



HAL
open science

Valorisation du biogaz de fermentation : combustion catalytique

Nicolas Dupont

► **To cite this version:**

Nicolas Dupont. Valorisation du biogaz de fermentation : combustion catalytique. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10081 . tel-00816867

HAL Id: tel-00816867

<https://theses.hal.science/tel-00816867v1>

Submitted on 23 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale de Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue publiquement le

4 juin 2010

par

M. DUPONT Nicolas

**VALORISATION DU BIOGAZ DE FERMENTATION :
COMBUSTION CATALYTIQUE**

Directeur de thèse : M. Abdelhakim KADDOURI

JURY :	Mme Mélaz Tayakout-Fayolle,	Président
	M. Antoine Aboukaïs Antoine,	Rapporteur
	M. Jose Luis Valverde Palomino,	Rapporteur
	M. Patrick Gélin,	Examineur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

Introduction générale

1. L'augmentation de la consommation d'énergie.

Jusqu'à la fin du XVIIIème siècle l'expansion de l'homme s'est faite en utilisant l'énergie des animaux, du vent, de l'eau et du bois. Ce développement n'était cependant pas durable car il entraînait la déforestation qui fut évitée en Europe grâce à la découverte de la houille. L'apparition des machines avec l'ère industrielle a relancé la croissance démographique et la demande en énergie. La deuxième moitié du XXème siècle a vu le pétrole s'installer comme énergie reine, suivi du gaz naturel. Parallèlement l'énergie nucléaire et les énergies renouvelables se sont développées. Cependant, à l'aube du troisième millénaire, la majorité de l'énergie primaire est issue de stocks d'énergie non renouvelable qui sont responsables d'émissions importantes de dioxyde de carbone (figure 1) [1]. Seul 14 % des énergies primaires sont renouvelables. Parmi ces énergies renouvelables, 11% sont issus du bois et des déchets, le reste provient de l'hydraulique (2,3 %) et en quantité marginale de la géothermie (0,44 %), du solaire (0,04 %), de l'éolien (0,026 %) et des marées (0,004 %).

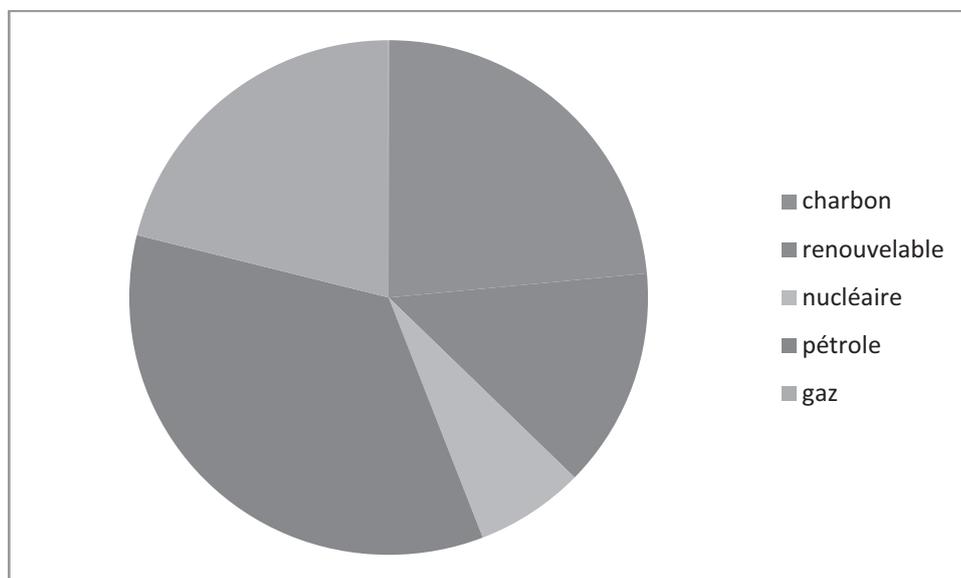


Figure 1 : énergies primaires dans le monde en 2000 [1].

En effet le taux de CO₂ en période glaciaire est de 180 ppm et de 280 ppm en période interglaciaire. Depuis le début de l'ère industrielle la concentration en CO₂ a augmenté pour atteindre 375 ppm. Il est clairement établi que l'activité humaine est responsable de cette augmentation. L'augmentation du taux de CO₂ dans l'air entraîne

une augmentation de l'absorption du rayonnement infrarouge émis par le soleil et par conséquent une augmentation de la température, qui entraîne un dérèglement climatique.

Une autre raison importante de se tourner vers le développement d'énergie durable est le problème des réserves d'énergies. En effet bien que les réserves de pétrole étaient estimées dans les années 70 à une trentaine d'années, et qu'aujourd'hui, ces réserves sont toujours estimées à trente ans (malgré les trente années de consommation), elles n'en sont pas pour autant inépuisables. Depuis 1980 la production annuelle de pétrole est le double des découvertes. Suivant les sources plus ou moins pessimistes le pic de production de pétrole devrait avoir lieu entre 2010 et 2030. Ce pic de production devrait entraîner une hausse inévitable du prix du baril. Les sources d'énergies renouvelables deviendront alors plus compétitives en terme de coût.

2. Les nouvelles énergies

De nombreuses sources d'énergies renouvelables sont envisageables. Par exemple, recouvrir seulement une petite partie du Sahara (moins de 1%) de panneaux solaire pourrait permettre de produire plus d'électricité que la planète n'en consomme à l'aide d'une énergie gratuite et en utilisant une terre impropre à un autre usage. Malheureusement outre le coût important lié à la réalisation d'une telle installation, le projet reste infaisable car il reste des problèmes liés au transport de l'électricité qui sont insurmontables dans l'état des connaissances actuelles.

L'énergie hydraulique présente également un potentiel important particulièrement en Afrique. L'investissement financier reste cependant énorme et l'impact écologique de ces réalisations n'est également pas à négliger (modification du paysage, inondation de grande superficie de terre, évacuation forcée de population entière...).

L'éolien se présente également comme un nouvel acteur de l'énergie. Les progrès de cette technologie ont permis d'abaisser son coût et de la rendre compétitive dans les sites favorables à son usage. La production d'électricité éolienne reste cependant faible, elle était de 0,5% de l'électricité mondial en 2005 et cette proportion devrait atteindre 3,4% en 2030.

Le biogaz est également l'un des nouveaux acteurs de l'énergie. Durant les années 80 quelques 6 million de digesteurs furent installés à travers la Chine (dans les milieux ruraux) [2]. Ils permirent de fournir de l'énergie (principalement pour la cuisson des aliments), mais aussi de protéger l'environnement tout en améliorant l'hygiène. Il est

possible de fabriquer de petits digesteurs qui ne nécessitent pas de compétence particulière pour être entretenus. Ils permettent de fournir l'énergie nécessaire à la cuisson des aliments.

Selon une étude de l'ADEME le biogaz représente dans le monde un gisement comparable à la consommation annuelle de gaz naturel soit 1 800 Mtep/an [3]. Cette énergie étant trop dispersée pour être facilement récupérable on évalue le potentiel valorisable à une fourchette de 100 à 300 Mtep/an. La quantité valorisée aujourd'hui est de 0,5% du potentiel valorisable.

Tableau 1 : ressource mondiale de biogaz[3]

Ressource mondiale en biogaz	Biogaz produit (Mtep/an)	Biogaz valorisable (Mtep/an)
Déchets solides urbains et industriels	750	60 à 100
Eaux usées urbaines et industrielles	50	40 à 50
Sous-produits agricoles	1000	40 à 150
TOTAL	1800	140 à 300
Biogaz/consommation mondiale de gaz naturel	100%	8% à 17%

3. L'énergie en France, la part du biogaz

Après la seconde guerre mondiale, les deux tiers de l'énergie française étaient issues du charbon. Dans les années 50, les grands barrages ont été construits. Cependant la croissance des trente glorieuses à été rendue possible grâce à l'importation à bas prix du pétrole du moyen orient. A l'aube du premier choc pétrolier, deux tiers de l'énergie française est issue du pétrole. En réaction le gouvernement français accélère le développement du nucléaire pour rendre la France plus indépendante du pétrole. En 2005, 90% de l'électricité française est issue de l'énergie nucléaire et hydraulique.

La France réalise actuellement des efforts pour augmenter la part des énergies renouvelables. Les productions d'énergies thermique et électrique en France de 2006 à 2008 sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Productions électrique (en GWh) et thermique d'origine renouvelable (en ktep) [4]

	2006		2007		2008	
	électrique	thermique	électrique	thermique	électrique	thermique
Hydraulique	57807		59792		65518	
Eolien	2 229		4 116		5 774	
Solaire	25	32	35	38	62	48
Géothermie	29	114	95	109	78	114
Pompes à chaleur		286		348		460
Déchets urbains solides	1 595	310	1793	319	1 887	325
Bois énergie	1 250	7 795	1 330	7 621	1 357	8 025
Résidus de récoltes	366	168	415	168	385	166
Biogaz	527	55	625	56	691	57
Biocarburants		700		1164		2076
total	63828	6943	68202	9821	75753	11271

La part de l'électricité d'origine renouvelable dans la consommation d'électricité augmente de 12,9 % à 14,1 % en 2008. La part de l'hydraulique est prépondérante avec près de 87 % de la production électrique renouvelable. La part de l'éolien augmente rapidement et atteint 8 %, celle des déchets urbains reste stable à 2,5 % et celle du bois-énergie diminue légèrement à 1,8 %. Le poids du biogaz et du solaire photovoltaïque, bien qu'en forte progression, reste inférieur à 1 %.

L'exploitation du biogaz en France a débuté dans les fermes à la fin des années 70 avec le choc pétrolier. Cependant la baisse des coûts de l'énergie et la faible performance des installations ont provoqué leur abandon. Le biogaz s'est à nouveau développé en France à la fin des années 90. En 1997 l'ADEME et Gaz de France ont signé un partenariat visant à promouvoir le biogaz en France (le biogaz et sa valorisation guide méthodologique). En 2001 des arrêtés, fixant les conditions de rachat de l'électricité produite par la filière biogaz ont été signés, cependant le prix de rachat restait relativement bas et il a été revalorisé en juillet 2006 à 11 ct/kW pour lever l'obstacle économique qui ralentissait le développement du biogaz.

Le Tableau 3 présente les ressources de biogaz en France selon une étude de l'ADEME.

Tableau 3 ressource de biogaz en France[3]

Ressource française en biogaz	Biogaz actuellement valorisé en ktep/an	Biogaz valorisable ktep/an
Station d'épurations urbaines	65	150
Stations d'épuration industrielles	64	800
Décharges	19	300
Méthanisation des déchets solides ménagers	1,9	1000
Digesteurs agricoles	0,1	1000
TOTAL	150	3250
Biogaz/ consommation française de gaz naturel	0,5 %	11 %

Le biogaz est donc largement sous exploité en France alors que nous disposons d'un potentiel considérable. 11% de la consommation de gaz naturel annuel française pourrait être issue du biogaz. Les principaux producteurs de biogaz actuel sont les unités d'épuration de l'eau et les décharges. Mais d'autres acteurs sont susceptibles de produire des quantités importantes de biogaz. A commencer par les exploitations agricoles, les collectivités et les industries (particulièrement agroalimentaire).

4. Un peu d'histoire...

Il est connu depuis longtemps que la vase des marais génère des gaz combustibles. Van Lemond découvre en 1630 que la fermentation de matière organique dégage un gaz inflammable. Volta identifia le méthane comme le composant combustible au XVIIIème siècle.

L'usage du biogaz est très ancien, les Assyriens l'utilisaient pour chauffer les bains au Xème siècle. En Europe les premières applications de la méthanisation sont apparues au milieu du XIXème avec les premières stations d'épurations. Les eaux usées des villes sont collectées et évacuées dans les rivières. Cependant cette solution est insuffisante, la fermentation des déchets entraîne un dégagement d'hydrogène sulfuré qui contamine les rivières.

Des systèmes de décantation ont donc été installés de façon à récupérer les boues urbaines qui étaient ensuite valorisées sous formes de fertilisant. On s'aperçoit qu'il est possible de provoquer leur fermentation en les plaçant dans des cuves fermées étanches à l'air. La fermentation produit du biogaz qui sera dans un premier temps utilisé pour l'éclairage public. Les plus anciens digesteurs connus sont ceux d'Exeter en Angleterre (1895) et de la léproserie de Matunga en Inde (1897).

5. Pourquoi utiliser le biogaz

La construction d'une installation de production de biogaz est intéressante d'un point de vue écologique et économique.

D'un point de vue écologique, la méthanisation est un phénomène naturel qui rejette du méthane qui est 22 fois plus nocif pour l'effet de serre que le CO₂. De plus les énergies fossiles que nous utilisons massivement rejettent de grandes quantités de CO₂ et ne sont pas inépuisables. Dans ce contexte la production d'électricité et de chaleur à l'aide de biogaz s'avère intéressante pour la protection de l'environnement en économisant des énergies fossiles et en évitant des rejets de méthane dans l'atmosphère. De plus la méthanisation permet de diminuer la charge carbone des déchets et ainsi de diminuer le risque de pollution. La fermentation diminue également le pourcentage de matière sèche et donc les volumes à épandre.

Les installations de biogaz présentent également un intérêt économique. Les méthaniseurs permettent de valoriser à un coût avantageux les déchets agricoles, de l'industrie, ménagers...

De plus le digestat, que l'on récupère en sortie du fermenteur est également valorisable. C'est un produit humide qui peut être liquide, pâteux ou solide. Il peut faire l'objet d'un traitement de conditionnement est généralement valorisé sous forme d'engrais.

6. Les sources

Les substrats permettant de réaliser une digestion anaérobie sont principalement, les effluents d'élevage, les eaux usées urbaines, la fraction organique des ordures ménagères et les déchets agro alimentaire.

Introduction générale

Les décharges :

La production d'ordures par habitant a doublé en France depuis 1960. Un français produit plus de 1 kg de d'ordure par jour. Les deux tiers de ces ordures sont biodégradables (composé de papiers, cartons et matières putrescibles) et donc susceptible d'être valorisées en biogaz.

Les effluents d'élevage :

L'élevage de porc, de bovins et de volailles produit plus 300 millions de tonnes de déchets par an en France. Le traitement de ces déchets est donc essentiel pour éviter la pollution et les nuisances créées par ces concentrations très importantes d'animaux. De plus les déchets d'animaux contiennent de nombreux micro organismes pathogènes pour l'homme et les animaux. La digestion anaérobie permet de les détruire et évite ainsi les risques provoqués par les méthodes d'épandage classique de lisiers non traités. De plus le fertilisant obtenu par la digestion anaérobie possède les même propriétés agronomiques et présente l'avantage de libérer l'azote plus rapidement que celui obtenu par les méthodes classiques. La production de biogaz peut également devenir une source de revenu pour les élevages.

Les boues des stations d'épuration :

Le principal but de la méthanisation des eaux usées est de réduire les nuisances olfactives et de réduire les volumes de déchets. De plus la méthanisation permet à la station d'être plus ou moins autonome en énergie.

Les effluents des industries agroalimentaires :

La méthanisation permet d'éviter le rejet de matières organiques trop riches, et peut s'accompagner d'une valorisation énergétique.

Le fond des lacs et marais :

le biogaz y est produit naturellement par les sédiments organiques qui s'y accumulent. L'utilisation du biogaz du lac Kivu a été entreprise il y a plus de 40 ans et est maintenant développée à grande échelle.

7. Les fermenteurs

Ceux sont les installations où ont lieu la méthanisation. Il est généralement constitué d'une cuve fermée, étanche à l'air et de préférence isolée thermiquement de l'extérieur dans laquelle les microorganismes se côtoient pour dégrader chimiquement et biologiquement les effluents organiques et produire du biogaz. Le choix du digesteur varie en fonction du type de déchets à traiter et de l'application visée.

Les digesteurs à culture fixée sont particulièrement appropriés pour les effluents liquides. Ils permettent aux bactéries de se fixer sur un support mobile (lit fluidisé) ou statique et donc d'augmenter leur population.

Les digesteurs infiniment mélangés homogénéise le substrat à l'aide d'un brassage mécanique ou au gaz (on réinjecte du biogaz dans le fond de la cuve). Ils permettent de traiter des substrats contenant plus de matière sèche que les digesteurs à culture fixée.

Les réacteurs à écoulement piston sont des digesteurs cylindriques horizontaux. Le substrat est introduit d'un côté et se déplace lentement vers la sortie tout en se décomposant. Ces digesteurs permettent un fonctionnement avec plus de matière sèche que les réacteurs infiniment mélangés.

8. La méthanisation

La méthanisation est le processus naturel biologique de dégradation de la matière organique en milieu anaérobie. Elle conduit à la formation d'un gaz riche en méthane : le biogaz.

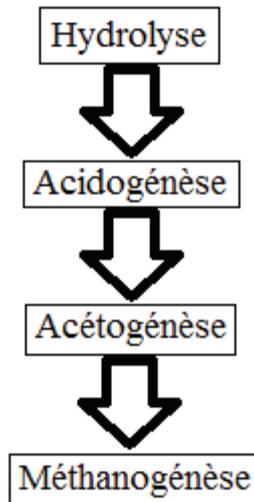


Figure 2 : Les quatre étapes de la méthanisation [5].

