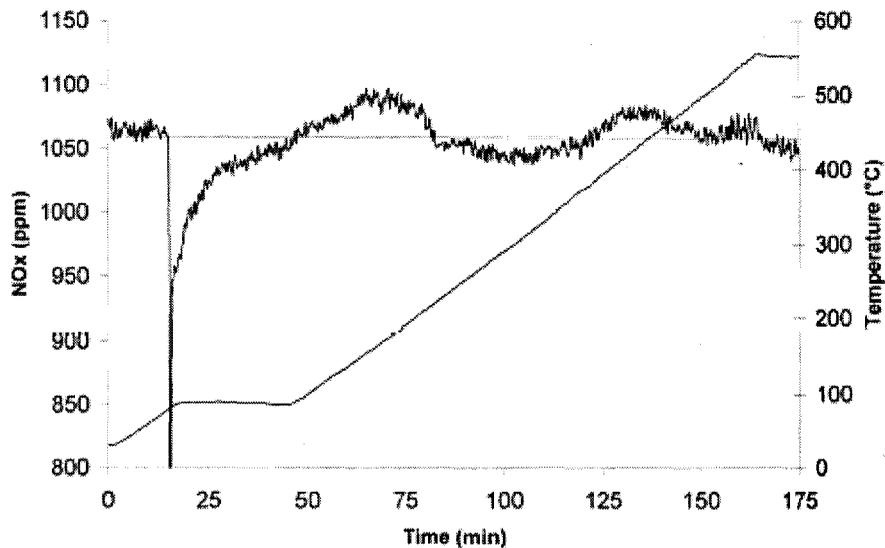


Figure VI-43 : Profil d'adsorption et de désorption pour Pt (0,3%)/BaSnO₃ [20].

Si on se réfère à nos expériences, le premier palier correspondrait à la situation où Co²⁺ serait majoritaire, ce qui donnerait un solide plus actif et plus sélectif. En présence de NO, Co²⁺ s'oxyderait en Co³⁺. Comme à une température de 90°C l'hydrogène ne serait pas encore capable de réduire Co³⁺ en Co²⁺, on expliquerait de cette façon la différence entre le premier palier et les suivants.

Ces résultats s'accorderaient bien avec l'évolution de la conversion de NO et de la sélectivité envers N₂O, établie lors de la TPR NO+H₂ réalisée dans les conditions stœchiométriques, où on observe un taux de conversion négligeable et comme seul produit N₂O, à 90°C (cf. figure IV-16). Dans ces conditions, le cobalt aurait un degré d'oxydation (+III), comme pour les paliers 2 et 3.

L'étude transitoire ne permet pas de déterminer les changements de l'état de surface lors de ces paliers, une étude spectroscopique en mode *operando* serait appropriée.

Conclusion

L'objectif des expériences en régime stationnaire est de combiner les résultats en régime stationnaire ainsi que méthodes théorique pour obtenir une vue d'ensemble du mécanisme de la réduction de NO par H₂, voire par des hydrocarbures. En effet, des résultats partiels ont été obtenus à partir de l'étude cinétique de la réaction NO+H₂ sur Pt et Pd déposés sur un support spectateur ou réductible, qui ont permis de définir l'étape de dissociation de NO ou celles aboutissant à N₂. D'un point de vue qualitatif, l'évolution des sélectivités au cours des différents paliers a nécessité l'introduction de plusieurs étapes élémentaires, considérées comme négligeables auparavant. Grâce aux modélisations, on confirme la prédominance de l'adsorption de NO sur celle de H₂ sur le palladium.

En dépit du nombre limité d'expériences réalisées sur Pd/LaCoO₃, réduit à 450°C, les résultats obtenus clarifient les évolutions observées lors des réactions en programmation de température. Aux basses températures, la présence de Co²⁺ serait responsable de la performance du solide, qu'on ne peut plus considérer comme un catalyseur car on assiste à une évolution irréversible du cobalt vers Co³⁺.

Références bibliographiques

- [1] Y. S. Matros. *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 566.
- [2] J. T. Gleaves, J.R. Ebner, T. C. Kuechler. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 30 (1988) 49.
- [3] J. T. Gleaves, G. S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman. *Appl. Catal. A* 160 (1997) 55.
- [4] J. A. Delgado, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1835.
- [5] G. S. Yablonsky, D. Constales, J. T. Gleaves. *System Analysis Modelling Simulation* 42 (2002) 1143.
- [6] K. Rahkamaa, T. Salmi, R. Keiski, J. Wärna, Y. Zhou. *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1395.
- [7] A. B. Mhadeshwar, H. Wang, D. G. Vlachos. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12721.
- [8] G. S. Yablonsky, I. N. Katz, P. Phanawadee, J. T. Gleaves. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3149.
- [9] D. Constales, G. S. Yablonsky, G. B. Marin, J. T. Gleaves. *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1913.
- [10] F. H. M. Dekker, A. Bliet, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 3573.
- [11] S. Pietrzyk, F. Genser. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1871.
- [12] J. T. Gleaves, J. R. Ebner, T.C. Kuechler. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 30 (1988) 49.
- [13] G. S. Yablonsky, M. Olea, G. B. Marin. *J. Catal.* 216 (2003) 120.
- [14] H. Kobayashi, M. Kobayashi. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 10 (1974) 139.
- [15] R. Nilsson, A. Andersson. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5207.
- [16] M. Rothaemel, M. Baerns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1556.
- [17] B. Zou, M. P. Dudukovic, P. L. Mills. *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2345.
- [18] J. Villiermaux. *Génie de la réaction chimique* (2nde édition), Lavoisier, Paris (1993) 297.
- [19] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci. Rep.* 12 (1991) 183.
- [20] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann. *Appl. Catal. B* 26 (2000) 5.

Conclusion Générale

Actuellement, la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par l'ammoniac est un procédé efficace pour transformer les NO_x en azote, en sortie d'installations industrielles. Les catalyseurs couramment utilisés sont à base d'oxydes mixtes de vanadium et de titane ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) qui permettent une conversion sélective de NO en N_2 entre 200 et 400 °C en présence d'un excès d'oxygène. Un point singulier est l'effet bénéfique de l'oxygène, contrairement aux autres catalyseurs où, généralement, on observe l'effet inverse avec une forte inhibition de O_2 sur la vitesse de conversion des NO_x . Dans le cas d'effluents à basse température, l'emploi d'hydrogène, meilleur réducteur que l'ammoniac, apparaît être une solution attractive. D'autres aspects peuvent orienter vers ce choix, par exemple la toxicité de l'ammoniac qui occasionne des problèmes de transport et de stockage. Pour cette application, le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est inopérant, seuls les métaux nobles semblent actifs pour la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. Toutefois ils ne sont pas sélectifs. En présence d'oxygène, la réaction $\text{H}_2 + \text{O}_2$ est favorisée dans un large domaine de température et, dans le domaine de conversion des NO_x , N_2O est généralement le produit majoritaire. Des études récentes ont montré qu'il était possible d'orienter différemment la sélectivité des métaux nobles en les déposant sur des supports réductibles. Un meilleur contrôle de l'interaction métal/support nécessite une meilleure compréhension du mode de fonctionnement des catalyseurs à l'échelle moléculaire.