La matière organique est constituée principalement de protéines, d'hydrate de carbones et de lipides. Cette source complexe est dans un premier temps hydrolysée en molécule simple (acides aminés, sucres et acides gras). Ces produits intermédiaires sont ensuite transformés en acide organiques, comme par exemple l'acide propionique, l'acide butyrique... Des alcools, de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et de l'eau sont également formés. C'est l'étape de l'acidogénèse.

L'étape d'acétogénèse permet la transformation des composés formés précédemment en précurseur du méthane, l'acide acétique, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. La méthanogénèse est ensuite assurée par deux voies.

- A partir d'hydrogène et de CO_2 à l'aide des bactéries hydrogénotrophes.
- Et à partir d'acétate avec les bactéries acétotrophes.

On considère que 70% de la production de méthane provient des acétates. Les deux premières étapes de la fermentation sont faites par des bactéries anaérobies et aérobies. La méthanogénèse est en revanche strictement anaérobie.

Introduction générale

La température agit sur la vitesse de décomposition de la matière : plus elle est élevée dans le digesteur, plus le processus biologique de méthanisation se déroule rapidement. On distingue trois niveaux de température : la psychrophile, la mésophile et la thermophile.

Les anciennes techniques faisaient appel à la fermentation psychrophile, en dessous de 25°C. Ces installations non chauffées ne sont plus utilisées car elles nécessitent des temps de rétention très long.

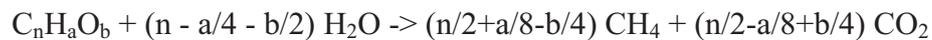
Entre 25 et 45°C on parle de fermentation mésophile. Elle permet des temps de séjour de l'ordre de 40 jours.

Entre 45 et 55°C on parle de fermentation thermophile. Elle permet une décomposition rapide du substrat et un fort rendement en gaz.

9. Composition du biogaz

Le biogaz contient principalement du méthane et du gaz carbonique. La proportion de ces deux gaz dépend de la nature du substrat, et plus précisément de la proportion Carbone - Hydrogène - Oxygène - Azote (CHON). Un substrat riche en C et H produit une forte proportion de méthane, jusqu'à 90 %. Un substrat moyennement riche, comme la cellulose, produit un biogaz contenant typiquement 55 % de méthane et 45 % de gaz carbonique. La teneur en biogaz du méthane varie entre 25 et 70%.

La production de biogaz est donnée à partir de l'équation classique de BUSWELL:



Ainsi, pour les glucides (formule générique CH_2O), l'équation donne :



En revanche, pour un corps gras :



Le biogaz ne contient pas que du méthane et du gaz carbonique en proportion variable. Des composés soufrés (H_2S , mercaptans) et des composés azoté (ammoniac, azote) sont généralement présents dans le biogaz en faible quantité (<1000 ppm). De l'hydrogène, des produits intermédiaires de fermentation (alcools, acides, esters...), des siloxanes et des organochlorés sont également présents dans le biogaz à l'état de traces.

La composition du biogaz peut donc beaucoup varier en fonction de la composition du substrat de départ, du type de fermenteurs et de la durée de fermentation. Le tableau 4 illustre la composition d'un biogaz de décharge au cours d'une année. Il regroupe les compositions des principaux constituants d'un biogaz de décharge de janvier à octobre 2001. La teneur en méthane varie entre 23 et 33%.

Tableau 4 : principaux constituants d'un biogaz de décharge au cours d'une année [6]

	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
Janvier 2001	30	22	9,6	37	8
Mars 2001	23	17	11	48	5
Juillet 2001	28	21	9.8	40	90
Aout 2001	33	23	7	36	15
Octobre 2001	30	20	10	38	8

Le tableau 5 indique la composition de différents biogaz en fonction de leur origine. On remarque que la source influence beaucoup la qualité du biogaz avec une concentration en méthane variable entre 30 et 75%

Tableau 5 : composition du biogaz selon les origines.

	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ S (mg/m ³)
Décharge d'ordures ménagères (80% OM) production naturelle sans aspiration	50-58	25-34	2-18	0-1	4	20-50
Décharge d'ordures ménagères (80% OM) production forcée avec aspiration	30-55	22-33	6-26	2-8	4	5-20
Décharge d'ordures ménagères et industrielles (50% -50%) production forcée avec aspiration	25-45	14-29	17-49	5-8	4	100-900
Ordures ménagères triées en digesteurs	50-60	38-34	0-5	0-1	6	100-900
Boues de stations d'épuration	60-75	19-33	0-1	<0,5	6	1000-4000
Lisier de bovins ou d'ovins en fermenteurs	60-75	19-33	0-1	<0,5	6	3000-10000
Distillerie	68	26	-	-	8	400

10. Propriétés du biogaz

Pouvoir calorifique du biogaz.

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de ce combustible. Le biogaz est un combustible dont la valeur énergétique se mesure en PCI (pouvoir calorifique inférieur lorsque l'eau produite par cette combustion reste à l'état vapeur) comme le gaz naturel.

Le PCI du biogaz est proportionnel à sa teneur en méthane, par exemple pour un biogaz à 70% de méthane à 15°C et à pression atmosphérique normale, le PCI est égal à $9,42 \times 0,7 = 6,59 \text{ kWh/m}^3$ [7, 8]

A titre indicatif 1 m³ de méthane est équivalent à 1 litre d'essence en matière énergétique. Le méthane émet moins de CO₂ que l'essence ou le pétrole car il possède le rapport H/C le plus élevé.

Température adiabatique de la flamme de combustion du biogaz.

La température adiabatique de la flamme lors de la combustion du biogaz est proportionnelle à sa capacité calorifique (PCI), elle-même proportionnelle au pourcentage de méthane dans le biogaz.

Un biogaz de bonne qualité à une capacité calorifique importante due à la présence d'un pourcentage élevé en méthane. La température de flamme de combustion du biogaz peut varier entre 800 et 1100°C selon la concentration en méthane dans le biogaz. Un biogaz contenant 50% de méthane a une température de flamme de 870°C [8].

11. Les modes de valorisation du biogaz

Le biogaz peut être valorisé sous trois formes : l'énergie thermique, l'énergie électrique ou biocarburant. Il peut également être injecté dans le réseau de gaz naturel.

La valorisation thermique : La combustion constitue le moyen le mieux adapté pour valoriser le biogaz. La chaleur de combustion du biogaz peut servir à la production d'eau chaude, de vapeur ou être utilisée pour chauffer des fours. C'est un procédé simple, qui ne nécessite pas de gros investissements et qui par conséquent est vite rentabilisé. Cependant le consommateur utilisant le biogaz doit être placé à proximité de la source. Les stations d'épuration utilisent fréquemment une fraction du biogaz produit pour entretenir la température des fermenteurs.

La valorisation électrique avec ou sans cogénération : le biogaz peut permettre d'alimenter un moteur ou une turbine à gaz qui produit de l'électricité. Elle peut ensuite être réinjectée dans le réseau électrique. La cogénération produit de l'électricité et de la chaleur qui peut être utilisée pour chauffer les fermenteurs ou pour un autre usage.

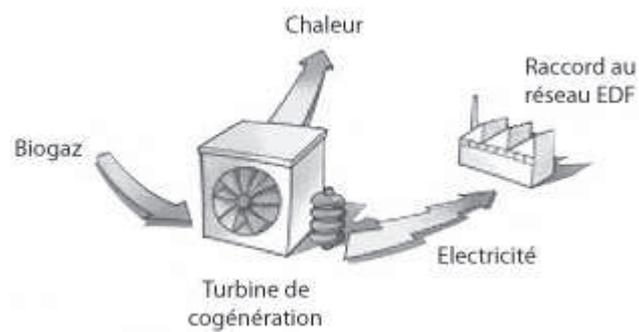


Figure 4 : valorisation du biogaz par cogénération.

La valorisation par injection dans le réseau : Il peut aussi être injecté sur le réseau de gaz naturel. C'est la solution qui offre le meilleur rendement énergétique, si le réseau est assez proche du point de production. Le gaz injecté doit être odorisé et subir un certain nombre de prétraitements pour éliminer le CO_2 , H_2S , O_2 , H_2O et les composés halogénés.

Le biogaz carburant : le biogaz peut également être utilisé comme carburant. Son usage est pour l'instant limité à des flottes de véhicules captives comme les bus de ville ou les camions d'ordures ménagères.

12. Objectif de l'étude

L'objectif du présent travail est la mise au point de deux classes de catalyseurs, les oxydes de cuivre supportés ou incorporés dans une structure définie et les métaux nobles supportés sur alumine utilisés dans deux réactions différentes : la réaction d'oxydation à basse température de l'ammoniac en azote et la combustion du biogaz pour la production d'énergie.

Le biogaz, énergie renouvelable, est constitué majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone. Il contient entre autres, des traces d'ammoniac ($\text{NH}_3 < 1000$ ppm) qu'il convient d'éliminer avant d'envisager son utilisation comme vecteur d'énergie.

L'étude se décompose en 6 parties principales :

La première partie du travail consiste à synthétiser, dans une première étape, des catalyseurs à base de cuivre selon différentes méthodes de préparation (imprégnation, co-précipitation, traitement hydrothermal, procédé sol-gel) qui seront utilisés en oxydation de l'ammoniac.

Dans une seconde étape la synthèse des catalyseurs mono- et bimétalliques à base de métaux nobles déposés sur un support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentant une bonne thermostabilité est réalisée. Ces derniers sont utilisés en combustion du méthane.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation physico-chimique de l'ensemble des catalyseurs préparés dans cette étude.

La troisième partie consiste à étudier les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de cuivre dans un domaine de température 100-400°C. Cette étude a comme but d'étudier l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac.

La quatrième partie est consacrée à l'étude de la thiorésistance des catalyseurs à base de cuivre. L'influence de la présence de H_2S (35 ppm) dans le mélange réactionnel sur l'activité est examinée. La nature des espèces soufrées à la surface des catalyseurs ainsi que leur stabilité sont étudiées.

La cinquième partie concerne l'étude de l'activité catalytique des catalyseurs mono- ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) et bi-métalliques ($\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) dopés ou non avec le bore dans un domaine de température 100-850°C. Cette étude a comme but d'étudier les effets

Introduction générale

de l'interaction Pd-Pt et/ou de la promotion par le bore sur l'activité catalytique en combustion du méthane.

Des catalyseurs à base d'oxydes mixtes ont également été testés pour comparaison.

La dernière partie est dédiée à l'étude de la résistance des catalyseurs à base de métaux nobles à l'empoisonnement par les composés soufrés. L'effet de la présence de H₂S (100 ppm) dans le mélange réactionnel sur l'activité est étudié.

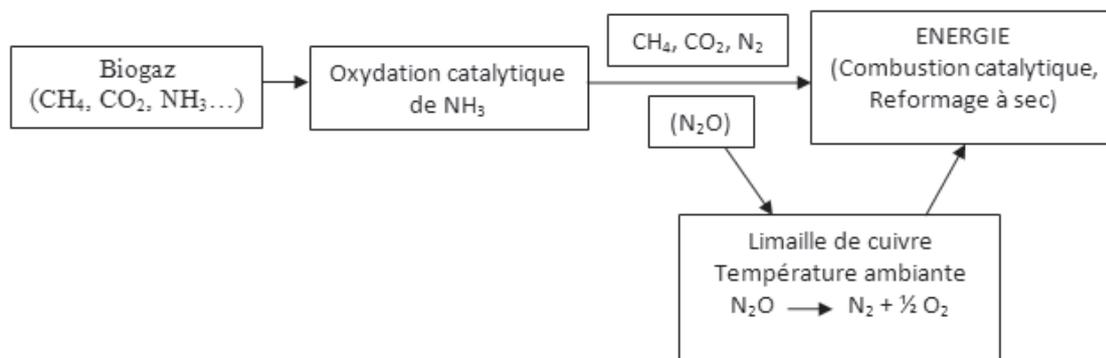


Figure 5 : schéma simplifié

Références bibliographiques

1. Barré, B., *atlas des énergies (ADEME)*. 2007.
2. Li Kangmin, M.-W.H. *Energie renouvelable: le biogaz en Chine*. [cited; Available from: <http://www.i-sis.org.uk/pdf/BiogazChinaFR.pdf>.]
3. *Ressources énergétiques*. [cited; Available from: http://www.biogaz-energie-renouvelable.info/biogaz_ressources.html.]
4. *La production d'énergie d'origine renouvelable en France en 2008*. CGDD, SOeS. Juin 2009.
5. B. de la Farge. *Le biogaz, procédés de fermentation méthanique*. MASSON. 1995.
6. N. Bentounes, A.M.J., S. Makhlouf, A. Jaffrin, *Landfill Biogas for heating Greenhouses and providing Carbon Dioxide Supplement for Plant Growth*. Biosystems engineering, 2003. **86** (1): p. 113-123.
7. M. Beaudet, D.L. *Les biogaz et les sites d'enfouissement*. 2003 [cited; Available from: <http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/2002-2003/MBeaudet.html>.]
8. *Biogaz : caractéristiques, incitations et ressources*. ENERGIE PLUS, 1998 (213).

Chapitre I : Préparation des catalyseurs et techniques expérimentales

Sommaire

I.1	Préparation des catalyseurs.....	20
I.1.1	Support utilisé.....	20
I.1.2	Précurseurs utilisés	21
I.1.3	Méthodes de préparation	22
I.1.3.a	Imprégnation en milieu aqueux.....	22
I.1.3.b	Imprégnations successives (IS).....	23
I.1.3.c	Co-précipitation.....	23
I.1.3.d	Le procédé sol-gel	23
I.1.3.e	Le traitement hydrothermal (HY)	24
I.1.3.f	Lavage des catalyseurs à base de cuivre avec une solution de carbonate d'ammonium	25
I.1.4	Activation des catalyseurs	25
I.2	Techniques de caractérisations physico-chimiques.....	27
I.2.1	Analyse thermo-gravimétrique (ATG)	27
I.2.2	Analyse chimique	27
I.2.3	Mesure de l'aire spécifique	27
I.2.4	Analyse par réaction en température programmée.....	28
I.2.5	Diffraction des Rayons X	28
I.2.6	Spectroscopie UV-visible	30
I.2.7	Spectroscopie photoélectronique SPX	30
I.2.8	Fraction métallique exposée (F.M.E.)	31
I.2.8.a	Chimisorption d'hydrogène à 25 °C	32
I.2.8.b	Titrage O ₂ /H ₂ à 25 °C.....	32
I.2.9	Calorimétrie, mesure d'acidité par adsorption de NH ₃	33

I.3	Tests catalytiques.....	35
I.3.1	Oxydation de l'ammoniac	35
I.3.1.a	Thermodynamique de la réaction d'oxydation sélective de l'ammoniac	35
I.3.1.b	Conditions opératoires et appareillage	35
I.3.1.c	Protocole opératoire	38
I.3.2	Combustion du méthane	38
I.3.2.a	Thermodynamique de la réaction de combustion du méthane.....	38
I.3.2.b	Conditions opératoires et appareillage	38
I.3.2.c	Protocole opératoire	41

I.1 Préparation des catalyseurs

Deux familles de catalyseurs ont été préparées :

- des oxydes mixtes à base de cuivre.
- des métaux nobles supportés sur Al_2O_3 .

Les catalyseurs de type $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ et $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ ont été préparés par différentes méthodes. Un catalyseur de type chromite de cuivre commercial a également été étudié à titre de comparaison. Une promotion par l'argent a été réalisée par imprégnation des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$. Un dopage par l'argent et / ou le manganèse a été réalisé sur les catalyseurs CuCr_2O_4 . Cette première famille de catalyseurs sera utilisée en oxydation partielle de l'ammoniac en azote.

La seconde série de catalyseurs à base de métaux nobles 2% $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (avec $\text{M} = \text{Pd}$ et / ou Pt) dopés ou non par du bore a également été préparé en vue d'une utilisation en combustion du méthane à haute température pour produire de l'énergie.

I.1.1 Support utilisé

Le support utilisé pour la préparation des catalyseurs à base de cuivre et de métaux nobles est une alumine γ commerciale (SPH 569 Rhodia). Ce support est fréquemment utilisé en catalyse car il possède une aire spécifique importante, une bonne stabilité thermique et un faible coût. Les catalyseurs préparés par imprégnation de cette alumine commerciale sont : $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $x\% \text{ B-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,2 \leq x \leq 1$) et $\text{B-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Les caractéristiques du support Al_2O_3 sont :

Aire spécifique : $136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Phases présentes : 99,8 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et 0,2 % de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Volume poreux : $2,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Perte en poids à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: 4 %

Impuretés (teneurs moyennes): $\text{-Na}_2\text{O}$: 635 ppm

-CaO : 530 ppm

- MgO : 100 ppm
- SiO₂ : 140 ppm
- Fe₂O₃ : 260 ppm
- SO₄²⁻ : 35 ppm

L'aire spécifique de l'alumine broyée a été vérifiée au laboratoire. Une aire de 126 m².g⁻¹ a été obtenue.

I.1.2 Précurseurs utilisés

Les différents catalyseurs étudiés ont été préparés soit par imprégnation de l'alumine SPH 569, soit par les méthodes de coprécipitation en milieu basique (carbonate et hydroxyde), soit par le procédé sol gel. Les précurseurs métalliques utilisés sont tous de sels de nitrates, excepté pour la méthode sol-gel où un précurseur organique d'aluminium a été utilisé (aluminium tri-sec-butoxyde). Le tableau suivant regroupe les différents produits de départ utilisés et les méthodes de préparations employées dans cette étude.

Tableau 1 : produits utilisés pour les différentes méthodes de préparation

Produits, sels	Fournisseur	Méthode de préparation
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Alfa Aesar	Imprégnation, coprécipitation
Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	Alfa Aesar	Coprécipitation
Pt(NO ₃) ₂	Heraeus	Imprégnation
Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	Aldrich	Imprégnation
AgNO ₃	Prolabo	Imprégnation
H ₃ BO ₃	Aldrich	Imprégnation
Al[(C ₂ H ₅ CH(CH ₃))O] ₃	Aldrich	Sol gel
Cuivre pulvérulent	Merck	Sol gel
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	Fluka AG	Sol gel
Ag(OOCCH ₃)	Alfa Products	Sol gel
Cu(OOCCH ₃).2H ₂ O	Sigma-Aldrich	Sol gel
C ₆ H ₉ MnO ₆ .2(H ₂ O)	Prolabo	Sol gel
Zn(OOCCH ₃)	Merck	Sol gel

1.1.3 Méthodes de préparation

Les catalyseurs de type CuO/Al₂O₃ (teneur en cuivre visée de 5%) et CuO-CuAl₂O₄ (teneur en cuivre visé de 35%) ont été préparés par plusieurs méthodes de préparations :

Par imprégnation de l'alumine (SPH 569 Rhodia) avec du nitrate de cuivre (imp) ou avec du propionate de cuivre (prop).

Par coprécipitation des sels de cuivre et d'aluminium en présence de carbonate d'ammonium (carb) ou de soude (hydro).

Par traitement hydrothermal des précurseurs carb (carb HY) et hydro (hydro HY).

Par le procédé sol gel (sol gel).

L'ajout du promoteur argent aux catalyseurs à base de CuO synthétisés par les méthodes citées plus haut a été réalisé par imprégnation successive en utilisant le nitrate d'argent.

Les catalyseurs chromites de cuivre dopés ou non par l'argent et / ou le manganèse ont été préparés par le procédé sol gel (CuO-CuCr₂O₄ « sol gel », Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel », Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » et Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »). Le catalyseur chromite cuivre commercial a été fourni par Aldrich et contient des traces de Ba.

Les catalyseurs à base de métaux nobles ont été préparés par imprégnation de l'alumine commerciale (SPH 569 Rhodia).

Le dopage des catalyseurs à base de métaux nobles par le bore a été réalisé par la méthode d'imprégnation en utilisant l'acide borique (H₃BO₃).

1.1.3.a Imprégnation en milieu aqueux

L'alumine est placée dans un ballon sous vide et ensuite chauffée à 200 °C pendant une heure. Le sel métallique utilisé pour l'imprégnation est dissous dans un volume d'eau équivalent au volume du support (la solution de propionate de cuivre a été préparée par la méthode décrite au paragraphe 1.1.3.d). Après refroidissement la solution de sel métallique est ensuite introduite dans le ballon contenant l'alumine maintenu sous vide. La solution est maintenue sous agitation pendant une heure. L'eau est ensuite évaporée sous pression réduite avant séchage à l'étuve pendant 12 heures.

I.1.3.b Imprégnations successives (IS)

Cette méthode consiste à introduire deux métaux par deux imprégnations successives. Les imprégnations avec un sel d'argent des catalyseurs d'oxydation de l'ammoniac (CuAl_2O_4) ont été réalisées après calcination des catalyseurs (600 ou 800°C). Tandis que pour les catalyseurs bimétalliques (Pd-Pt) la seconde imprégnation est réalisée après séchage. Les imprégnations des catalyseurs Pd/ Al_2O_3 et Pt/ Al_2O_3 avec le bore ont été réalisées sur les catalyseurs préalablement calcinés et vieillis sous 10% d'eau dans l'air à 800 °C.

I.1.3.c Co-précipitation

Les sels d'aluminium et de cuivre sont dissous sous agitation, à 60 °C, dans de l'eau distillée. La solution est ensuite amenée à un pH \approx 1 à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique. Une solution avec un large excès de carbonate d'ammonium ou de soude est préparée puis maintenue à 60 °C sous agitation. La solution de sels métalliques est ensuite introduite goutte à goutte dans la solution contenant l'agent précipitant. La solution est maintenue sous agitation à 60 °C pendant trois heures. Durant la précipitation en présence de carbonate d'ammonium (méthode des carbonates) un dégagement de CO_2 est observé. Le pH de la solution est maintenu dans un intervalle de 7,5-8. La solution est ensuite filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à 120 °C pendant 12 heures [1].

I.1.3.d Le procédé sol-gel

Catalyseur cuivre-alumine

Pour cette méthode de préparation une solution de propionate de cuivre a été préparée en dissolvant progressivement, sous agitation, de la limaille de cuivre dans l'acide propionique. Cette réaction étant très lente, elle a été réalisée en maintenant le ballon contenant la limaille de cuivre et l'acide propionique à reflux ($T = 140$ °C). Le précurseur organique d'aluminium est également dissous dans l'acide propionique. Les deux solutions obtenues sont ensuite mélangées et maintenues sous agitation ($T = 25$ °C).

L'hydrolyse est réalisée à l'aide d'une quantité d'eau distillée optimale pour assurer la formation d'un gel transparent. L'excès d'acide propionique est ensuite éliminé progressivement par distillation à pression atmosphérique. L'évaporation progressive sous vide est ensuite effectuée pour éliminer les dernières traces d'acide propionique libre et obtenir un gel. Le gel est récupéré par choc thermique avec de l'azote liquide puis séché à 140 °C pendant 12 heures.

Catalyseur cuivre-chrome

Le protocole de préparation est le même que pour les catalyseurs cuivre-alumine. Les précurseurs utilisés sont $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}(\text{OOCCH}_3)$ et $\text{C}_6\text{H}_9\text{MnO}_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Catalyseur cuivre-zinc-alumine

Le protocole de préparation est le même que pour les catalyseurs cuivre-alumine. Les précurseurs utilisés sont cuivre pulvérulent, acétate de zinc et $\text{Al}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3))\text{O}]_3$.

I.1.3.e *Le traitement hydrothermal (HY)*

Le traitement hydrothermal requiert l'utilisation d'un autoclave. Il a été réalisé sur des précurseurs préparés par la méthode de coprécipitation. Le précipité obtenu après la phase de coprécipitation n'est pas filtré mais directement introduit dans l'autoclave.

L'autoclave utilisé est du type Parr Instrument (USA). Il a un volume de 1L et peut résister à une pression maximum de 79 bars et une température maximale de 350 °C.

L'autoclave est chauffé à l'aide de deux résistances externes circulaires. Il est surmonté d'un manomètre permettant le contrôle de la pression et d'une soupape de sécurité. La température est mesurée à l'aide de thermocouples de type K placés au niveau des résistances chauffantes et à l'intérieur de l'autoclave. La solution à traiter est placée dans un bécher en téflon afin d'éviter une éventuelle réaction avec les parois de l'autoclave.

Dans l'autoclave un équilibre liquide-vapeur s'établit fournissant une pression autogène proche de la pression de vapeur saturante de l'eau à la température choisie. La pression peut être déterminée approximativement par la formule de Regnault :

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^4$$

Avec $T_0 = 100$ °C et $P_0 = 1,013$ bar

Le traitement hydrothermal est réalisé dans un intervalle de température (210-220 °C) et une pression d'environ 20 bars. La durée du traitement est de 24 heures.

Le solide obtenu est ensuite centrifugé et lavé deux fois à l'eau distillée. Il est ensuite séché à 120 °C pendant 12 heures avant calcination.

I.1.3.f *Lavage des catalyseurs à base de cuivre avec une solution de carbonate d'ammonium*

Une méthode simple pour éliminer les petites particules de CuO et de Cr₂O₃ présente à la surface du catalyseur consiste à réaliser un lavage à l'aide d'une solution de carbonate d'ammonium [2]. Ce traitement a été réalisé sur le solide CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode des carbonates et sur le CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel. Un gramme de catalyseur est placé dans 50 ml d'une solution de carbonate d'ammonium 1 M. La solution est maintenue sous forte agitation pendant 15 minutes. La dissolution des particules des oxydes métalliques libres donne lieu à une coloration bleue due à la présence de cuivre en solution et verte caractéristique de la présence de chrome en solution. Le solide est ensuite séparé de la solution par centrifugation. Le traitement est répété jusqu'à ce que la solution ne soit plus colorée après agitation. Le solide est ensuite lavé à l'eau distillée puis séché à 120 °C pendant 12 heures.

I.1.4 Activation des catalyseurs

Après séchage, les différents solides obtenus sont broyés avant calcination.

Les solides à base de cuivre utilisés en oxydation de l'ammoniac sont calcinés sous air à 600 ou 800°C pendant 24 heures (rampes de 1°C/min).

Le protocole de calcination des catalyseurs utilisés en combustion du méthane est décrit sur la Figure 1. Une première calcination sous air à 500°C pendant 12 heures est réalisée pour obtenir le catalyseur à l'état oxydé frais. Le solide subit ensuite un vieillissement. Ce dernier consiste en une montée à 800 °C (1 °C/min) sous air, puis un palier de dix heures sous air avec 10% d'eau. La température est ensuite abaissée à 500 °C (1 °C/min) et un palier de 4 heures est réalisé avant le retour à l'ambiante. Les catalyseurs dopés avec du bore sont préparés à partir des catalyseurs à l'état vieilli. Après imprégnation par H_3BO_3 , les catalyseurs sont calcinés sous air pendant 4 heures.

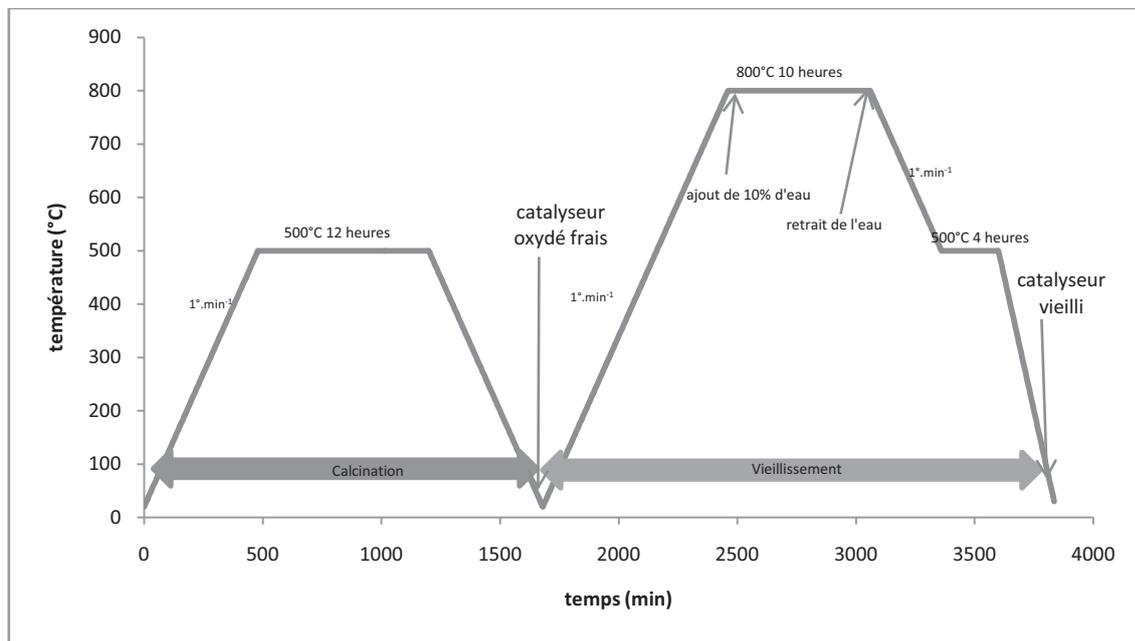


Figure 1 : protocole de calcination des catalyseurs à base de métaux nobles.

I.2 Techniques de caractérisations physico-chimiques

I.2.1 Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

La décomposition sous oxygène des sels de métaux ainsi que celle des précurseurs utilisés est étudié par thermogravimétrie (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD). Cette analyse est réalisée à l'aide d'une thermo-balance Perkin Elmer (Pyris EXSTAR6000). Cet appareil permet de suivre simultanément l'analyse thermique et gravimétrique sous atmosphère contrôlée en enregistrant des variations de masse avec une précision de l'ordre du dixième de microgramme. Les analyses sont effectuées, sous oxygène, avec une rampe de température variable entre 1 et 10 °C.min⁻¹.

I.2.2 Analyse chimique

Les teneurs en métaux des différents catalyseurs ont été déterminés par le service d'analyse du laboratoire IRCELYON. Les échantillons sont dissous dans l'acide approprié. La quantité de métal est ensuite déterminée par ICP (émission atomique à plasma par couplage inductif).

I.2.3 Mesure de l'aire spécifique

L'aire spécifique a été déterminée par adsorption d'azote à -196°C à l'aide de la méthode B.E.T [3].

L'appareil utilisé est un analyseur TRISTAR 3000. L'échantillon est placé dans un tube sous vide baignant dans l'azote liquide puis est exposé à une série variable de doses d'azote gazeux. A chaque incrément de pression le nombre de molécules adsorbées augmente et l'on note la pression de saturation (P_0) et la pression d'équilibre (P). On décrit ainsi l'isotherme d'adsorption du matériau. L'équation BET permet ensuite de déterminer l'aire spécifique :

$$\text{Equation BET : } P/(V(P_0-P)) = 1/V_m C + P(C-1)/P_0(V_m C)$$

P : pression d'équilibre

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail

V : volume de gaz adsorbé sous la pression P

V_m : volume de gaz adsorbé pour former une monocouche

C : constante caractéristique de l'énergie d'adsorption

P/P_0 : pression relative

En traçant $P/(V(P_0-P))$ en fonction de P/P_0 on obtient une droite de pente $1/V_m$ lorsque C est grand devant 1 (cas de l'azote). L'aire spécifique S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) est obtenue en multipliant le nombre de molécule adsorbé par la valeur σ de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat. Dans le cas de l'azote liquide, σ vaut $0,162 \text{ nm}^2$. Avec V_m en $cm^3.g^{-1}$, on obtient :

$$S_{BET} = 4,35 V_m$$

1.2.4 Analyse par réaction en température programmée

Deux réactions sont utilisées pour caractériser les catalyseurs :

- La réduction en température programmée (TPR) sous H_2 de l'ambiante à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampe de $1 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$). Cette technique nous permet d'analyser la mobilité de l'oxygène du catalyseur, oxygène qui provient de la réduction des ions cuivre responsables de l'oxydation de l'ammoniac.

- La désorption en température programmée (TPD) sous He de l'ambiante à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampe de $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$). Elle permet l'analyse des espèces présentes sur les catalyseurs ainsi que la quantité d'oxygène de surface accessible aux réactifs.

Un spectromètre de masse Pfeifer OMNISTAR est utilisé pour analyser la concentration des espèces désorbées.

1.2.5 Diffraction des Rayons X

Les produits cristallisés sont identifiés par diffraction des rayons X au moyen d'un diffractomètre Siemens D500 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes sont enregistrés pour les angles (en 2θ) compris entre 5 et 70° , l'exploitation des mesures se fait avec le logiciel Diffra^{plus}, EVA. Ce logiciel permet de

comparer le diffractogramme obtenu avec celui des produits de la base de données du Centre International des Données de Diffraction (ICDD), et ainsi identifier le produit analysé.

Une estimation de la taille des particules est également possible à partir des mesures de DRX. La formule de Scherrer [4] relie la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction d'un plan cristallin hkl à la distance interplan d_{hkl} :

$$L_{hkl} = n \times d_{hkl} = (K \times \lambda) / (\beta \times \cos\theta_o)$$

Avec L_{hkl} : épaisseur du cristallite dans la direction perpendiculaire aux plans réflecteurs hkl

K : constante de Scherrer = 0,9 dans le cas de particule sphérique.

λ : longueur d'onde des rayons du faisceau.

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimé en radians.

θ_o : angle de Bragg du maximum de diffraction en degré.

Cependant, la largeur réelle d'un pic est difficilement accessible car celui-ci peut s'élargir sous l'effet de deux contributions principales [4]:

Si les cristallites sont petits et non parfaits, le pic de diffraction s'élargit à cause du petit nombre de plans diffractants et des variations des distances interplanaires d_{hkl} dues aux défauts cristallins.

Si les cristaux sont assez gros et parfaits, la largeur du pic de diffraction est essentiellement due aux facteurs expérimentaux.

La relation de Warren relie ces deux contributions : $\beta^2_{\text{observé total}} = \beta^2_{\text{taille}} + \beta^2_{\text{appareillage}}$. La correction d'appareillage $\beta_{\text{appareillage}}$ n'ayant pas été déterminé dans notre cas à partir d'un échantillon parfait, l'emploi de la formule de Scherrer sera donc réduit à la détermination de taille de particules entre 2 et 100 nm.