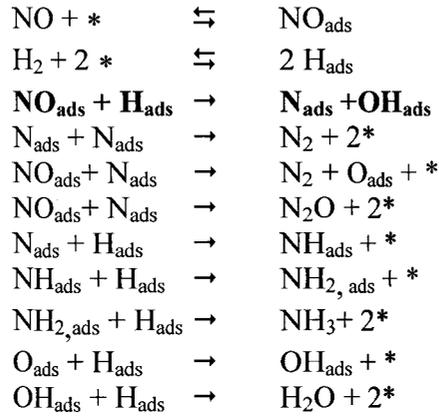
Le but de cette thèse était l'étude cinétique et la modélisation de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ catalysée par les métaux nobles supportés. Il s'agissait de sélectionner un mécanisme réactionnel, d'établir une équation de vitesse et, à partir de la détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques caractérisant cette équation, de discuter des propriétés d'adsorption du palladium et du platine et de la réactivité des espèces adsorbées, en particulier celles conduisant à la formation d'azote selon la nature du support.

Trois parties sont à distinguer :

- Approche microcinétique
- Etude de la réaction en régime stationnaire
- Etude de la réaction en régime transitoire

Une approche microcinétique, à partir d'un modèle phénoménologique et thermodynamique initialement développé par Shustorovich, a été appliquée au cas particulier de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. Différentes étapes élémentaires ont été envisagées pour la formation de N_2 , N_2O et NH_3 . A partir des valeurs des énergies d'activation, nous avons discuté les étapes prépondérantes. Une étape a plus particulièrement retenu notre attention. Il s'agit de la dissociation de la molécule de NO adsorbé. Dans le cas particulier où l'hydrogène est présent, la réduction de NO à basse température est interprétée par une étape de dissociation de NO_{ads} assistée par H_{ads} . Les propositions examinées, faisant intervenir H_{ads} et $\text{H}_{2,\text{ads}}$, sur $\text{Pt}(111)$ et $\text{Pd}(111)$ conduisent à des énergies d'activation inférieures à celle calculées en considérant une dissociation de NO sur un site libre adjacent.

Sur la base de cette approche théorique, nous avons sélectionné un premier mécanisme sur Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃, antérieurement proposé par Hecker et Bell.

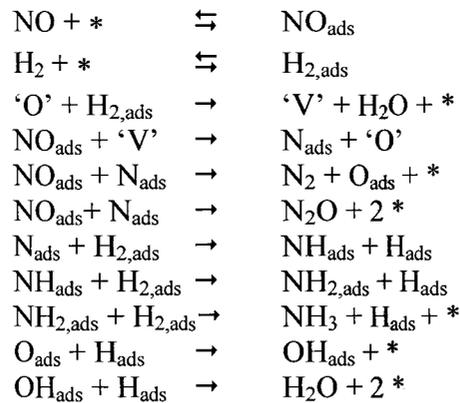


A partir de ce mécanisme, l'équation de vitesse correspondant à la consommation de NO est la suivante :

$$r_1 = \frac{k_3 \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}}{\left(1 + \lambda_{\text{NO}} P_{\text{NO}} + \sqrt{\lambda_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}\right)^2}$$

L'analyse numérique, et graphique, permet de déterminer les valeurs de k_3 , la constante de vitesse de l'étape de dissociation de NO, λ_{NO} et λ_{H} , les constantes d'équilibre d'adsorption de NO et H₂. Dans nos conditions expérimentales, la surface des métaux nobles est essentiellement recouverte par NO_{ads}. Par conséquent, la probabilité de retrouver deux sites libres adjacents pour la dissociation de H₂ serait très faible. Ceci nous a amené à considérer, en particulier sur Pt/Al₂O₃, l'intervention d'un précurseur H₂ adsorbé moléculairement.

La dispersion des métaux nobles sur un support de type pérovskite, LaCoO₃, conduit à une amélioration de leurs performances catalytiques avec une production accrue d'azote, en particulier lorsque le catalyseur est préréduit sous H₂ à 450°C. Dans ces conditions, une réduction extensive du support intervient et conduit à la formation de Pd/CoO_x/La₂O₃. La formation d'ammoniac au cours de la réaction NO+H₂ est également minimisée. Ce changement de comportement est expliqué par la formation, à l'interface métal/support, de nouveaux sites catalytiques associant les sites de Pd et Pt avec une lacune anionique. Le mécanisme suivant a ainsi pu être proposé :



A partir de ce mécanisme, nous avons établi l'équation de vitesse suivante, avec k₅, la constante de vitesse de l'étape correspondant à la régénération des espèces oxygène réactives et k₄, celle correspondant à leur consommation :

$$r_2 = \frac{k_4 k_5 \lambda_{NO} P_{NO} \lambda_H P_{H_2}}{(k_5 \lambda_{NO} P_{NO} + k_4 \lambda_H P_{H_2}) (1 + \lambda_{NO} P_{NO} + \lambda_H P_{H_2})}$$

Nous avons discuté les résultats de l'étude cinétique à 110°C sur Pd/CoO_x/La₂O₃ et Pt/CoO_x/La₂O₃ en considérant indifféremment ces deux mécanismes. Le comportement catalytique est alors différent pour ces deux catalyseurs. Seul le mécanisme bifonctionnel convient sur Pd (r_{NO} = r₂). Par contre les deux mécanismes coexistent dans le cas de Pt.

Ces résultats permettent d'expliquer qualitativement le profil de conversion de NO observé sur Pt/CoO_x/La₂O₃, lors de la réaction en température programmée, avec deux domaines de conversion. Aux faibles températures, le mécanisme bifonctionnel prévaudrait, en revanche, aux températures élevées, seul le mécanisme décrit sur les métaux dispersés sur alumine conviendrait (r_{NO} = r₁).

Un vieillissement de Pd/CoO_x/La₂O₃ sous mélange réactionnel, en présence d'un large excès d'oxygène, conduit à de profondes modifications structurales associées à la reconstruction de la pérovskite. Cette restructuration occasionne également une modification de l'environnement chimique du palladium, qui se retrouve oxydé et partiellement inséré dans la structure de la pérovskite LaCoO₃ reconstruite. L'étude cinétique de la réaction NO+H₂ sur ce catalyseur montre un comportement cinétique différent de celui décrit sur Pd/CoO_x/La₂O₃. Le mécanisme bifonctionnel ne convient plus. Seul le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, qui caractérisait déjà le catalyseur Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C, où la structure pérovskite était conservée, est plausible. La disparition de l'effet de support peut s'expliquer par la formation d'espèces nitrites fortement adsorbées observées par XPS qui bloqueraient la mobilité de l'oxygène. La ré-oxydation du métal pourrait également expliquer la suppression de l'effet de support.

Par la suite, nous avons examiné l'influence de l'oxygène sur la réaction NO+H₂, sur deux catalyseurs Pd/Al₂O₃. Ce catalyseur montre des propriétés différentes pour la réaction NO+H₂ en présence d'oxygène. L'état de surface, défini auparavant avec NO_{ads} en espèce majoritaire, est à présent caractérisé par une forte concentration en espèces O_{ads}. L'étape déterminante du mécanisme fait alors intervenir un site libre, l'hydrogène étant consommé préférentiellement par l'oxygène.



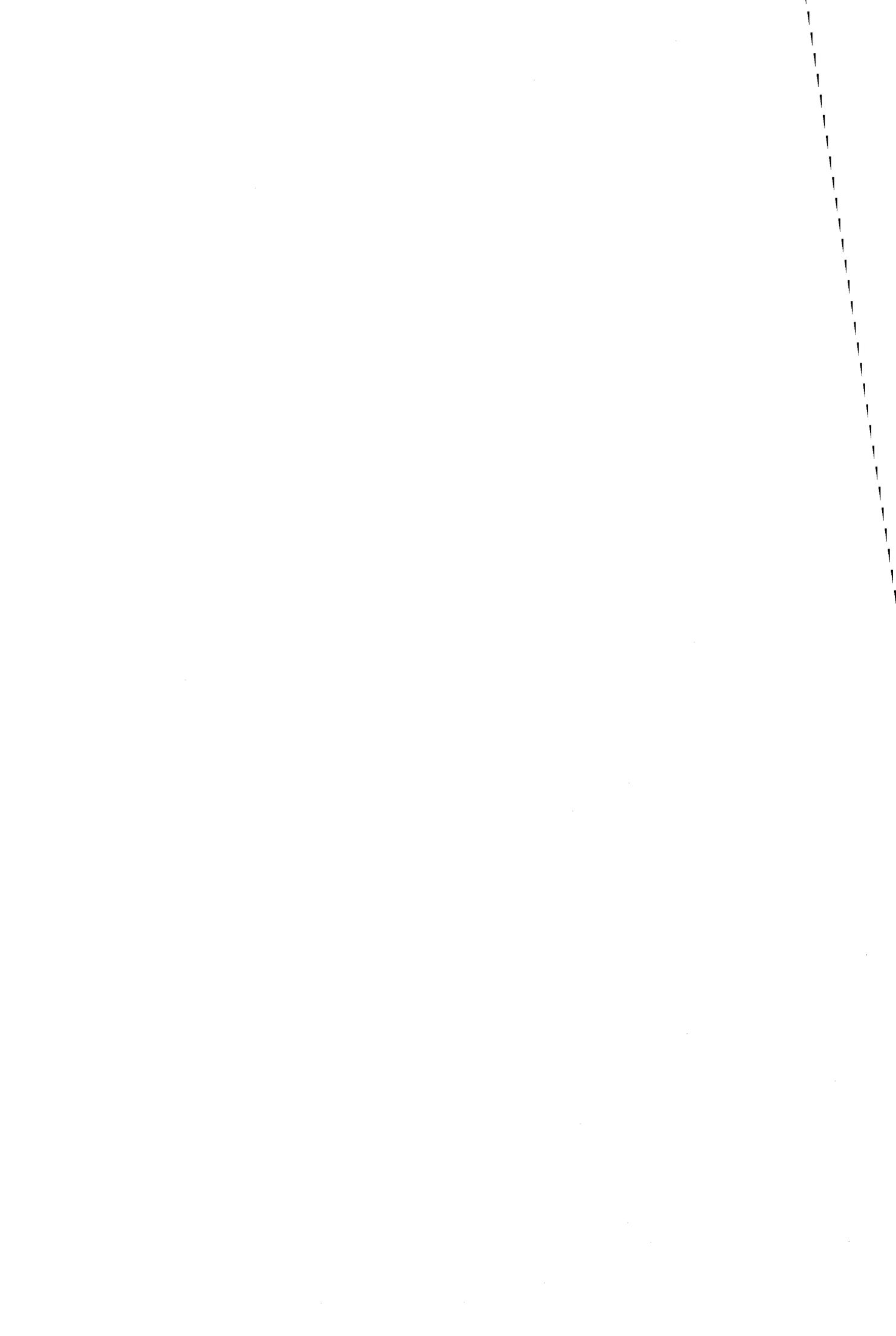
L'étude cinétique des réactions NO+H₂+O₂ sur Pd/CoO_x/La₂O₃ montre le caractère singulier de ce catalyseur. On observe contrairement au catalyseur Pd/Al₂O₃ un ordre positif en oxygène qui ne peut pas être expliqué à partir des équations de vitesse établis pour la réaction NO+H₂ en absence d'oxygène. On observe également une production d'azote nettement plus importante et une compétition en faveur de la réaction NO+H₂ contrairement au catalyseur Pd/Al₂O₃.

Dans une dernière partie, nous avons envisagé des manipulations en régime transitoire, au moyen de paliers de concentration de gaz actifs. Diverses modélisations, à partir des données du modèle UBI-QEP, sous le logiciel Comsol montrent bien que NO s'adsorbe

préférentiellement. Bien que des optimisations soient nécessaires, ce modèle fournit de bonnes estimations des paramètres cinétiques pour envisager la modélisation, et étoffer, les mécanismes précédemment cités.

Annexes

Annexe A: Présentation du modèle BOC-MP.....	- 1 -
A.a Calcul des chaleurs d'adsorption.....	- 3 -
A.b Energie d'activation pour une réaction de dissociation.....	- 5 -
A.c Energie d'activation pour une réaction de recombinaison	- 5 -
A.d Energie d'activation pour une réaction de disproportionation	- 6 -
Annexe B: Données des études cinétiques NO+H ₂	- 7 -
B.a Pd/Al ₂ O ₃	- 9 -
B.b Pt/Al ₂ O ₃	- 10 -
B.c Pt/LaCoO ₃ réduit à 450°C.....	- 11 -
B.d Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C	- 12 -
B.e Pd/LaCoO ₃ réduit à 250°C.....	- 13 -
B.f Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C puis vieilli sous mélange réactionnel.....	- 14 -
Annexe C: Données des études cinétiques NO+H ₂ +O ₂	- 15 -
C.a Pd/Al ₂ O ₃	- 17 -
C.b Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C	- 18 -
Annexe D: Présentation de Comsol	- 19 -
D.a Vue d'ensemble de Comsol.....	- 21 -
D.b Vue d'ensemble du Module de Génie Chimique	- 21 -
D.c Désorption de NO	- 21 -



Annexe A: Présentation du modèle BOC-MP

A.a Calcul des chaleurs d'adsorption.....	- 3 -
A.a.1 Chaleurs d'adsorption de molécules diatomiques.	- 3 -
A.b Energie d'activation pour une réaction de dissociation.....	- 5 -
A.c Energie d'activation pour une réaction de recombinaison	- 5 -
A.d Energie d'activation pour une réaction de disproportionation	- 6 -

A.a Calcul des chaleurs d'adsorption

Pour les molécules diatomiques et les triatomiques linéaires, on distingue :

- Les molécules faiblement liées à la surface, celles avec les configurations électroniques fermées (H_2 et N_2) ou bien ayant des électrons célibataires délocalisés (NO , O_2).
- Les molécules fortement liées ayant des électrons célibataires localisés (OH).

Les radicaux avec un électron célibataire localisé sur un atome tétravalent ont un comportement intermédiaire.

A.a.1 *Chaleurs d'adsorption de molécules diatomiques.*

Considérons dans le cas présent une molécule diatomique AB. Nous considérerons les interactions M-A et M-B et D_{AB} correspondant à la chaleur nécessaire pour rompre la liaison AB en phase gazeuse. Deux cas peuvent être envisagés :

- Dans le cas d'une faible liaison d'adsorption, comme avec les molécules CO , N_2 ou des molécules possédant des électrons célibataires fortement délocalisés, telles que O_2 ou NO , l'ordre de grandeur des enthalpies d'adsorption est relativement faible, entre 10 et 35 kcal.mol⁻¹. Dans ce cas on peut négliger l'interaction entre le site métallique et B.

Il est, en effet, possible de négliger les interactions entre B et la surface si B se situe loin de celle-ci. Dans ce cas des interactions répulsives entre B et la surface doivent être considérées qui auraient tendance à diminuer la chaleur d'adsorption. Shustorovich considère non seulement que les interactions imposeront la géométrie d'adsorption d'une molécule diatomique, qui se retrouvera perpendiculaire à la surface, mais également la nature du site métallique, les sites de faible indice de coordination étant préférentiel.

La chaleur d'adsorption est donnée par l'équation suivante :

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}} \quad (A.1)$$

Pour des molécules monocoordonnées, l'équation devient :

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \quad (A.2)$$

Toutefois dans le cas d'une molécule monocoordonnée, si l'interaction entre B et M est suffisante forte, on favorisera une géométrie parallèle. La formule résultante est obtenue au minimum de l'énergie du système [1].