1.2.6 Spectroscopie UV-visible

L'adsorption dans les régions du visible et de l'ultraviolet permet d'obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La mesure de l'adsorption due aux transitions d-d des ions des métaux de transition, permet de préciser la valence et l'état de coordination des ions. Les solides sont étudiés par la technique de réflexion diffuse sur un appareil Perkin Elmer (Lambda 950). Les spectres des échantillons sont enregistrés à l'air et à température ambiante.

1.2.7 Spectroscopie photoélectronique SPX

La spectroscopie photoélectronique induit par rayons X (X-ray photoelectrons Spectroscopy, XPS) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), exploite l'effet photoélectrique pour obtenir des informations sur la composition chimique et la structure électronique des éléments présents en surface. Lorsqu'un matériau est irradié par une source de photons d'énergie $h\nu$, ces derniers interagissent avec les électrons des différents niveaux électroniques des éléments présents dans ce matériau en émettant un électron de son orbitale. La SPX consiste donc à détecter les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Si E_l est l'énergie de liaison d'un électron pour un niveau donné et $h\nu$ l'énergie des photons incidents alors l'énergie cinétique vaut :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_l$$

L'énergie de liaison des photoélectrons associés aux différents photopics caractéristiques des différentes orbitales est répertoriée dans des tables pour tous les éléments. Cela permet d'identifier les différents éléments présents à la surface du matériau. Des informations supplémentaires sur l'état électronique peuvent également être obtenues à l'aide des électrons Auger émis par le solide lors de l'exposition aux rayons X. Lors de la photoémission, une lacune électronique est créée, le solide est alors à l'état excité. La lacune est comblée par la retombée d'un électron d'une couche externe accompagné de l'émission d'un électron Auger ou d'un photon. Dans le cas du cuivre les électrons Auger permettent de différencier le degré d'oxydation du cuivre. En effet les raies X obtenues par SPX permettent de différencier le Cu^0 du Cu^{II} , mais les raie SPX du

cuivre II et du cuivre 0 ont des énergies voisines. L'électron Auger permet de différencier ces deux états et donc de déterminer l'état d'oxydation.

Une analyse quantitative des différents éléments observés en surface peut être réalisée à l'aide de la relation suivante :

$$C_i = A_{\text{pic}} / \sigma \cdot \lambda \cdot T$$

Avec : C_i la concentration de l'élément i en surface

A_{pic} l'aire du pic après soustraction du fond continu de type Shirley.

σ La section efficace de photoionisation (connue et tabulée)

λ Le libre parcours moyen des électrons

T constante de l'appareil.

Les analyses ont été effectuées à l'IRCELyon au Service scientifique « Etudes et Analyses de Surfaces ». A l'aide d'un spectromètre KRATOS Axis Ultra. Celui-ci est muni d'un analyseur en énergie des électrons hémisphériques et travaillant dans un vide d'au moins 10^{-9} mbar. Il est équipé d'une source de rayons X monochromatique Al $K\alpha$ (1486,6 eV, 150W). La fente d'analyse est $700 \times 300 \mu\text{m}$. Un premier spectre général (« survey ») est obtenu par un balayage de 0 à 1200 eV avec une énergie d'analyse de 160 eV. Les raies Al2p, Cu3p, Cu2p_{3/2}, CuLMM Cr2p_{3/2}, Cr2p_{1/2}, O1s, C1s sont ensuite observées plus finement avec une énergie de 20 eV.

1.2.8 Fraction métallique exposée (F.M.E.)

La fraction métallique exposée a été mesurée pour les catalyseurs à base de métaux nobles. La F.M.E. est définie comme le rapport du nombre d'atomes métalliques de surfaces (N_S) sur le nombre total d'atomes métalliques (N_T) contenus dans l'échantillon (N_T est déterminé par une analyse chimique).

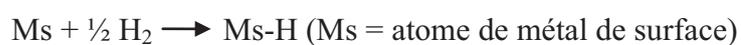
$$F.M.E.(%) = \frac{N_S}{N_T} * 100$$

Cette mesure a été effectuée par volumétrie statique à l'aide de composés s'adsorbant sélectivement sur le métal (O_2 et H_2) en émettant l'hypothèse que l'adsorption sur le support est négligeable.

La quantité minimum d'échantillon utilisée pour les mesures correspond à 20 μmol de métal précieux. Le catalyseur est traité sous vide à 450 °C ($5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 1 heure, réduit sous H_2 (~ 150 torr) à 300 °C pendant 1 heure, évacué sous vide pendant une heure, réduit sous H_2 pendant 15 heures (300 °C) et, enfin évacué sous vide à 400 °C pendant une heure de façon à éliminer l'hydrogène et l'eau formée lors de la réduction. L'échantillon réduit est alors refroidi à température ambiante, température à laquelle s'effectuent les mesures d'adsorption.

I.2.8.a *Chimisorption d'hydrogène à 25 °C*

Les dispersions des métaux nobles sont déterminées par chimisorption d'hydrogène selon la réaction suivante :



Des quantités connues d'hydrogène sont introduites dans la cellule contenant le solide réduit par l'intermédiaire d'un dispositif constitué d'une jauge de pression de précision et d'un volume étalon connu. Les quantités d'hydrogène adsorbées correspondent à des pressions d'équilibre comprise entre 0 et 25 torrs permettent de construire une isotherme d'adsorption totale d'hydrogène (H_T) représentant l'hydrogène irréversiblement et réversiblement adsorbé ($H_T = H_{\text{irr}} + H_{\text{rev}}$). Après 10 minutes de désorption, une nouvelle isotherme d'adsorption d'hydrogène est tracée. Les 2 courbes extrapolées à pression nulle donne respectivement la quantité totale d'hydrogène chimisorbée (H_T) et la quantité réversiblement adsorbée (H_{rev}). La différence entre ces deux valeurs fournit la quantité d'hydrogène irréversiblement adsorbée (H_{irr}). Le nombre d'atomes de métal de surface est déterminé en admettant que la stoechiométrie d'adsorption est de un atome d'hydrogène pour un atome de métal de surface.

I.2.8.b *Titration O_2/H_2 à 25 °C*

Des chimisorptions successives d'hydrogène puis d'oxygène (avec désorption intermédiaire à 25 °C) permettent également de mesurer la dispersion du métal. Les réactions d'adsorption et de titrage considérées sont les suivantes :



Après avoir réalisé les isothermes d'adsorption d'hydrogène, le solide est traité sous vide à 25 °C pendant 15 minutes. Puis on réalise le titrage de l'hydrogène chimisorbé (1) par l'oxygène (2) en traçant l'isotherme correspondante. Dans ce cas il n'y a pas d'adsorption réversible d'oxygène, et la valeur correspondant à la quantité totale d'oxygène chimisorbé (OT) est obtenue en extrapolant l'isotherme à pression nulle. L'oxygène ainsi adsorbé va également être titré par H₂ (3), et l'hydrogène à nouveau chimisorbé sera titré encore une fois par l'oxygène (4). A chaque titrage, la valeur du nombre d'atomes de métal de surface est calculée et une valeur moyenne de la F.M.E. est déterminée.

1.2.9 Calorimétrie, mesure d'acidité par adsorption de NH₃

La microcalorimétrie d'adsorption permet la mesure directe de la chaleur dégagée lorsqu'une molécule à l'état gazeux ou liquide est adsorbée par un solide. De cette façon, cette technique permet d'évaluer la force acide d'un solide et met en évidence les différents types de sites en leur attribuant une valeur d'énergie d'adsorption. Elle permet également la mesure de la capacité d'adsorption.

Afin de caractériser les propriétés acides et les capacités d'adsorption des chromites de cuivre étudiés, l'adsorption de molécule sonde (ammoniac) sur les sites de surface des solides a été étudiée par microcalorimétrie d'adsorption couplée à la volumétrie. L'appareillage utilisé est composé d'un calorimètre de type Tian Calvet (SETARAM C80) [5, 6] et d'un appareillage volumétrique permettant de connaître les quantités de gaz adsorbé par les solides préalablement dégazés et maintenus sous vide.

Environ 100 mg d'échantillon ont été introduits dans la cellule de travail qui est ensuite placée dans un four à 350 °C pendant une nuit avec une vitesse de montée en

température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (prétraitement). Après refroidissement ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), la cellule est placée dans le microcalorimètre et reliée à l'appareillage volumétrique. Des doses d'adsorbats, de volume adéquat, sont ensuite détendues sur le solide jusqu'à l'obtention d'une pression d'équilibre finale de 0,5 Torr (adsorption). L'échantillon est ensuite évacué pendant 30 minutes (désorption) et une réadsorption de doses du même gaz a été réalisée jusqu'à l'obtention d'une pression d'équilibre finale de 0,2 Torr. Par différence entre le volume total de gaz adsorbé pendant l'adsorption et le volume adsorbé pendant la réadsorption on peut calculer le volume de gaz adsorbé irréversiblement sur la surface du solide. Ce volume permet d'évaluer le nombre de sites forts sur la surface. L'acquisition et le traitement des données d'équilibre (pression, volume, de gaz adsorbé, chaleur différentielles, intégrales) sont réalisés par ordinateur.

Les données d'équilibre obtenues permettent de représenter :

- Les isothermes volumétriques (nombre de mole adsorbé en fonction de la pression d'équilibre, $n_a = f(p)$) et de déterminer le volume irréversible qui caractérise les sites les plus forts.
- Les isothermes calorimétriques (chaleur intégrale d'adsorption en fonction de la pression d'équilibre, $Q_{\text{int}} = f(p)$).
- Les chaleurs intégrales en fonction des quantités adsorbées ($Q_{\text{int}} = f(n_a)$). Cette représentation aide à déceler les domaines de recouvrement à chaleur d'adsorption constante, ceux pour lesquelles la chaleur dégagée est une fonction linéaire du recouvrement.
- Les chaleurs différentielles en fonction du nombre de mole de adsorbée ($Q_{\text{diff}} = f(n_a)$).
- Les spectres d'acidité qui donnent la distribution des énergies des sites d'adsorption ($dn_a/Q_{\text{diff}} = f(Q_{\text{diff}})$).

I.3 Tests catalytiques

Les tests catalytiques d'oxydation de l'ammoniac en azote et de combustion du méthane sont réalisés sur deux montages différents (figures 3 et 4). Les deux types de tests sont réalisés en absence et en présence de produits soufrés (H₂S)

I.3.1 Oxydation de l'ammoniac

I.3.1.a Thermodynamique de la réaction d'oxydation sélective de l'ammoniac

La réaction d'oxydation de l'ammoniac en azote est la suivante :



Avec une enthalpie de formation à 298 K de -633,6 kJ.mol⁻¹.

Cependant l'ammoniac peut s'oxyder en d'autres produits :



Le test catalytique devra permettre de mesurer le taux des différents oxydes d'azote produit pour évaluer la sélectivité en azote des différents catalyseurs.

I.3.1.b Conditions opératoires et appareillage

Les tests catalytiques d'oxydation de l'ammoniac sont effectués sur un montage réalisé au laboratoire. Il est schématisé sur la Figure 3 et présenté sur la Figure 4.

La réaction se déroule à pression atmosphérique dans un réacteur en U en quartz (figure 2). Sa longueur est de 30 cm pour un diamètre extérieur de 8 mm et intérieur de 5 mm. 200 mg de catalyseur sont déposés sur un lit de laine de quartz.

La photo du montage (Figure 4) montre la partie filtration des gaz et régulation des débits à gauche, le four au milieu et à droite les boîtiers électriques, les régulateurs de température, les boîtiers de commandes des débitmètres massiques et l'ordinateur. Enfin

la partie analyse est placée sur le dessus du montage. Elle est composée d'un micro chromatographe et d'un analyseur de NO_x .

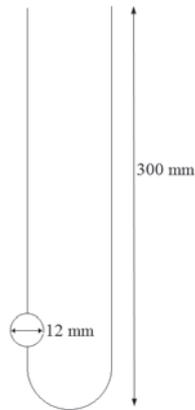


Figure 2 : schéma du réacteur

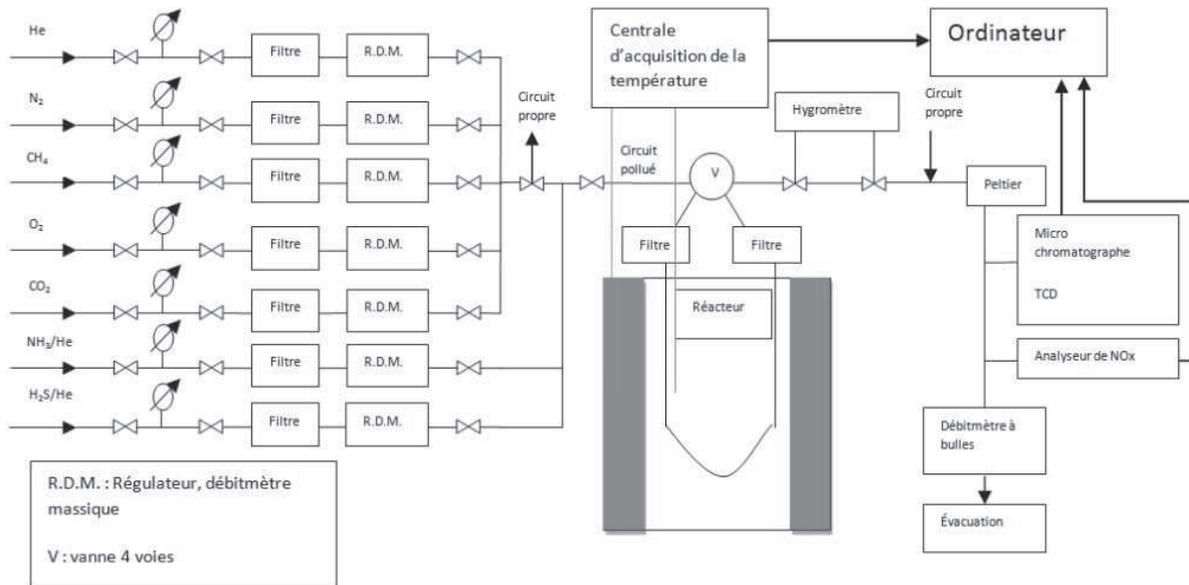


Figure 3: schéma du montage expérimental utilisé pour l'oxydation catalytique de l'ammoniac

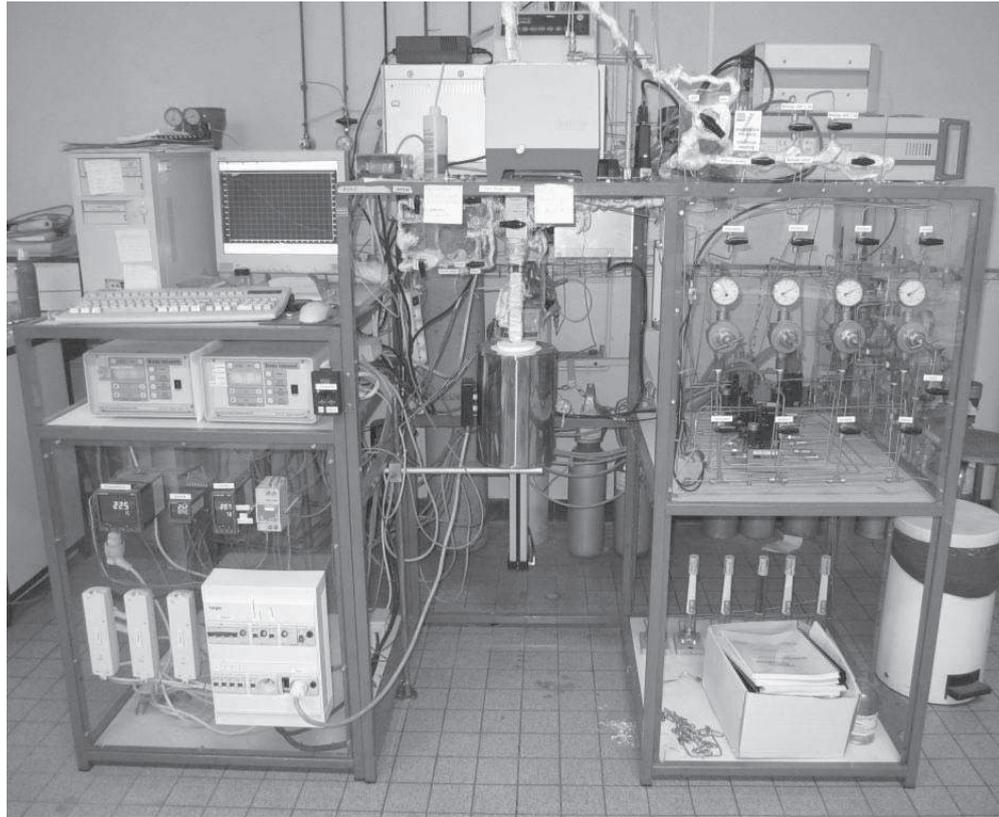


Figure 4 : photo du montage expérimental utilisé pour l'oxydation catalytique de l'ammoniac

Ce montage permet également de réaliser des expériences sur le reformage interne progressif du méthane. Il est équipé de deux circuits indépendants permettant de faire des réactions en absence de NH_3 ou de H_2S « circuit propre » ou en présence de composé soufrés ou d'ammoniac « circuit pollué ».

L'évolution du mélange gazeux (typiquement 1000 ppm d'ammoniac, 10% d'oxygène et le reste d'hélium avec un débit de $6,5 \text{ l.h}^{-1}$) est suivie pendant une montée en température (entre 180 et 400 °C). La régulation de la température du four est réalisée à l'aide d'un programmateur et régulateur de température « Eurotherm 920 ». Les températures du four et du lit catalytique sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K. Les gaz utilisés pour les tests catalytiques sont préalablement séchés sur des tamis moléculaires 4Å. Les différents débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques de type Brooks. Une vanne 4 voies permet d'envoyer directement à l'analyse le mélange réactionnel ou de le faire passer par le réacteur pour réaliser la réaction. L'eau est piégée à l'aide d'un condenseur à effet Peltier (phénomène physique de déplacement de chaleur dans des matériaux de natures différentes liés par jonctions en présence d'un courant) est placé entre le réacteur et le chromatographe.

Les produits de la réaction sont analysés à l'aide d'un micro chromatographe de type Varian CP4900 et un analyseur Emerson de type NGA 2000. L'ammoniac, l'oxygène et l'azote sont analysés à l'aide du chromatographe. L'ammoniac et les NO_x formés lors de la réaction d'oxydation de l'ammoniac sont analysés à l'aide de l'analyseur.

I.3.1.c Protocole opératoire

Les réactions ont lieu à pression atmosphérique dans un réacteur en quartz. 200 mg de catalyseur sont déposés sur un lit de laine de quartz. L'activité catalytique du catalyseur en oxydation de l'ammoniac est réalisée dans un intervalle de température comprise entre 100 et 400 °C avec une rampe de température de 1 °.min⁻¹. Le mélange réactionnel est composé de 1000 ppm d'ammoniac, 10% d'oxygène dans l'hélium avec un débit de 6,5 l.h⁻¹. Les tests en présence de composés soufrés sont réalisés en ajoutant 35 ppm de H₂S au mélange réactionnel.

I.3.2 Combustion du méthane

I.3.2.a Thermodynamique de la réaction de combustion du méthane

Le méthane est l'hydrocarbure le plus difficile à oxyder. La réaction de combustion du méthane s'écrit :



Cette réaction est fortement exothermique. En l'absence de catalyseur elle débute aux environs de 800 °C, lorsque la concentration en radicaux devient suffisamment importante pour amorcer la réaction.

Le CO₂ n'est pas l'unique produit de la réaction, une oxydation incomplète ou la décomposition du CO₂ peuvent entraîner la formation de CO. Il est donc essentiel de mesurer le taux de CO formé pour s'assurer de la bonne sélectivité du catalyseur.

I.3.2.b Conditions opératoires et appareillage

La réaction catalytique de combustion du méthane est réalisée à l'aide d'un montage conçu et réalisé au laboratoire. Le montage est présenté sur la Figure 5 et schématisé sur la Figure 6

La réaction se déroule à pression atmosphérique dans un réacteur en U en quartz. 35 mg catalyseur sont déposés sur un fritté.

L'évolution du mélange gazeux de départ (1% de méthane, 4% d'oxygène et 95% d'azote) est suivie pendant une montée en température comprise entre 200 et 900 °C. Le chauffage est régulé à l'aide d'un programmeur régulateur Eurotherm 920. Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples de type K. La réaction étant fortement exothermique, la température du catalyseur est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé directement dans le lit catalytique. Les gaz réactifs sont préalablement séchés sur des tamis moléculaires de 4Å préalablement activé à 300 °C. Leurs débits sont contrôlés par des débitmètres massiques (Brooks). Le mélange gazeux traverse enfin un mélangeur afin d'homogénéiser le flux avant son passage sur le catalyseur. Une vanne 4 voies commande le passage des gaz soit par le réacteur, soit directement vers l'analyse de manière à déterminer la composition du mélange gazeux avant réaction. Les injecteurs du chromatographe étant très sensibles à l'eau, un condenseur à effet Peltier est placé entre le réacteur et la partie analyse.

Le flux gazeux est analysé par un micro chromatographe de type Hewlett Packard MTI M200. Cet appareil permet de réaliser une analyse très rapide en utilisant un volume d'échantillon très faible et des colonnes capillaires. Les analyses sont réalisées toutes les cinq minutes. Le chromatographe est constitué de deux modules indépendants. Chaque module est composé d'un four, d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur à conductivité thermique. L'une des deux colonnes est un tamis moléculaires 5 Å pour la mesure de la teneur en oxygène, en monoxyde de carbone, en méthane et en azote. L'autre colonne, une Poraplot-U permet l'analyse du méthane, du dioxyde de carbone et des produits soufrés (SO₂ et H₂S). Le chromatographe est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel EZchrom 400 et ANALACE.

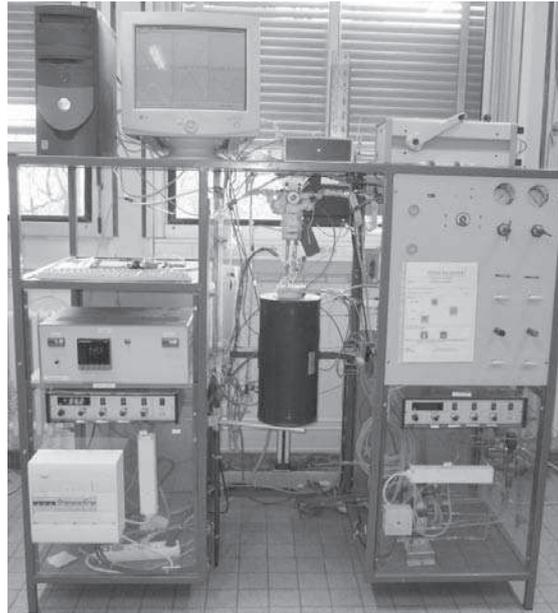


Figure 5 : photo du montage expérimental utilisé pour la combustion catalytique du méthane

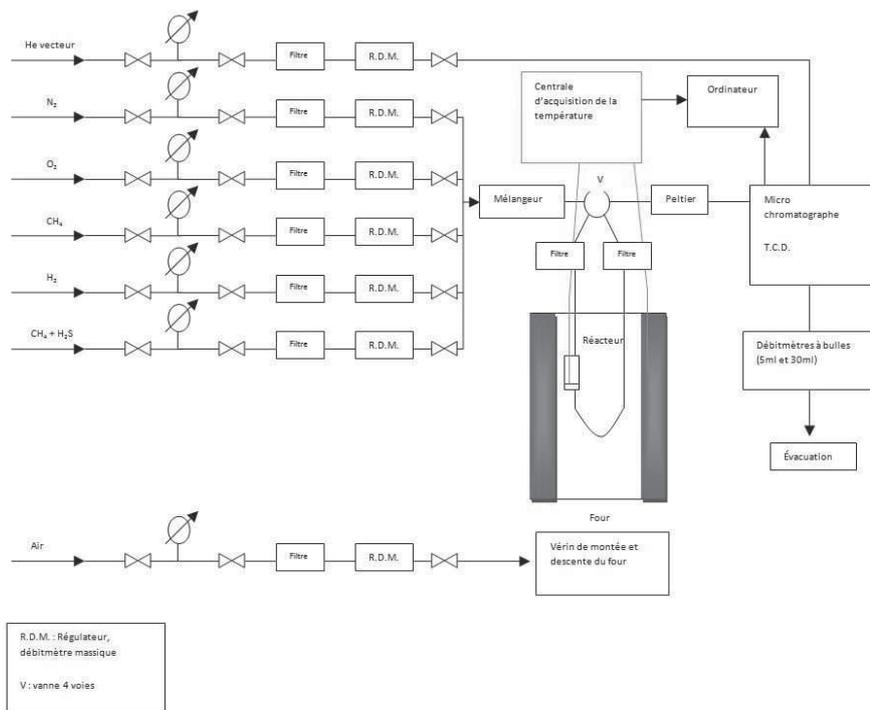


Figure 6 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la combustion catalytique du méthane

I.3.2.c Protocole opératoire

Le protocole de prétraitement du catalyseur et de la réaction catalytique est présenté sur la Figure 7.

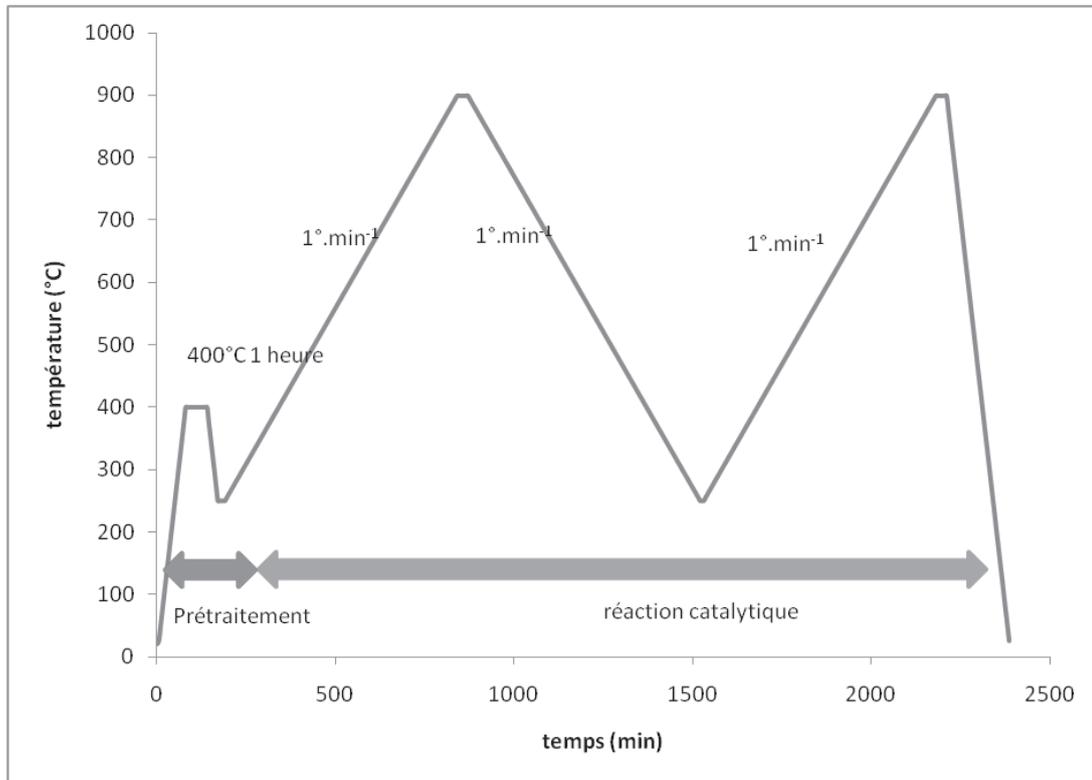


Figure 7 : protocole expérimental du prétraitement du catalyseur et des tests catalytiques de combustion du méthane

Le catalyseur est tout d'abord prétraité pendant une heure sous flux d'oxygène pur à 400 °C. Le but est d'éliminer la présence d'éventuelles impuretés adsorbées à la surface.

La réaction de combustion du méthane est ensuite suivie pendant une montée en température, une descente et une dernière montée. Cela permet d'observer si le comportement du catalyseur est le même en montée et en descente de température. La deuxième montée en température permet d'observer une éventuelle activation ou désactivation du catalyseur. Ces rampes de températures sont effectuées avec une vitesse de 1 °C.min⁻¹ entre 250 et 900 °C. Le flux réactionnel est composé de 1% de méthane, 4% d'oxygène dilué dans l'azote. Le débit total est de 6,5 l.h⁻¹.

L'activité catalytique a également été évaluée en présence de 100 ppm de H₂S. Le protocole opératoire est identique à celui reporté ci-dessus, prétraitement compris.

Références bibliographiques

1. G., Groppi, C. Cristiani, and P. Forzatti, *Preparation, characterisation and catalytic activity of pure and substituted La-hexaaluminate systems for high temperature catalytic combustion*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **35** (2): p. 137-148.
2. F., Severino, J. L. Brito, J. Laine, J. L. G. Fierro, A. López Agudo, *Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on CuAl_2O_4 and CuCr_2O_4 spinel type catalysts*. Journal of Catalysis, 1998. **177** (1): p. 82-95.
3. S., Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **60** (2): p. 309-319.
4. I.E., Wachs, *Characterization of catalysts materials*. material characterization series. 1992. 17-45.
5. A., Auroux, *Les techniques de caractérisation des catalyseurs*. Technip. 1988.
6. V., Solinas, and I. Ferino, *Microcalorimetric characterisation of acid-basic catalysts*. Catalysis Today, 1998. **41** (1-3): p. 179-189.

Chapitre II : Caractérisations

Sommaire

II.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	45
II.2	Analyse chimique	47
II.3	Mesure de l'aire BET	49
II.3.1	Catalyseur à base de cuivre et d'alumine.	49
II.3.2	Catalyseurs à base de cuivre et de chrome	51
II.3.3	Catalyseurs à base de palladium et de platine supportés sur alumine ...	52
II.4	Analyse par diffraction des rayons X	53
II.4.1	Catalyseurs à base de cuivre supporté (CuO/Al ₂ O ₃) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C	53
II.4.2	Catalyseurs à base de cuivre supporté (CuO/Al ₂ O ₃) préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C	54
II.4.3	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C	55
II.4.4	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C	56
II.4.5	Catalyseurs chromites de cuivre CuO-CuCr ₂ O ₄	58
II.4.6	Catalyseurs à base de palladium et de platine supportés sur alumine (SPH 569)	59
II.5	Réduction en température programmée sous hydrogène (RTP)	60
II.5.1	Catalyseurs à base de cuivre supporté (CuO/Al ₂ O ₃) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C [7]	61
II.5.2	Catalyseurs à base de cuivre supporté (CuO/Al ₂ O ₃) préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C	63
II.5.3	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C	65
II.5.4	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C	67

II.6	UV-visible	69
II.6.1	Catalyseurs à base de cuivre supporté (CuO/Al ₂ O ₃) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C	69
II.6.2	Catalyseurs à base de cuivre supporté (CuO/Al ₂ O ₃) préparés par les différentes méthodes et calcinés à 800°C	70
II.6.3	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par les différentes méthodes et calcinés à 800°C	71
II.7	Analyse SPX.....	72
II.7.1	Catalyseurs à base de cuivre CuO/Al ₂ O ₃ et CuO-CuAl ₂ O ₄	72
II.7.2	Catalyseurs à base de cuivre et de chrome	73
II.8	Mesures d'acidité par adsorption de NH ₃ suivi par calorimétrie des catalyseurs CuO-CuCr ₂ O ₄ préparés par le procédé sol gel et de l'échantillon commercial	76
II.8.1	Isothermes volumétriques d'adsorption de NH ₃	76
II.8.2	Isothermes calorimétriques.....	77
II.8.3	Histogrammes des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction des quantités d'ammoniac adsorbé par gramme de catalyseur	78

II.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les précurseurs ont été préalablement séchés, avant l'analyse, pendant 12 heures à 120 °C. L'analyse a été réalisée sous flux d'oxygène avec une rampe de température de 10 °C.min⁻¹.

Les ATG des précurseurs « carb » et « hydro » du catalyseur CuO/Al₂O₃ et du précurseur sol gel du catalyseur de type CuO.CuAl₂O₄ sont présentées sur la figure 1.

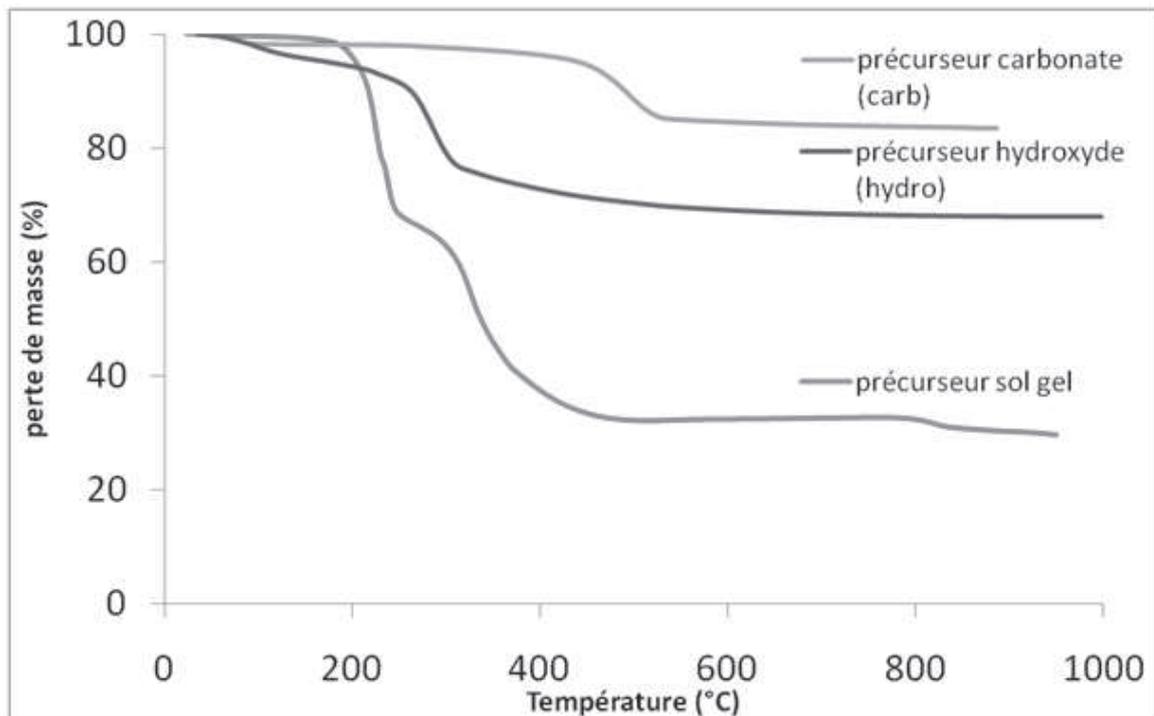


Figure 1 : ATG des précurseurs à base de cuivre-alumine

Dans le cas des précurseurs obtenus par les méthodes « hydro » et « carb » le mode de séchage adopté ne semble pas être suffisant car une perte de masse est observée pour des températures inférieures à 120 °C. Elle est de l'ordre de 1,4 % dans les deux cas.