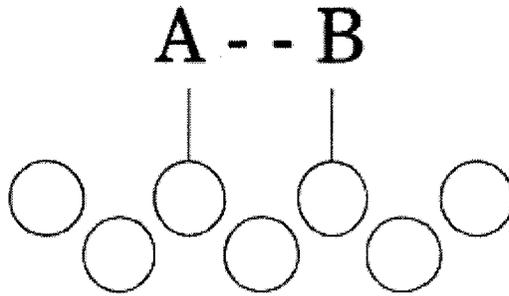


Figure A-1: Molécule AB adsorbée sur un site parallèle (les atomes métalliques sont représentés par les cercles)

$$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)} \quad (A.3)$$

où

$$a = \frac{Q_{0A}^2 (Q_{0A} + 2Q_{0B})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (A.4)$$

et

$$b = \frac{Q_{0B}^2 (Q_{0B} + 2Q_{0A})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2} \quad (A.5)$$

Une molécule triatomique linéaire, comme N_2O ($N \equiv N^+ - O^-$), peut être également traitée par cette équation. En considérant que la coordination de N_2O sur la surface se fait par l'atome d'azote central et l'atome d'oxygène : $A=N$, $B=O$ et $D_{AB} = D_{N_2O}$.

Cette équation se simplifie dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, comme O_2 :

$$Q_{A_2} = \frac{9}{2} \frac{Q_{0A}^2}{3Q_{0A} + 8D_{A_2}} \quad (A.6)$$

Cette équation est la simplification de la précédente en imposant $A = B$. Les molécules linéaires triatomiques symétriques, comme CO_2 ($O=C=O$) peuvent être traitées par cette équation, avec $A=O$ et $D_{A_2} = D_{CO_2}$, en considérant que la coordination à la surface a lieu par les deux atomes d'oxygène.

- Dans le cas d'une interaction forte, correspondant à des énergies de liaison entre 150 et 500 kJ.mol^{-1} caractéristiques pour les radicaux ayant des électrons célibataires localisés, OH, SH ou CH, la chaleur d'adsorption est donnée par l'équation suivante :

$$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \quad (A.7)$$

- Le troisième cas envisage une force de liaison intermédiaire :

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} + \frac{Q_{0A}^2}{\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}} \right) \quad (\text{A.8})$$

Cette équation s'applique aux radicaux avec des électrons célibataires localisés où l'atome de coordination est tétravalent.

Shustorovitch a ensuite généralisé la méthode BOC-MP vers la méthode UBI-QEP, Unity Bond Index - Quadratic Exponential Potential, qui a permis d'envisager différemment le traitement des molécules polyatomiques, ne les considérant plus comme des molécules quasi-diatomiques [1].

En 2003, la méthode UB-QEP a pu être amélioré par Surf Sci 527.

A.b Energie d'activation pour une réaction de dissociation

Pour une dissociation d'une molécule en phase gaz:

$$\Delta E_{AB_g}^* = \frac{1}{2} \left(D_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - Q_{AB} - Q_A - Q_B \right) \quad (\text{A.9})$$

Pour une dissociation d'une molécule en phase adsorbée:

$$\Delta E_{AB_s}^* = \frac{1}{2} \left(D_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} + Q_{AB} - Q_A - Q_B \right) \quad (\text{A.10})$$

En effet, la variation d'énergie pour la dissociation de la molécule à partir d'un état adsorbé, $\Delta E_{AB_s}^*$, sera plus grande que $\Delta E_{AB_g}^*$ à cause de la chaleur de chimisorption Q_{AB} .

A.c Energie d'activation pour une réaction de recombinaison

La réaction suivante est étudiée : $A_s + B_s \rightarrow AB_{g,s}$

Si $\Delta E_{AB_g}^* > 0$

$$\Delta E_{A-B_s}^* = \Delta E_{A-B_g}^* = Q_A + Q_B - D_{AB} + \Delta E_{AB_g}^* \quad (\text{A.11})$$

Si $\Delta E_{AB_g}^* < 0$

$$\Delta E_{A-B_g}^* = \Delta E_{A-B_s}^* - \Delta E_{AB_g}^* = Q_A + Q_B - D_{AB} \quad (\text{A.12})$$

Ces équations sont obtenues à partir des relations thermodynamiques [5].

A.d Energie d'activation pour une réaction de disproportionation

La réaction suivante est étudiée : $A_s + BC_s \rightarrow AB_s + C_s$

$$\Delta E_{(AB)C_s}^* = \frac{1}{2} \left(D + \frac{Q_{AB} Q_C}{Q_{AB} + Q_C} + Q_A + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_C \right) \quad (A.13)$$

avec $D = D_A + D_{BC} - D_{AB} - D_C > 0$, D correspondant à l'enthalpie de réaction de la réaction dans la phase gaz.

Le modèle envisage, en fait, une dissociation de l'entité ABC pour ensuite lui appliquer les relations précédentes.

Références Bibliographiques

- [1] E. Shustorovich, H. Sellers. Surf. Sci. Report 31 (1998) 1
- et E. Shustorovich. Surf. Sci. Report 6 (1986) 1
- et E. Shustorovich. Adv. Catal. 37 (1990) 101

Annexe B: Données des études cinétiques NO+H₂

B.a Pd/Al ₂ O ₃	- 9 -
B.b Pt/Al ₂ O ₃	- 10 -
B.c Pt/LaCoO ₃ réduit à 450°C.....	- 11 -
B.d Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C	- 12 -
B.e Pd/LaCoO ₃ réduit à 250°C.....	- 13 -
B.f Pd/LaCoO ₃ réduit à 450°C puis vieilli sous mélange réactionnel.....	- 14 -

B.a Pd/Al₂O₃

Pd / Al ₂ O ₃						
T °C	P H ₂ 10 ⁻³ atm	P NO	r _{N₂} / r _{N₂O}	r _{NH₃} / r _{N₂O}	r H ₂ 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹	r NO
68	8,8	8,5	≈0	0,32	3,0	3,4
64	9,3	9,2	≈0	0,31	2,7	2,8
80	7,9	7,4	≈0	0,18	8,7	10,2
75	8,5	8,4	≈0	0,26	6,0	6,9
85	7,2	6,7	≈0	0,21	11,3	14,2
72	8,8	8,5	≈0	0,19	4,9	6,6
72	12,2	8,0	≈0	0,23	7,2	8,2
72	5,9	8,9	≈0	0,29	4,5	4,8
72	11,6	8,2	≈0	0,15	5,7	7,8
72	13,4	7,9	≈0	0,17	6,7	8,6
72	7,7	8,5	≈0	0,24	5,4	6,4
72	10,6	8,2	≈0	0,16	5,6	7,3
72	6,9	8,7	≈0	0,23	4,5	5,3
72	9,8	8,4	≈0	0,16	5,1	6,6
72	8,7	8,5	≈0	0,21	5,3	6,5
72	9,2	11,8	≈0	0,12	3,4	5,5
72	9,0	13,9	≈0	0,23	4,1	5,4
72	8,7	7,4	≈0	0,21	5,4	7,2
72	9,1	10,8	≈0	0,13	3,7	5,8
72	8,6	6,4	≈0	0,23	5,8	7,6
72	9,0	9,7	≈0	0,15	4,1	6,3
72	9,1	8,8	≈0	0,16	3,5	6,3

Tableau B-1 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ à 70°C.