Le profil de décomposition thermique observée pour l'échantillon préparé par la méthode des carbonates (carb) ne correspond pas au mécanisme intervenant durant la décomposition thermique du précurseur, de formule $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_6(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ammonium aluminium carbonate hydroxy hydrate AACHH), en plusieurs étapes reporté dans la littérature [1-4].

Vogel et al, ainsi que Amores et al, ont étudié respectivement le mécanisme de décomposition des carbonates d'aluminium [1] et des carbonates mixtes aluminium-chrome [2]. Ils observent que la décomposition a lieu dans un intervalle de température 200-300 °C.

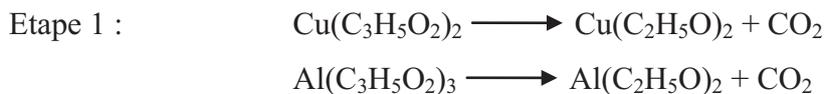
Afin d'identifier la structure du précurseur préparé par la méthode « carb », nous avons effectué une analyse par diffraction aux rayons X de cet échantillon. Le diffractogramme du précurseur « carb » est présenté sur la figure 2. Les raies de diffraction correspondent à celle de la boehmite (AlO(OH)) bien cristallisée.

D'après le travaux de Amores et al [2] la phase AlO(OH) moins bien cristallisée est également présente dans le précurseur AACHH. Le diffractogramme du précurseur « carb » montre également des raies caractéristiques de la présence de CuO.

La perte de poids de l'échantillon « carb » observée dans l'intervalle de température 400-550 °C est de 14,6 %, en accord avec la valeur théorique de 14,5 %.

Pour le précurseur hydroxyde (« hydro »), la décomposition a lieu en une seule étape à plus basse température (200-300 °C) avec une plus grande perte de masse de l'ordre de 32,1 % contre une valeur théorique de 34,5 % pour un précurseur de formule Cu(OH)₂-Al(OH)₃.

Enfin la décomposition du précurseur Cu(C₃H₅O₂)₂-Al(C₃H₅O₂)₃ préparé par le procédé sol gel peut être représentée par les réactions suivantes [5]:



La première étape, entre 100 et 250 °C, correspond à une perte de masse expérimentale de 33 % pour une perte de masse théorique de 32 %. La seconde étape de décomposition de C₂H₅O et probablement du début de cristallisation CuAl₂O₄ a lieu entre 250 et 500 °C et correspond à une perte de masse expérimentale de 33 %. Une dernière perte de masse de 3 % est observée après 800 °C. La perte de masse expérimentale totale de l'échantillon est de 69 % pour une perte de masse théorique totale de 74 %.

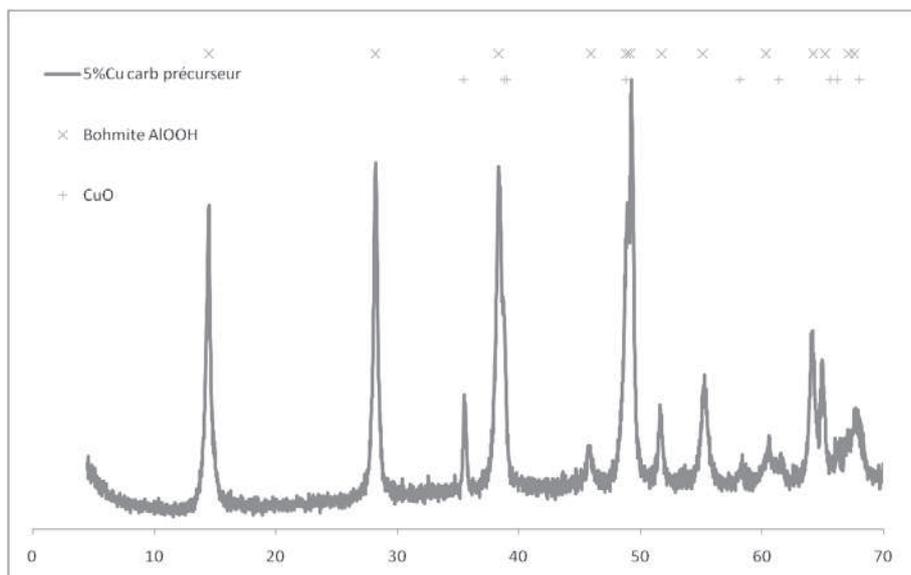


Figure 2 : Diffractogramme du précurseur 5%CuO/Al₂O₃ obtenu selon la méthode des carbonates (« carb »)

II.2 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique des différents solides CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄ en fonction du mode de synthèse sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1 Dosage du cuivre dans les catalyseurs CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄

Type de préparation	Teneur en cuivre (%)	
	CuO/Al ₂ O ₃	CuO-CuAl ₂ O ₄ (34% de cuivre théorique)
Imprégnation par le nitrate de cuivre (« imp »)	3,6	28,0
Imprégnation par le propionate de cuivre (« prop »)	4,2	-
Carbonate (« carb »)	6,4	33,7
Hydroxyde (« hydro »)	5,4	39,1
Carbonate Hy (« carb Hy »)	4,7	34,6
Hydroxyde Hy (« hydro Hy »)	6,1	34,0
« Sol gel »	4,1	32,0

Les résultats de l'analyse chimique des différents solides de type chromite de cuivre sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : dosage du cuivre dans les catalyseurs de type CuO-CuCr₂O₄

Echantillon	Teneur (%)				
	Cu (%)	Cr (%)	Ag (%)	Mn (%)	Ba (%)
CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	32,6	34,9	-	-	-
Ag-CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	29,6	31,7	9,1	-	-
Mn-CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	30,9	33,9	-	2,6	-
Ag-Mn-CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	28,0	30,8	9,1	2,4	-
CuO-CuCr ₂ O ₄ commercial	26,6	32,1	-	-	8,1
Ag-CuO-CuCr ₂ O ₄ commercial	24,2	29,2	9,1	-	7,4

Les résultats de l'analyse chimique des différents solides cuivre-zinc-alumine sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3 : dosage du Cu, Zn et Al dans le catalyseur CuO-ZnO-Al₂O₃

catalyseur	Teneur en Cu (%)	Teneur en Zn (%)	Teneur en Al (%)
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	26,5	38,7	8,5

Le tableau 4 regroupe les différentes teneurs obtenues en métal noble et en bore des catalyseurs à base de platine et de palladium supporté sur alumine utilisés en combustion du méthane. Un léger écart par rapport à la teneur théorique de métal noble est observé.

Tableau 4 : dosage du Pd, Pt et B dans les catalyseurs utilisés en combustion du méthane

Catalyseur	Teneur en Pd (%)	Teneur en Pt (%)	Teneur en B (%)
Pd/Al ₂ O ₃	1,96	-	-
Pt/Al ₂ O ₃	-	1,79	-
0,2% B-Pd/Al ₂ O ₃	1,80	-	0,19
0,6% B-Pd/Al ₂ O ₃	1,82	-	0,66
1% B-Pd/Al ₂ O ₃	1,82	-	1,07
0,5% B-Pt/Al ₂ O ₃	-	1,67	0,45

II.3 Mesure de l'aire BET

II.3.1 Catalyseur à base de cuivre et d'alumine

L'aire spécifique a été mesurée pour tous les échantillons. Elle est fonction de la température de calcination et de la méthode de préparation. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5 : aire spécifique des catalyseurs CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄ en m².g⁻¹

Type de synthèse	Température de calcination (°C)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	
		CuO/Al ₂ O ₃	CuO-CuAl ₂ O ₄
Imprégnation par le nitrate de cuivre (« imp »)	600	122	81
	800	94	60
Imprégnation par le propionate de cuivre (« prop »)	600	123	-
	800	93	-
Carbonate (« carb »)	600	292	152
	800	174	41
Hydroxyde (« hydro »)	600	233	148
	800	139	36
Carbonate Hy (« carb Hy »)	600	98	22
	800	80	18
Hydroxyde HY (« hydro Hy »)	600	175	32
	800	79	23
« Sol gel »	600	244	63
	800	94	19

La température de calcination a une très forte influence sur l'aire spécifique. Pour tous les échantillons on observe une diminution de l'aire BET avec l'augmentation de la température de calcination.

Lors d'une calcination à 600 °C, les échantillons préparés par la méthode d'imprégnation ne présentent qu'une très faible perte d'aire BET par rapport à l'aire spécifique de l'alumine utilisée comme support (126 m².g⁻¹). En revanche, la calcination à 800 °C entraîne une importante perte de surface BET, de l'ordre de 25 %, à la fois pour les catalyseurs CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄.

Les catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par les méthodes de coprécipitation permettent d'obtenir les aires BET les plus élevés après une calcination des précurseurs à 600 °C. Cependant une calcination à plus haute température (800 °C) entraîne une chute de l'aire spécifique d'environ 40 %. Toutefois, celle-ci reste toute de même importante. Après calcination à 600 °C, les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « hydro » présentent également des aires BET élevées (cas des solides CuO-CuAl₂O₄). Après calcination à 800 °C, la chute de l'aire BET de ces catalyseurs est d'environ 75 % (elle passe de 150 à 40 m².g⁻¹)

Il est à noter également que le traitement hydrothermal entraîne une chute très importante de l'aire spécifique des catalyseurs, quelque soit la température de calcination.

Enfin le catalyseur CuO/Al₂O₃ préparé par la méthode sol gel présente une surface importante de 244 m².g⁻¹ après calcination à 600 °C. La baisse de l'aire spécifique avec la température de calcination (800 °C) est la plus importante de tous les catalyseurs de type CuO/Al₂O₃ (une diminution de 60 % est observée). Les catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par cette méthode conduisent à des solides avec des aires BET faibles. On obtient par exemple des aires BET de 63 et 19 m².g⁻¹ après calcination à 600 et 800 °C respectivement.

II.3.2 Catalyseurs à base de cuivre et de chrome

Les aires BET des catalyseurs CuO-CuCr₂O₄, Ag-CuO-CuCr₂O₄, Mn-CuO-CuCr₂O₄, et Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ préparés par le procédé sol gel et du catalyseur commercial sont reportées dans le tableau 6.

Tableau 6: aire spécifique des catalyseurs de type CuO-CuCr₂O₄ en m².g⁻¹

Echantillon	Aire BET (m ² .g ⁻¹)
CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	248
Ag-CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	220
Mn-CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	248
Ag-Mn-CuO-CuCr ₂ O ₄ sol gel	16
CuO-CuCr ₂ O ₄ commercial	42
CuO-CuCr ₂ O ₄ commercial lavé au carbonate d'ammonium	49

Les catalyseurs préparés par la méthode sol gel présentent des aires BET importantes, supérieures à 200 m².g⁻¹. Cependant le catalyseur dopé à la fois à l'argent et au manganèse présente une aire spécifique plus faible bien que les conditions de préparation utilisées soient les mêmes.

L'aire spécifique du catalyseur commercial est beaucoup moins importante que celles obtenues pour les catalyseurs préparés au laboratoire. Nous avons observé qu'un lavage des catalyseurs avec du carbonate d'ammonium entraîne une augmentation de l'aire BET. En particulier dans le cas du catalyseur commercial cette augmentation est de 20 %.

II.3.3 Catalyseurs à base de palladium et de platine supportés sur alumine

Les aires BET ainsi que la dispersion des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine sont reportées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Aire BET et fraction métallique exposée des catalyseurs utilisés en combustion du méthane

Echantillon	Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Dispersion (%)
Pd/Al ₂ O ₃ frais	134	13,5
Pd/Al ₂ O ₃ vieilli	102	12,9
Pt/Al ₂ O ₃ frais	135	2,0
Pt/Al ₂ O ₃ vieilli	114	1,8
Pd-Pt/Al ₂ O ₃ IS	98	3,8
0,2% B-Pd/Al ₂ O ₃	98,5	5,3
0,6% B-Pd/Al ₂ O ₃	99	4,5
1% B-Pd/Al ₂ O ₃	98	3,5
0,5% B-Pt/Al ₂ O ₃	112	-

On observe que l'imprégnation de l'alumine par le palladium ou le platine n'entraîne pas de perte de l'aire BET des catalyseurs monométallique à l'état frais.

Le vieillissement du catalyseur en présence d'un mélange N₂, O₂ et de vapeur d'eau à 800 °C entraîne un frittage de celui-ci. Cela conduit à une perte de 25 % de l'aire spécifique dans le cas de PdO/Al₂O₃ et de 16 % dans celui de Pt/Al₂O₃.

La promotion du catalyseur par le bore entraîne une baisse de 3-4 % de l'aire spécifique. L'aire BET ne diminue pas avec l'augmentation de la quantité de bore introduite.

II.4 Analyse par diffraction des rayons X

II.4.1 Catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

Les diffractogrammes des échantillons $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par les différentes méthodes et calcinés à 600 °C sont présentés sur la figure 3. Nous avons noté que la méthode de préparation a une forte influence sur la structure du catalyseur. Des raies caractéristiques de l'alumine gamma ($2\theta = 37^\circ, 46^\circ$ et 67°) sont présents dans tous les échantillons. En revanche, les catalyseurs préparés par la méthode des carbonates et sol gel sont quasiment amorphes.

Dans le cas des catalyseurs préparés par la méthode hydrothermale, on observe les raies caractéristiques de l'oxyde de cuivre ($2\theta = 36^\circ$ et 39°). Le traitement hydrothermal entraîne donc la formation de particules d'oxyde cuivre à la surface du support.

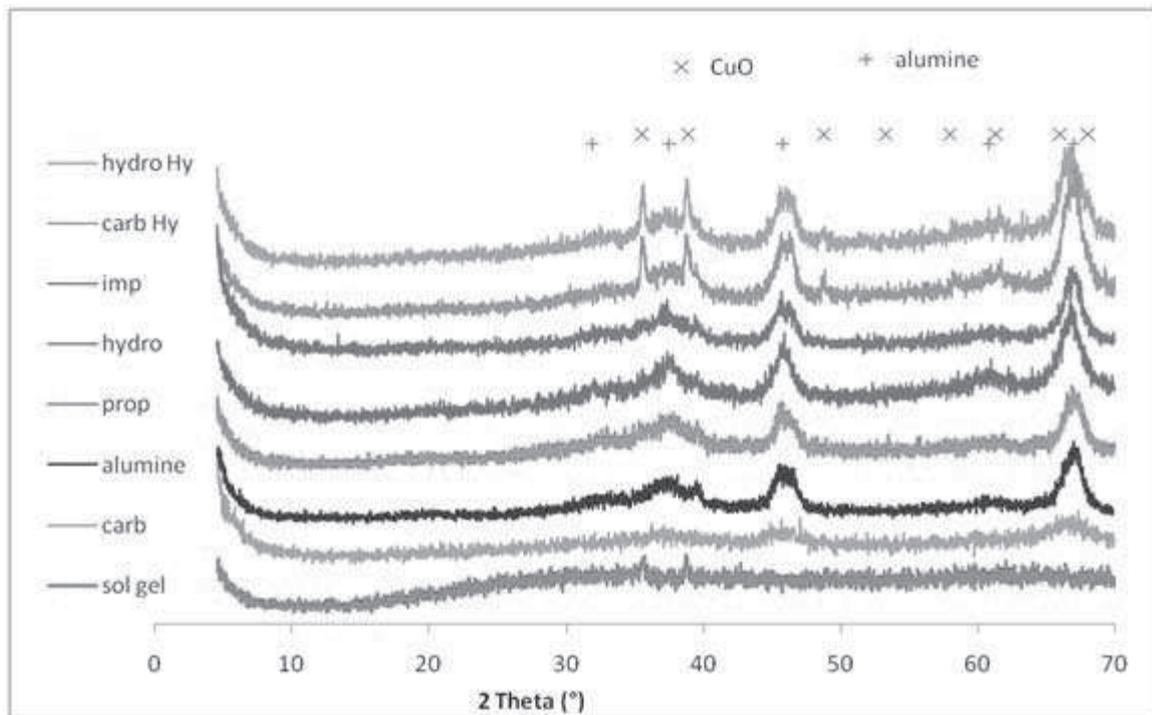


Figure 3 : diffractogrammes des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

II.4.2 Catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

Les diffractogrammes des échantillons $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 800 °C sont présentés sur la figure 4.