B.b Pt/Al₂O₃

Pt / Al ₂ O ₃						
T °C	P H ₂ 10 ⁻³ atm	P NO	r _{N₂} / r _{N₂O}	r _{NH₃} / r _{N₂O}	r H ₂ 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹	r NO
59	9,9	9,9	≈0	0,04	0,5	1,1
92	9,5	9,5	0,02	0,13	3,7	4,9
65	9,9	9,9	≈0	0,06	0,9	1,5
81	9,7	9,8	≈0	0,23	3,4	3,1
100	9,5	9,4	0,01	0,30	5,7	7,3
121	9,9	8,3	0,11	0,21	15,4	23,2
111	9,2	9,1	0,13	0,22	10,2	14,0
106	9,3	9,3	0,18	0,30	8,5	10,6
100	9,5	9,4	0,19	0,26	9,8	9,6
70	9,7	9,5	0,26	0,14	4,8	9,7
70	4,8	9,7	0,02	0,18	12,9	9,2
70	12,9	9,2	5,50	3,50	6,8	9,7
70	6,8	9,7	0,03	0,05	12,2	9,3
70	12,2	9,3	2,50	3,64	5,7	9,7
70	5,7	9,7	0,00	0,30	14,2	9,4
70	14,2	9,4	3,11	1,44	8,7	9,7
70	8,7	9,7	0,04	0,28	10,9	9,2
70	10,9	9,2	1,54	1,27	7,8	9,7
70	7,8	9,7	0,04	0,15	10,5	9,4
70	10,4	9,4	0,83	0,25	9,8	9,6
70	9,8	9,6	0,04	0,03	9,6	9,8
70	9,0	4,5	5,75	18,00	4,5	9,0
70	9,8	13,7	0,09	0,00	13,7	9,8
70	9,4	6,6	4,46	2,23	6,6	9,4
70	9,8	12,7	0,03	0,01	12,7	9,8
70	9,4	5,6	4,60	4,40	5,6	9,4
70	9,9	14,7	0,01	0,00	14,7	9,9
70	9,5	8,5	1,20	0,30	8,5	9,5
70	9,7	11,7	0,02	0,00	11,7	9,7
70	9,7	7,6	3,55	0,00	7,6	9,7
70	9,8	10,6	0,02	0,00	10,6	9,8
70	9,5	9,4	0,62	0,26	9,4	9,5

Tableau B-2 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ sur Pt/Al₂O₃ à 70°C.

B.c Pt/LaCoO₃ réduit à 450°C

Pt / LaCoO ₃ réduit à 450°C						
T °C	P H ₂ 10 ⁻³ atm	P NO	$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$	$\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$	r H ₂ 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹	r NO
152	9,6	9,5	0,37	0,17	1,8	2,6
141	9,6	9,7	0,22	0,60	1,6	2,2
172	8,9	9,1	0,31	0,44	4,5	5,2
146	9,6	9,6	0,20	0,26	1,6	2,4
164	9,1	9,2	0,27	0,33	3,8	4,5
156	9,2	9,3	0,26	0,40	3,4	4,0
161	9,1	9,2	0,24	0,40	3,7	4,4
136	9,6	9,7	0,17	0,63	1,6	1,8
149	9,3	9,5	0,25	0,56	2,75	2,2
149	4,7	9,7	0,26	0,38	1,2	1,2
149	13,1	9,3	0,23	0,55	3,8	3,6
149	12,0	9,3	0,24	0,80	4,05	2,95
149	5,5	9,6	0,27	0,52	2	1,6
149	14,15	9,3	0,24	0,58	3,5	4,3
149	8,5	9,6	0,22	0,50	2,1	1,7
149	11,2	9,4	0,22	0,61	3,3	2,6
149	10,3	9,4	0,25	0,64	3,0	2,3
149	9,3	9,5	0,20	0,76	3,0	2,3
149	9,1	4,4	0,53	1,28	3,7	2,5
149	9,4	13,5	0,19	0,73	2,6	1,9
149	9,1	6,4	0,23	0,66	3,6	2,6
149	9,5	12,6	0,24	0,46	2,1	1,85
149	8,9	5,3	0,34	1,10	4,4	2,95
149	9,5	8,6	0,25	0,32	1,9	2,2
149	9,4	11,5	0,21	0,52	2,4	1,9
149	9,25	7,4	0,31	0,73	3,1	2,5
149	9,3	10,5	0,24	0,73	2,9	2,2
149	9,3	9,5	0,30	0,98	3,0	2,2

Tableau B-3 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ à 150°C sur Pt/ LaCoO₃ réduit à 450°C.

B.d Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C

Pd / LaCoO ₃ réduit à 450°C						
T °C	P H ₂ 10 ⁻³ atm	P NO	r _{N₂} / r _{N₂O}	r _{NH₃} / r _{N₂O}	r H ₂ 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹	r NO
126	7,9	7,9	0,52	0,26	7,4	7,6
107	9,3	9,3	0,42	0,47	2,8	2,5
116	8,9	8,8	0,44	0,26	4,3	4,4
100	9,4	9,4	0,58	0,21	2,3	2,0
121	8,0	7,9	0,49	0,25	7,1	8,4
96	9,6	9,7	0,45	0,52	1,5	1,2
130	6,5	6,0	0,66	0,14	14,1	12,3
110	8,9	8,9	0,41	0,24	3,2	5,7
110	4,6	9,4	0,41	0,14	1,5	2,4
110	11,7	8,5	0,43	0,18	10,3	7,2
110	6,1	9,1	0,42	0,35	4,0	4,1
110	11,7	8,5	0,42	0,19	5,9	7,2
110	5,3	9,2	0,46	0,26	2,9	3,6
110	13,4	8,1	0,36	0,22	6,8	8,8
110	8,1	8,8	0,41	0,17	3,9	5,7
110	10,7	8,5	0,38	0,20	5,9	7,4
110	6,9	8,9	0,41	0,18	4,4	5,4
110	9,2	8,8	0,42	0,19	3,2	5,7
110	10,2	9,1	0,41	0,21	4,5	7,4
110	8	2,4	0,44	0,23	8,2	14,4
110	9,1	6,1	0,35	0,20	3,6	7,8
110	9,0	5	0,42	0,28	4,2	8,1
110	9,4	14,4	0,38	0,24	2,4	4,5
110	9,3	8,3	0,46	0,20	2,9	6,4
110	9,0	11,2	0,41	0,20	4,1	6,6
110	9,1	7,1	0,47	0,23	3,7	7,8
110	9,3	10,2	0,40	0,21	2,9	6,5
110	9,4	9,2	0,41	0,23	2,9	5,1

Tableau B-4 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ à 110°C sur Pd/ LaCoO₃ réduit à 450°C.

B.e Pd/LaCoO₃ réduit à 250°C

Pd / LaCoO ₃ réduit à 250°C						
T °C	P H ₂ 10 ⁻³ atm	P NO	$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$	$\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$	r H ₂ 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹	r NO
102	8,1	8,4	0,19	0,36	7,8	6,5
115	6,1	5,6	0,44	0,56	16,0	18,0
90	9,3	9,3	0,25	0,21	2,7	2,7
104	8,4	8,2	0,28	0,30	6,4	7,2
95	9,1	9,0	0,25	0,22	3,7	3,9
110	8,4	7,5	0,31	0,23	6,5	9,9
110	3,8	8,4	0,32	0,19	4,8	6,4
110	10,4	6,0	0,36	0,22	14,7	16,4
110	5,3	8,0	0,29	0,20	7,0	8,1
110	9,7	6,2	0,36	0,20	13,5	15,5
110	4,5	8,2	0,30	0,19	6,3	7,3
110	10,9	5,5	0,37	0,22	16,6	18,6
110	6,7	6,9	0,35	0,19	9,3	12,4
110	8,7	6,3	0,36	0,21	13,5	15,2
110	5,9	7,6	0,30	0,19	8,5	9,9
110	7,8	6,3	0,34	0,22	13,4	15,2
110	7,2	6,8	0,32	0,19	11,2	13,0
110	8,1	11,6	0,28	0,15	7,9	9,8
110	7,6	10,3	0,28	0,23	9,9	11,0
110	7,9	12,5	0,29	0,20	8,9	10,2
110	6,6	5,3	0,39	0,25	13,9	15,0
110	7,5	9,0	0,45	0,26	10,2	12,4
110	6,3	4,0	0,32	0,19	15,3	16,3
110	7,1	7,6	0,32	0,19	11,9	13,7
110	7,1	6,8	0,35	0,23	11,8	13,1

Tableau B-5 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ à 110°C sur Pd/ LaCoO₃ réduit à 250°C.

B.f Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C puis vieilli sous mélange réactionnel

Pd / LaCoO ₃ « recomposé »						
T °C	P H ₂ 10 ⁻³ atm	P NO	$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$	$\frac{r_{NH_3}}{r_{N_2O}}$	r H ₂ 10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹	r NO
125	10,0	9,9	3,13	3,13	0,2	0,6
137	9,8	9,7	1,52	1,52	0,8	1,2
149	9,4	9,2	1,04	1,04	2,5	3,4
143	9,5	9,3	0,91	0,91	2,1	2,7
159	8,9	8,5	0,69	0,69	4,7	6,2
151	8,90	8,40	0,60	0,00	4,49	6,53
151	8,52	7,21	0,58	0,10	6,04	7,30
151	8,67	9,19	0,67	0,00	5,45	7,38
151	8,65	5,15	0,64	0,00	5,52	7,58
151	8,83	1,13	0,50	0,00	4,80	6,75
151	8,08	2,75	0,89	0,11	7,84	9,21
151	8,79	1,33	0,49	0,00	4,93	6,97
151	8,28	7,88	0,59	0,01	7,04	8,67
151	8,63	8,16	0,61	0,00	5,60	7,56
151	7,88	8,26	0,60	0,02	4,57	7,13
151	9,28	7,96	0,61	0,02	7,06	8,36
151	5,76	8,29	0,57	0,02	5,09	7,01
151	11,18	7,36	0,65	0,02	7,45	10,81
151	3,92	8,73	0,60	0,02	4,44	5,19

Tableau B-6 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ à 150°C sur Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C puis vieilli sous mélange réactionnel.

Annexe C: Données des études cinétiques
NO+H₂+O₂

C.a Pd/Al₂O₃..... - 17 -
C.b Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C - 18 -

C.a Pd/Al₂O₃

Pd / Al ₂ O ₃							
T °C	P H ₂	P NO 10 ⁻³ atm	P O ₂	$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$	r _{NO}	r ₁	r ₂
					10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹		
160	3,19	7,53	7,97	0,27	10,10	6,11	21,70
156	4,04	7,76	8,41	0,23	9,15	5,44	18,90
158	4,89	7,88	8,82	0,21	8,67	5,07	15,79
148	3,67	7,50	8,28	0,12	10,21	5,66	20,16
170	1,58	7,59	7,37	0,22	9,83	5,79	28,60
154	5,17	7,87	8,99	0,21	8,68	5,10	14,61
164	3,53	7,32	8,39	0,26	10,96	6,59	19,83
167	1,16	6,86	7,44	0,31	12,81	7,91	28,16
158	1,85	6,62	7,76	0,23	13,79	8,20	25,08
158	1,65	7,10	7,91	0,23	11,85	7,01	22,98
158	1,68	6,36	7,26	0,20	14,88	8,69	29,34
158	2,93	8,62	8,91	0,22	5,63	3,32	13,29
158	1,52	5,57	6,28	0,19	18,08	10,49	36,39
158	2,60	8,25	8,47	0,20	7,15	4,18	17,85
158	0,61	6,55	7,17	0,17	14,10	8,06	30,27
158	0,05	5,88	6,14	0,18	12,74	7,33	33,27
158	0,57	7,24	7,26	0,18	15,34	8,79	29,70
158	0,33	3,94	6,79	0,23	12,48	7,40	32,08
158	2,74	9,89	7,92	0,15	12,69	7,16	22,47
158	1,98	2,73	7,16	0,36	9,28	5,87	26,86
158	2,08	12,26	8,04	0,14	11,17	6,27	26,06
158	2,22	7,17	7,81	0,20	11,55	6,72	25,02
158	2,36	6,92	6,74	0,19	12,59	7,28	23,89
158	2,17	7,45	8,71	0,19	10,39	6,04	25,93
158	2,38	6,21	4,87	0,17	15,45	8,86	22,27
158	1,75	8,03	10,57	0,20	8,06	4,70	28,97
158	2,56	5,37	3,02	0,15	18,92	10,71	19,67
158	1,96	8,26	12,71	0,19	7,10	4,11	28,73
158	2,20	2,37	0,61	0,14	31,13	17,49	14,36
158	2,14	7,84	9,62	0,17	8,81	5,05	27,05
158	2,27	7,38	7,67	0,16	10,68	6,09	25,45

Tableau C-1 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ en présence d'O₂ sur Pd/Al₂O₃ à 160°C.

C.b Pd/LaCoO₃ réduit à 450°C

Pd / LaCoO ₃							
T °C	P H ₂	P NO 10 ⁻³ atm	P O ₂	$\frac{r_{N_2}}{r_{N_2O}}$	r _{NO}	r ₁	r ₂
					10 ⁻³ mol.h ⁻¹ .g ⁻¹		
155	9,12	9,17	9,49	3,55	3,37	3,61	0,60
155	9,30	9,44	4,36	2,85	2,27	2,87	0,89
155	8,65	9,10	14,21	3,55	3,67	5,51	2,22
155	8,80	8,94	11,67	3,35	4,32	4,89	1,06
155	8,11	8,84	19,14	3,55	4,75	7,70	3,48
150	9,29	9,69	9,41	5,25	1,27	2,92	1,75
150	7,44	9,53	9,42	5,25	1,93	2,27	0,49
150	11,29	9,28	9,35	4,56	2,93	2,91	0,24
150	5,46	9,56	9,42	4,88	1,81	2,19	0,53
150	13,24	9,17	9,21	3,76	3,40	3,10	0,06
150	3,66	9,21	9,20	5,25	3,22	1,40	0,00
150	15,23	9,17	9,29	3,55	3,40	3,13	0,10
150	9,20	9,27	9,26	3,55	2,99	3,26	0,59
150	9,41	7,49	9,58	3,35	2,07	2,41	0,58
150	8,81	10,87	8,89	3,76	4,60	4,87	0,76
150	8,63	12,83	8,60	5,25	4,77	5,60	1,22
150	9,66	6,45	9,44	4,00	2,24	1,39	0,00
150	8,53	14,89	8,09	4,00	4,55	6,01	1,92

Tableau C-2 : Influence des pressions partielles sur les performances catalytiques de la réaction NO+H₂ sur Pd/LaCoO₃ à 150°C.

Annexe D: Présentation de Comsol

D.a Vue d'ensemble de Comsol.....	- 21 -
D.b Vue d'ensemble du Module de Génie Chimique	- 21 -
D.c Désorption de NO.....	- 21 -
D.c.1 Description du modèle.....	- 21 -
D.c.2 Géométrie	- 22 -
D.c.3 Paramètres de Maillage	- 23 -
D.c.4 Constantes.....	- 24 -
D.c.5 Expressions Scalaires	- 25 -
D.c.6 Frontières	- 25 -
D.c.7 Sous-Domains.....	- 25 -
D.c.8 Réglages du Solveur	- 26 -

D.a Vue d'ensemble de Comsol

« COMSOL Multiphysics » est un outil pour la simulation de n'importe quel processus physique descriptible par des équations différentielles partielles (PDE). Il comporte des solveurs de dernière génération qui peuvent résoudre des problèmes complexes rapidement et exactement, alors que sa structure intuitive est conçue pour fournir facilité d'utilisation et flexibilité.