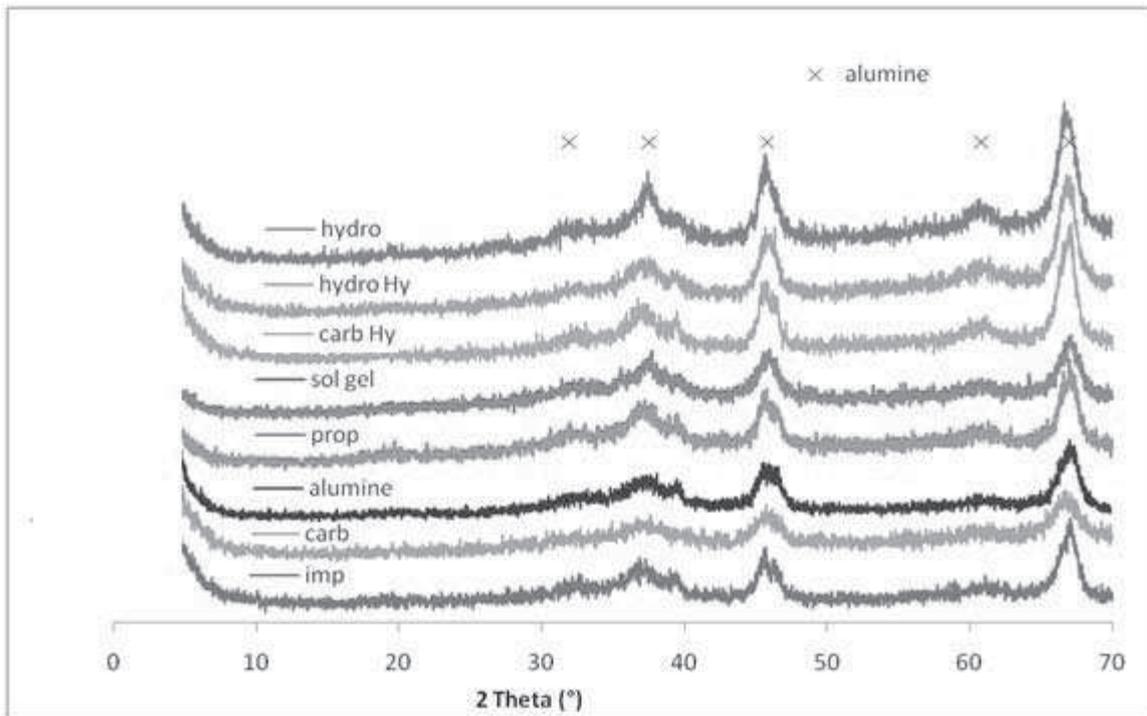


Figure 4 : diffractogrammes des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

Les catalyseurs calcinés à 800 °C présentent tous des diffractogrammes similaires caractéristiques de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aucune raie caractéristique de la présence de cuivre n'est observée dans les catalyseurs étudiés. La quantité de cuivre présente dans les échantillons étant faible, celui-ci est probablement très dispersé.

II.4.3 Catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

Les diffractogrammes des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés et calcinés à 600 °C sont présentés sur la figure 5.

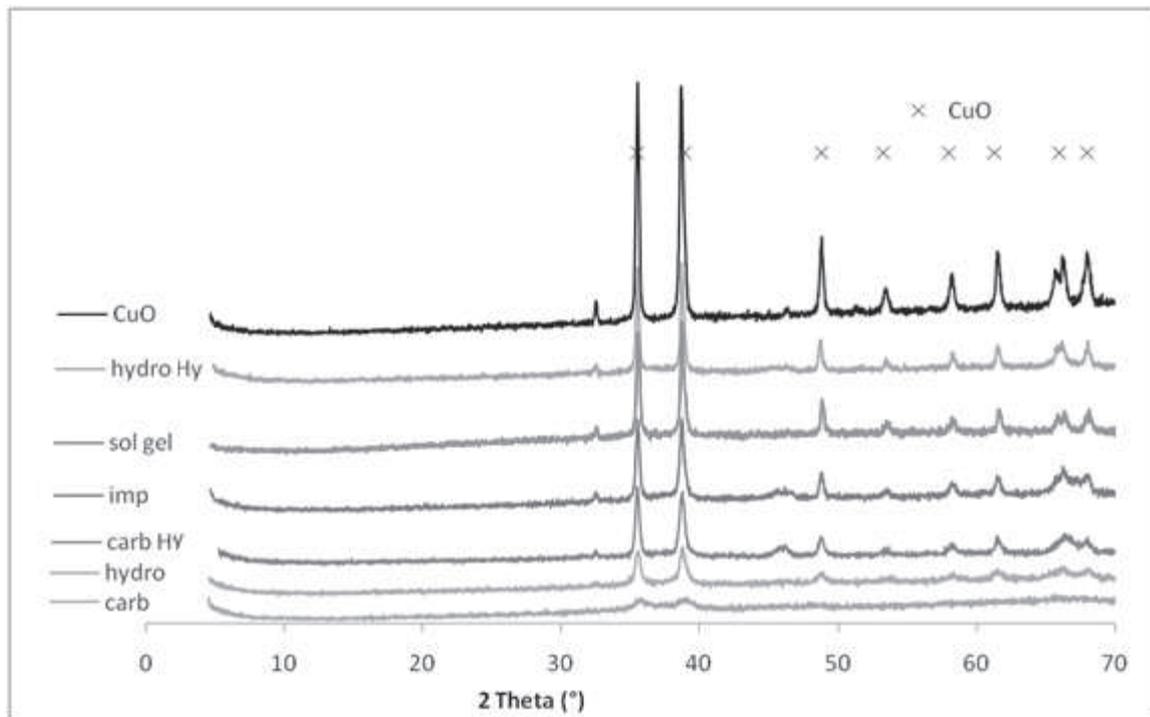


Figure 5 : diffractogrammes des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

La calcination à 600 °C n'est pas suffisante pour obtenir la structure spinelle, seul l'oxyde de cuivre est observé par DRX. Cependant les matériaux sont plus ou moins cristallisés. Le catalyseur préparé par la méthode des carbonates (« carb ») est quasiment amorphe, tandis que ceux ayant subi un traitement hydrothermal en autoclave (« carb Hy » et « hydro Hy »), présentent des raies caractéristiques de l'oxyde de cuivre bien cristallisé. Comme dans le cas des catalyseurs CuO/Al₂O₃, des particules d'oxyde de cuivre de taille appréciable sont formées.

La taille des particules de CuO des catalyseurs a été déterminée par la méthode de Scherrer. Les données sont regroupées dans le tableau 8. Les tailles varient entre 45 et 78

nm. On remarque que le traitement hydrothermal entraîne une augmentation de la taille des particules de CuO des catalyseurs, plus particulièrement ceux préparés par la méthode des hydroxydes.

Tableau 8 : tailles des particules de CuO dans les catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

Solides	imp	carb	hydro	Carb HY	Hydro HY	Sol gel
Taille des particules (nm)	66	-	45	56	78	56

II.4.4 Catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

Les diffractogrammes des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés et calcinés à 800 °C sont présentés sur la figure 6.

La calcination à 800°C permet d'obtenir la structure spinelle quelle que soit la méthode de préparation utilisée. Cependant les raies caractéristiques de CuO sont toujours observées avec l'ensemble des catalyseurs. Le catalyseur préparé par la méthode « carb » présente une structure de type spinelle bien cristallisée et des raies caractéristiques de CuO de très faible intensité. Inversement le catalyseur « hydro Hy » présente un diffractogramme quasiment identique à celui de l'oxyde de cuivre massif. La méthode d'imprégnation conduit donc à la formation de phases moins bien cristallisées. Les catalyseurs ayant subi un traitement en autoclave avant calcination (« carb Hy » et « hydro Hy ») conduisent de façon majoritaire à la formation de particules d'oxyde de cuivre.

Dans le cas des catalyseurs préparés par les méthodes « imp » et « hydro » on observe les raies caractéristiques de CuO et de CuAl₂O₄.

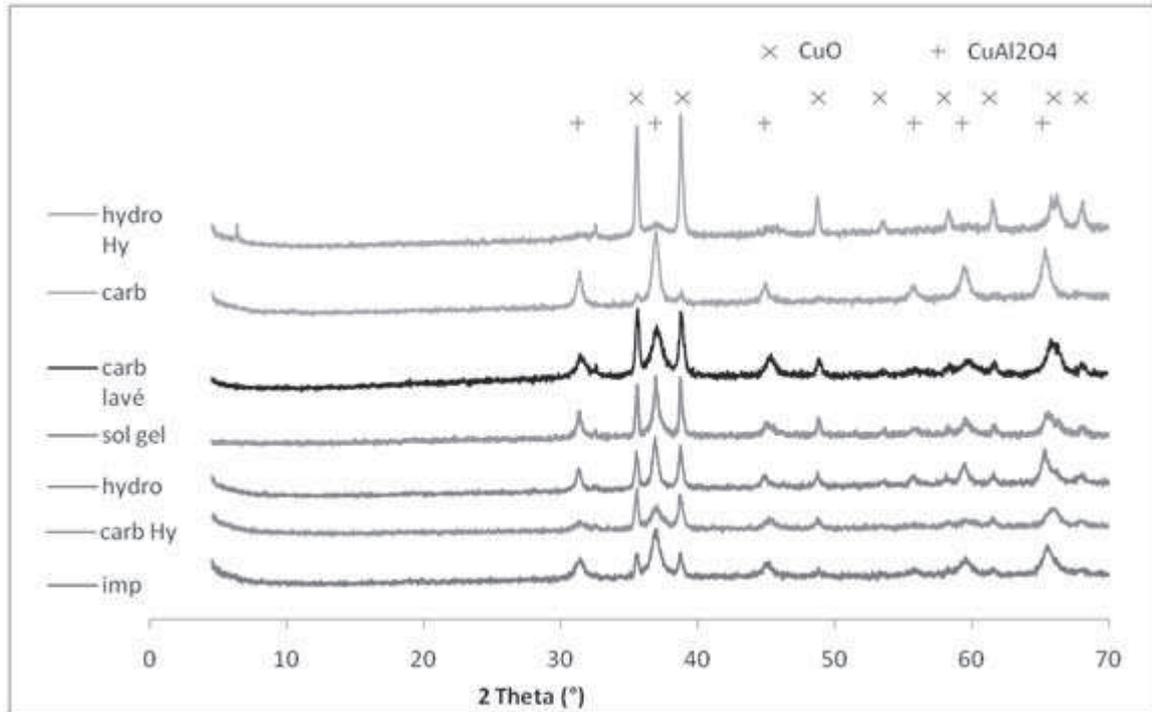


Figure 6 : diffractogrammes des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés pas différentes méthodes et calcinés à 800°C

La taille des particules de CuO et de CuAl₂O₄ a été déterminée par la méthode de Scherrer. Les résultats sont reportés dans le tableau 9. La taille des particules de CuO varie en fonction de la méthode de préparation, celle-ci est comprise entre 50 et 80 nm. Pour les échantillons préparés par les méthodes « carb », « hydro » et le procédé sol gel, les particules de CuAl₂O₄ sont plus petites, leur diamètre est d'environ 20 nm. Le catalyseur préparé par la méthode « imp » contient des particules de CuAl₂O₄ d'environ 12 nm de diamètre. Le lavage du catalyseur préparé par la méthode « carb » avec du carbonate d'ammonium entraine une diminution de la taille des particules de CuAl₂O₄.

Tableau 9 : tailles des particules de CuO des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

Solides		imp	carb	Carb lavé	hydro	Carb HY	Hydro HY	Sol gel
Taille des particules (nm)	CuO	68	-	54	57	57	64	79
	CuAl ₂ O ₄	12	16	12	19	-	-	22

II.4.5 Catalyseurs chromites de cuivre $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$

La figure 7 présente les diffractogrammes des chromites de cuivre $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ préparés par la méthode sol gel. Le chromite de cuivre commercial est étudié à titre de comparaison.

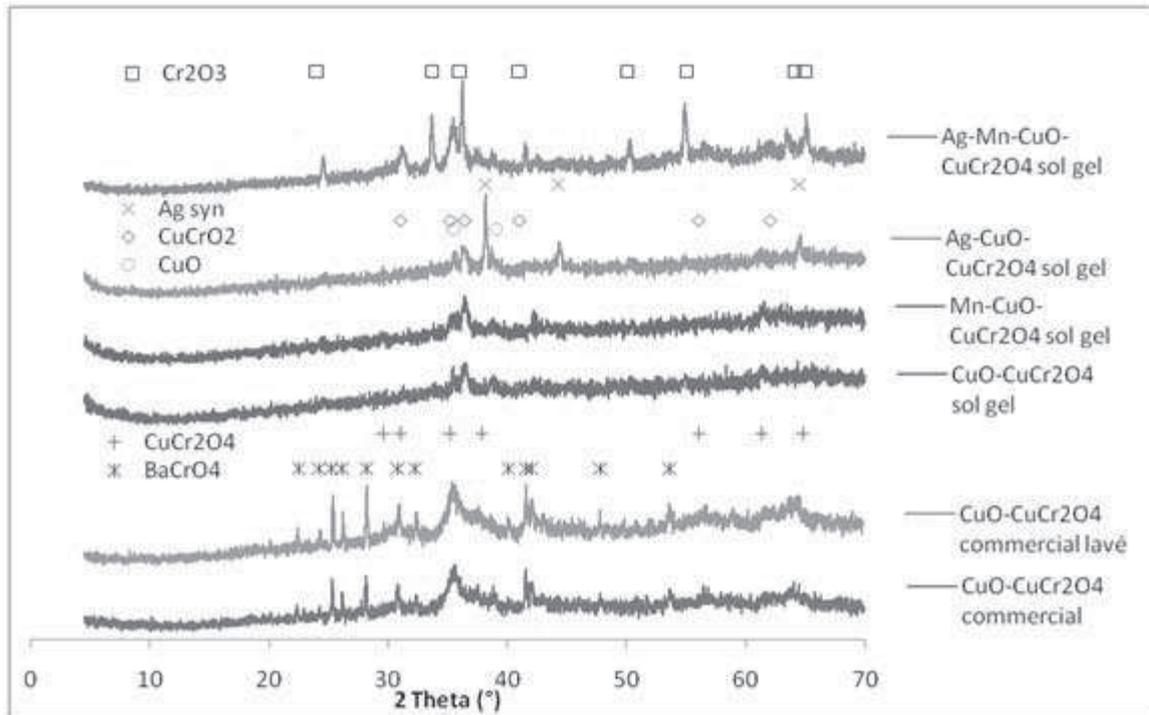


Figure 7 diffractogrammes des chromites de cuivre étudié $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$

Le chromite de cuivre commercial présente un diffractogramme similaire avant et après lavage au carbonate d'ammonium. Les raies caractéristiques de la structure CuCr_2O_4 sont observées sur les deux échantillons. La présence de Baryum comme promoteur est également bien visible avec la présence des raies caractéristiques de BaCrO_4 .

Le chromite de cuivre préparé par la méthode sol gel est mal cristallisé. Les raies de diffractions observées à $2\theta = 36$ et 62° peuvent être attribuées à CuCrO_2 , cependant les raies de diffraction à $2\theta = 31, 41$ et 56° caractéristiques de CuCrO_2 ne sont pas observées. Des raies de diffraction de faible intensité à 35 et 39° peuvent être attribués à CuO . L'échantillon $\text{Mn-CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ présente un diffractogramme similaire à celui du chromite de cuivre « sol gel » non dopé.

Le diffractogramme du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ est semblable aux précédents avec en plus des raies de diffractions caractéristiques de l'argent qui sont observées aux angles $2\theta = 38, 44$ et 54° .

L'échantillon Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ présente une structure mieux cristallisée. Les phases Cr₂O₃ et CuCrO₂ sont clairement identifiables sur le diffractogramme par les raies situées aux angles $2\theta = 24, 34, 36, 41, 50, 55, 64$ et 65 pour Cr₂O₃ et $31, 35, 36, 41, 56$ et 62 pour CuCrO₂.

II.4.6 Catalyseurs à base de palladium et de platine supportés sur alumine (SPH 569)

La figure 8 présente les diffractogrammes des différents catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine. Tous les catalyseurs présentent le diffractogramme de l'alumine. Les raies caractéristiques de Pt et PdO sont peu visibles dans les catalyseurs à l'état frais. En revanche dans les catalyseurs à l'état vieilli, les raies caractéristiques du platine aux angles $2\theta = 40, 46$ et 67° et celles de PdO à $35, 43, 55$ et 60° sont bien présentes. Le catalyseur bimétallique Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par imprégnations successives à l'état frais présente à la fois les raies caractéristiques du platine et de l'oxyde de palladium.

La taille des particules de platine a été déterminée à l'aide de la formule de Scherrer pour le catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais et le 2% Pd-Pt/Al₂O₃. Les valeurs obtenues sont respectivement de 60 et 90 nm. L'imprégnation successive de Pd et de Pt sur alumine entraîne la formation de particules de platine de plus grande taille.