La plupart des phénomènes peuvent être modélisés par les schémas de modélisations prédéfinis. La modification de ces derniers aux applications spécifiques est possible par la possibilité de modéliser à partir des équations de base.

D.b Vue d'ensemble du Module de Génie Chimique

Basé sur les travaux portant sur les phénomènes classiques de transport de Bird, Stewart, et Lightfoot, le module de génie chimique est un outil pour modéliser les processus connexes. Il est spécifiquement conçu pour coupler facilement les phénomènes de transport (dynamique des fluides, computational fluid Dynamic (CFD), ou les phénomènes de diffusion de matière et d'énergie) aux cinétiques de réaction chimique.

Ce module est optimisé pour modéliser des réacteurs, des unités de filtration et de séparation, des échangeurs de chaleur, et tout autre équipement commun dans l'industrie chimique. D'autres interfaces utilisent des systèmes électrochimiques (tels que les « fuel cells ») et les applications où les champs électriques influencent le transport, telles que l'électrophorèse et l'écoulement électrocinétique.

Ce dernier dispositif tient compte de l'insertion d'expressions arbitraires, de fonctions, ou de données externes pour les propriétés des matériaux et les termes sources dans les équations de transport.

D.c Désorption de NO

Pour ces différents calculs, la station de travail utilisée repose sur un processeur Pentium 4 630 cadencé à 3 GHz et muni de 1 Go de ram.

D.c.1 Description du modèle

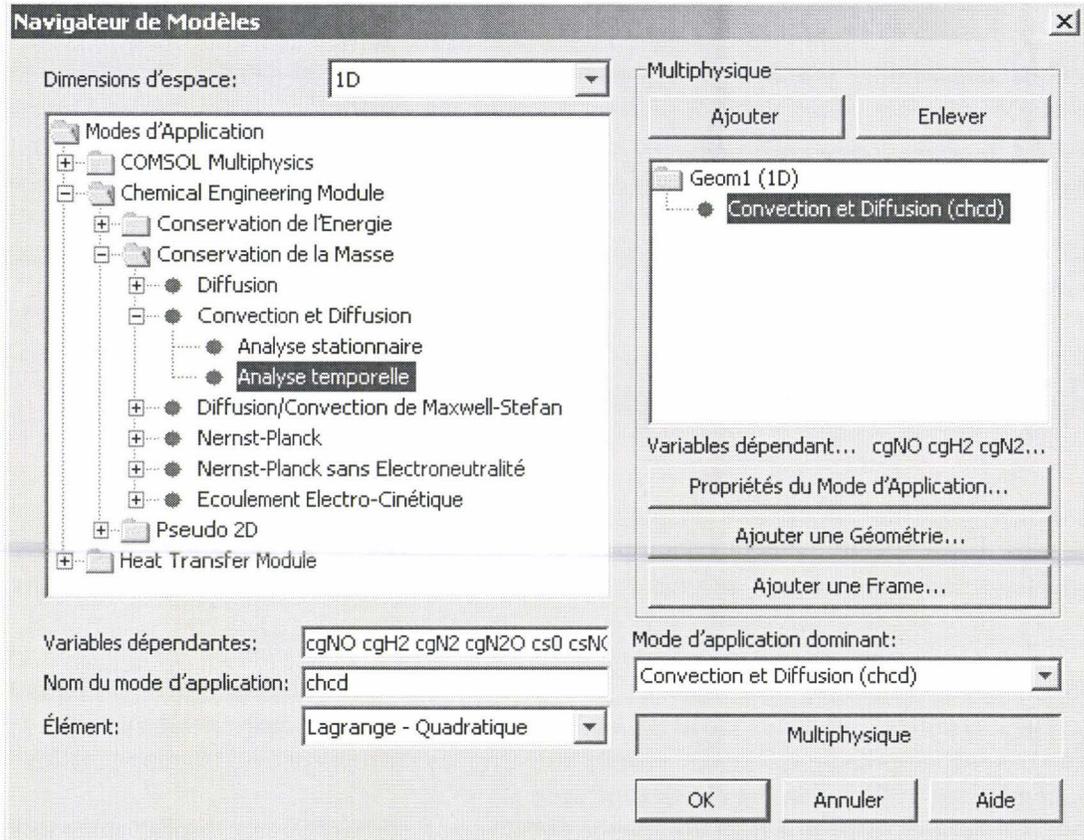
Etude de l'adsorption/désorption de NO selon les réactions suivantes :



Description des variables et du mode de physique choisi

- Géométrie 1D
- Convection et diffusion en analyse temporelle
- cgNO, cgH2, cgN2, cgN2O et cgH2O, concentration des espèces en phase gaz
- cslibre, csNO, csH, csN, csO, csOH, taux de recouvrement des espèces adsorbées

Ces données sont renseignées dès la création du modèle :

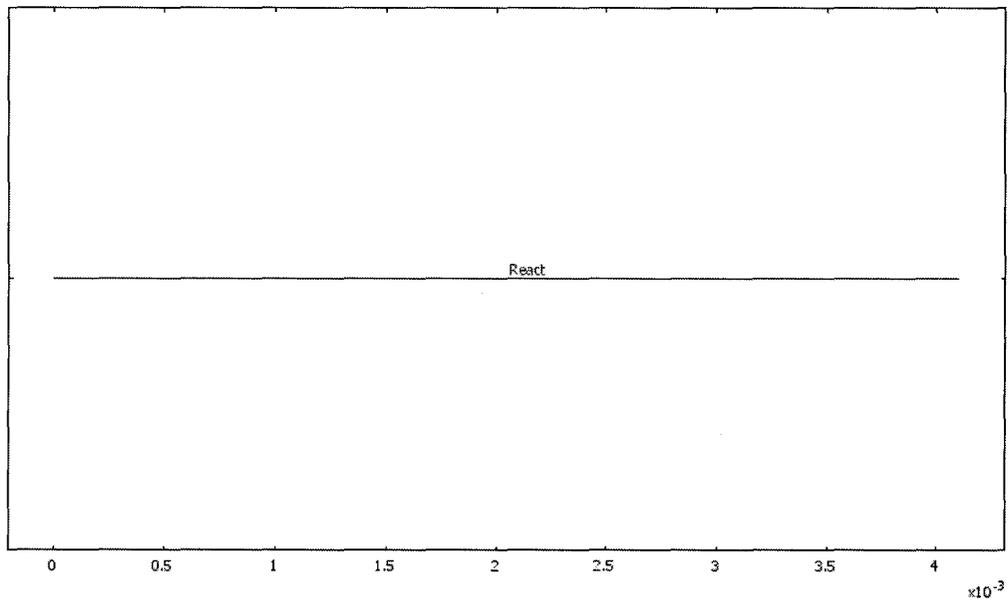


Par la suite, on définit la géométrie de notre modèle.

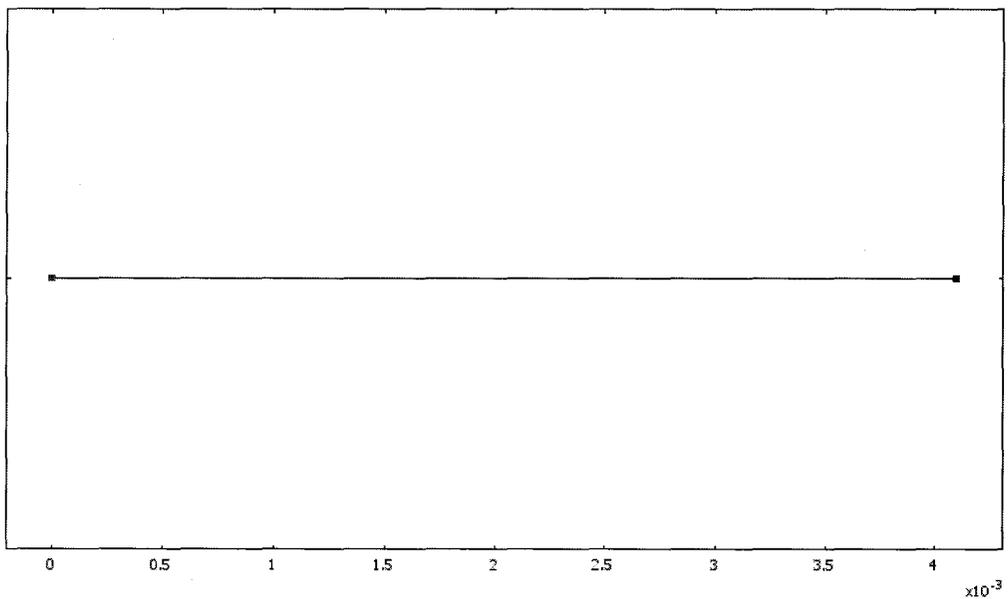
D.c.2 Géométrie

Seule une géométrie est utilisée pour notre modèle, le réacteur.

Cette géométrie subit un maillage, qui définira les points de calcul.



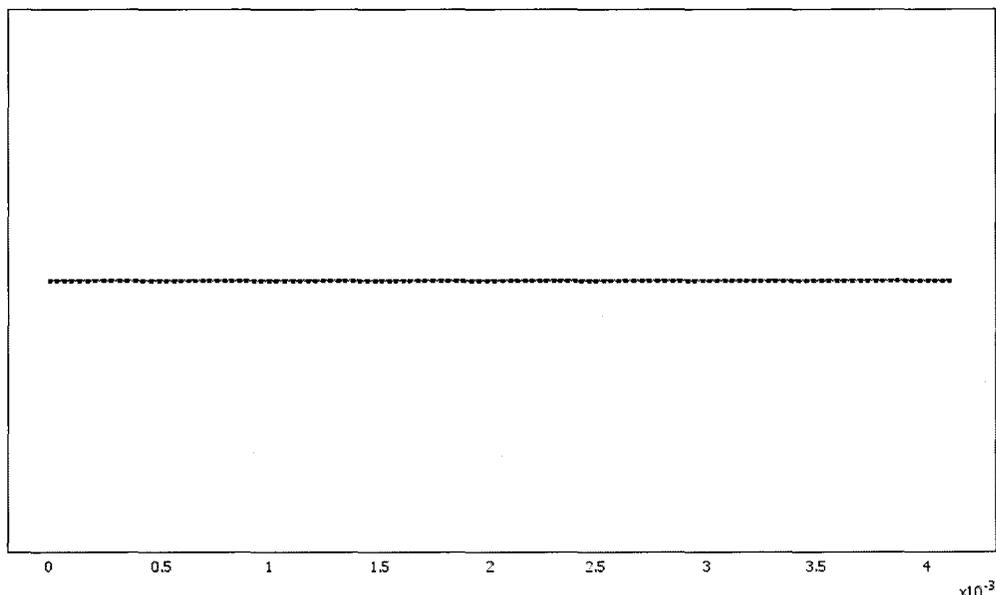
A partir de cette géométrie, on définit les frontières physiques :



Les donnée du maillage sont les suivantes :

D.c.3 Paramètres de Maillage

Nombre de degrés de liberté	2651
Nombre d'éléments	120



On peut alors s'intéresser aux données relatives aux équations.

D.c.4 Constantes

Nom	Expression	Valeur	Description
R	8.3144	8.3144	Constante des gaz parfaits
epsilon	.45	0.45	fraction de vide m3(gaz)/m3(solide)
rhos	3500	3500	masse volumique kg/m3
F	10	10	débit l/h
Deff	1e-4	1e-4	coefficient de diffusion m2/s
T0	293	293	température ambiante K
T	343	343	température de réaction K
L	4.1e-3	0.0041	longueur du réacteur m
P0	1e5	1e5	Pression atmosphérique Pa
P01	1000	1000	pression initiale en NO Pa
P02	1000	1000	pression initiale en H2 Pa
phi	3.97e-3	0.00397	diamètre interne réacteur m
A	1.238e-5	1.238e-5	section du réacteur m2
Ns	0.08	0.08	nb de mole de site/kg de cata
k1	10	10	Pa-1.s-1
A11	1e13	10e12	s-1
E11	134e3	1.34e5	kJ.mol-1
A3	1e13	10e12	s-1
E3	38e3	38000	kJ.mol-1

Ces valeurs sont ensuite utilisées dans les expressions.

D.c.5 Expressions Scalaires

Nom	Expression
dn	$P0 \cdot F / (R \cdot T0 \cdot 3.6e6)$
v	$dn \cdot R \cdot T / (P0 \cdot A)$
vi	$v / \text{epsilon}$
C01	$P01 / (R \cdot T)$
C02	$P02 / (R \cdot T)$
psi	$\text{rhos} \cdot (1 - \text{epsilon}) \cdot Ns / \text{epsilon}$
k11	$A11 \cdot \exp(-E11 / (R \cdot T))$
k3	$A3 \cdot \exp(-E3 / (R \cdot T))$
r1	$k1 \cdot R \cdot T \cdot \text{cgNO} \cdot \text{cslibre} - k11 \cdot \text{csNO}$
r3	$k3 \cdot \text{csNO} \cdot \text{cslibre}$
K1	$k1 / k11$
theta01	$K1 \cdot R \cdot T \cdot C01 / (1 + K1 \cdot R \cdot T \cdot C01)$

Par la suite, on définit les différents paramètres, aux frontières puis dans le sous domaine.

D.c.6 Frontières

En $x = 0$, seule la pression de NO suit une fonction décroissante :

$$\text{cgNO}_{x=0} = C01 \cdot (\exp(-2 \cdot t))$$

D.c.7 Sous-Domains

Données	D	u	R
cgNO	Deff m^2/s	vi m/s	$-r1 \cdot \text{psi}$ $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
cgH2	Deff	vi	0
cgN2	Deff	vi	0
cgN2O	Deff	vi	0
cgH2O	Deff	vi	0
cslibre	0	0	$-r1 - r3$ s^{-1}
csNO	0	0	$r1 - r3$ s^{-1}
csH	0	0	0
csN	0	0	$r3$ s^{-1}
csOH	0	0	0
csO	0	0	$r3$ s^{-1}

Condition initiale de sous-domaine	unité	
cgNO	mol/m ³	C01
cgH2	mol/m ³	0
cgN2	mol/m ³	0
cgN2O	mol/m ³	0
cgH2O	mol/m ³	0
cslibre		1-theta01
csNO		theta01
csH		0
csN		0
csOH		0
csO		0

Avant de lancer la modélisation, il faut définir les options de la résolution des équations.

D.c.8 Réglages du Solveur

Type d'analyse	Transient
Solveur	Direct (UMFPACK)
Forme de Résolution	Automatique
Symétrique	Off
Adaption	Off

Information sur UMFPACK: Solveur de systèmes linéaires.

Paramètre	Valeur
Temps	0:0.1:30
Tolérance relative	0.001
Tolérance absolue	0.00010
Temps de stockage en sortie	Temps spécifiés
Pas de temps pris par le solveur	Strict
Ajustement manuel de la taille des pas de temps	Off
Pas de temps initial	0.0010
Pas de temps maximum	1.0
Ordre BDF maximum	5
Matrice de masse singulière	Peut-être
Initialisation cohérente des systèmes algébro-différentiels	Euler Retardé
Stratégie pour l'estimation	Inclure DOF algébriques
Autoriser les nombres complexes	Off

Une fois la séquence de calcul terminée, les différentes données sont accessibles et les graphes peuvent être tracés.