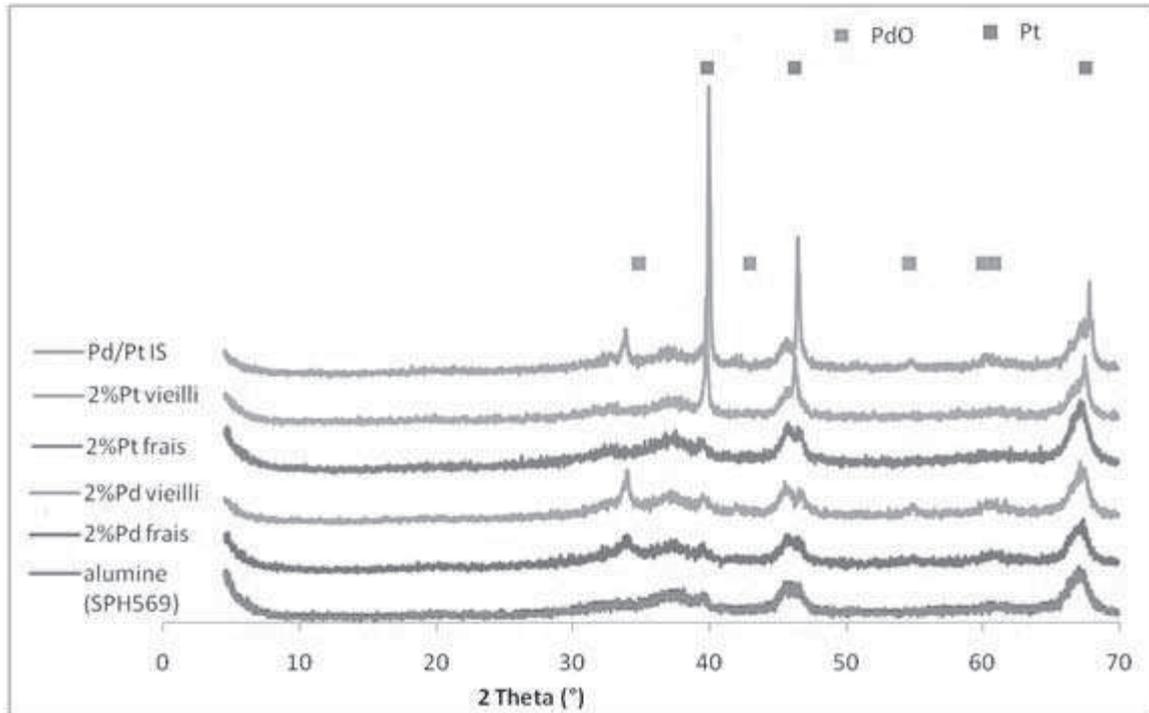


Figure 8 : diffractogrammes des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine

II.5 Réduction en température programmée sous hydrogène (RTP)

La réduction des échantillons a été effectuée sous 1% d'hydrogène dans l'hélium entre 25 et 900°C (rampe de température de 20°C/min). Dans ces conditions on peut espérer réduire tous les espèces cuivre présentes dans les catalyseurs étudiés. En fait, la réduction complète d'espèces Cu^{2+} peu réductibles, comme ceux de la structure CuAl_2O_4 , s'effectue à une température inférieure à 1000°C [6].

La quantité d'hydrogène consommée pour la réduction des ions cuivre pendant l'analyse RTP, est déterminée par intégration du profil RTP. Elle correspond à la réduction complète des ions Cu^{2+} en cuivre métallique.

II.5.1 Catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C [7]

Les RTP et les consommations d'hydrogène correspondantes par les catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600°C sont reportées dans les figures 9 et 10 et le tableau 10.

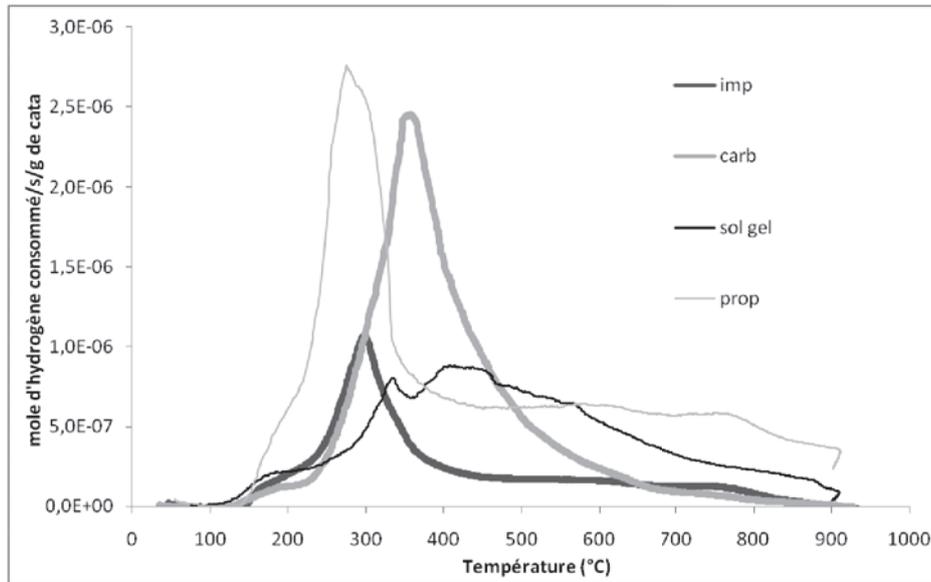


Figure 9 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par les méthodes « imp », « carb », « prop » et « sol gel » et calcinés à 600°C

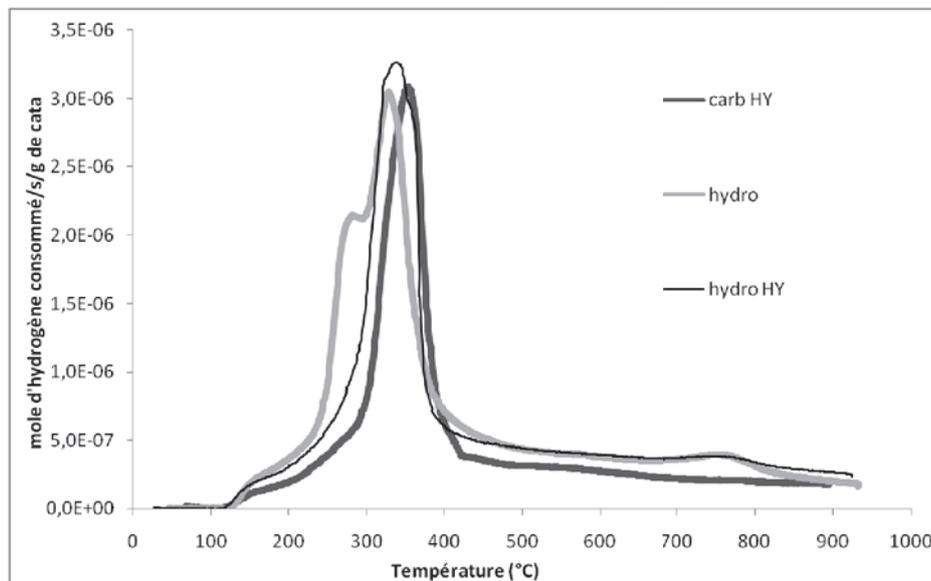


Figure 10 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par les méthodes « carb Hy », « hydro » et « hydro Hy » et calcinés à 600°C

Tableau 10 : quantité d'hydrogène et température correspondant au maximum de consommation d'hydrogène des catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

échantillon	Quantité consommée d'hydrogène (10 ⁻⁴ mol.g ⁻¹ de catalyseur)	Température des pics de réduction (°C).
« imp »	3,6	293
« prop »	6,5	273
« carb »	8,6	350
« carb Hy »	5,1	351
« hydro »	8,4	279 et 325
« hydro Hy »	8,8	332
« sol gel »	5,7	340 et 415

Les consommations d'hydrogène correspondent à la quantité de cuivre à réduire contenu dans les échantillons (si le cuivre est sous la forme Cu²⁺, la consommation maximum d'hydrogène d'un échantillon contenant 5% de cuivre est 0,79.10⁻³ mol.g⁻¹ de catalyseur).

Dans les profils RTP ont peut identifier deux domaines de températures auxquels l'hydrogène est consommé.

Les catalyseurs préparés par les méthodes « prop » présentent un pic de réduction à 275°C qui est attribué à la réduction des particules de CuO bien dispersées à la surface du catalyseur et donc facilement réductibles.

Le profil du catalyseur « hydro » présente en plus un autre pic de consommation d'hydrogène à 325°C. Ce pic correspond à la réduction de particules de CuO (probablement de plus grandes tailles) plus difficilement réductibles.

D'après l'analyse des profils RTP des catalyseurs CuO/Al₂O₃ nous pouvons considérer que les ions cuivre réduits à plus faible température sont les ions les plus accessibles aux réactifs et par conséquent responsable de l'activité catalytique.

Pour les autres catalyseurs étudiés, les profils RTP sont similaires. On observe un maximum de consommation d'hydrogène entre 300 et 350°C qui peut correspondre à la réduction des particules d'oxyde de cuivre de plus grandes taille ou d'espèces d'oxyde de cuivre différents.

II.5.2 Catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

L'analyse RTP et la consommation d'hydrogène correspondante des catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par les différentes méthodes et calcinés à 800°C sont reportés dans les figures 11 et 12 et le tableau 11.

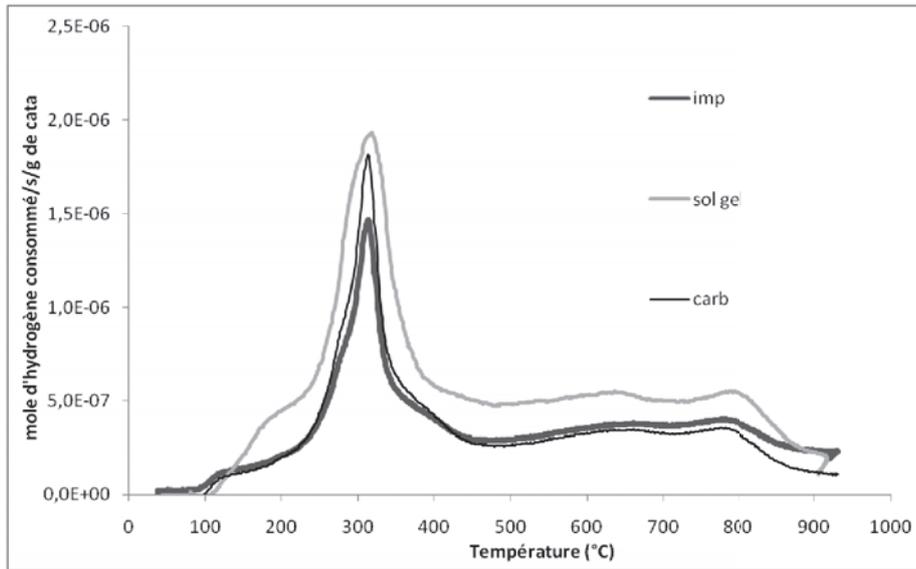


Figure 11 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par les méthodes « imp », « sol gel » et « carb » et calcinés à 800°C

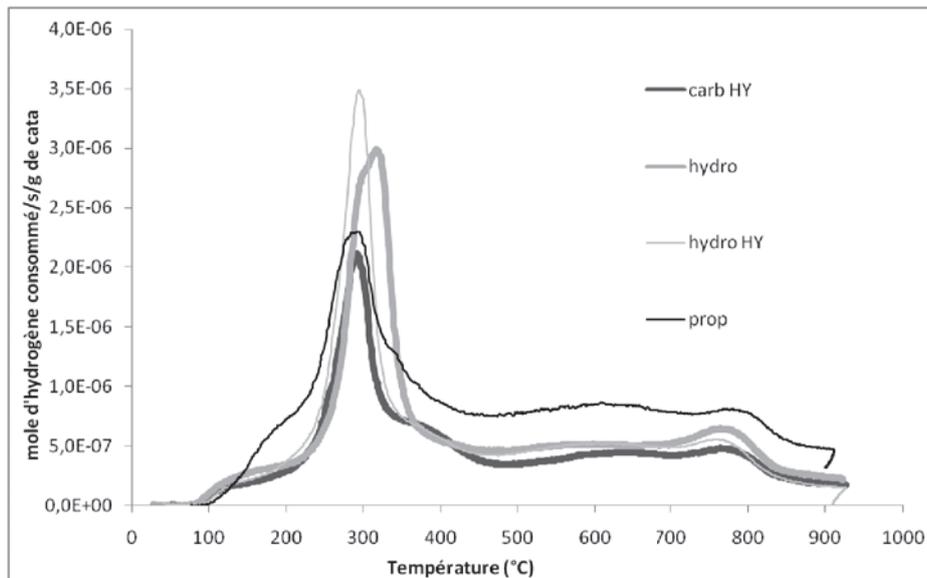


Figure 12 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par les méthodes « carb Hy », « hydro », « hydro Hy » et « prop » et calcinés à 800°C

Tableau 11 : quantité d'hydrogène et température correspondant au maximum de consommation d'hydrogène des catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

échantillon	Quantité consommée d'hydrogène (10 ⁻³ mol.g ⁻¹ de catalyseur)	Température des pics de réduction (°C).
« imp »	4,90	350
« prop »	5,66	312
« carb »	6,77	273
« carb Hy »	7,19	289
« hydro »	8,75	313
« hydro Hy »	10,0	292
« sol gel »	7,85	313

Tous les échantillons testés présentent un seul pic de réduction. Cependant la température du maximum de réduction varie avec la méthode de préparation. L'ordre de réductibilité observé est°: « prop » > « carb Hy » > « hydro Hy » > « carb » ~ « hydro » ~ « sol gel » > « imp ».

II.5.3 Catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

Les profils RTP sous hydrogène des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ calcinés à 600°C sont présentés sur les figures 13 et 14. Les consommations d'hydrogène correspondantes sont reportées dans le tableau 12.

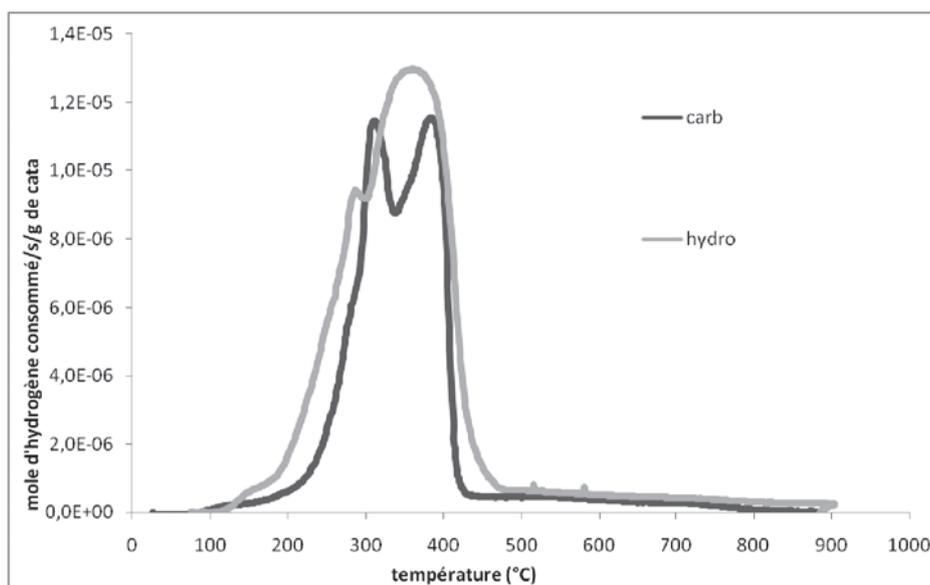


Figure 13 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par les méthodes « carb » et « hydro » et calcinés à 600°C

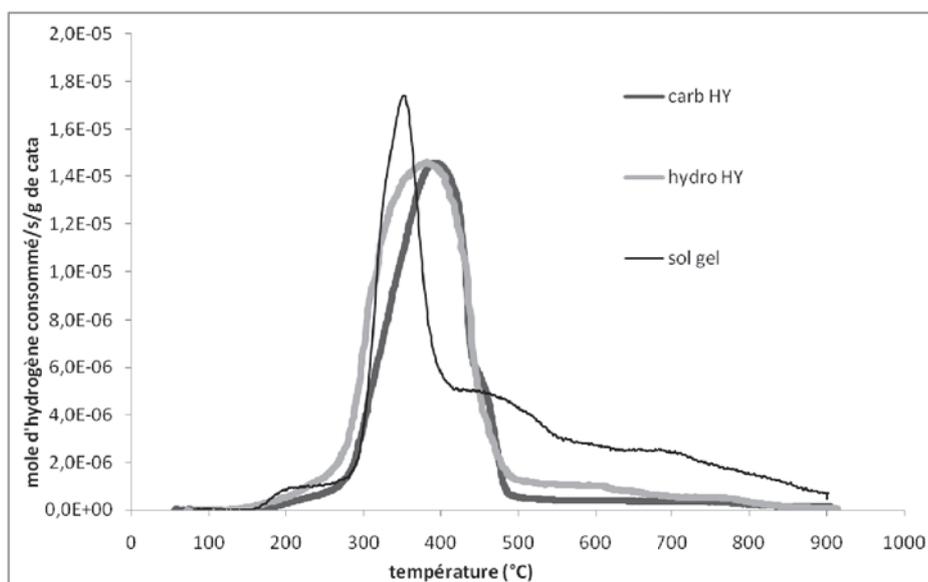


Figure 14 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par les méthodes « carb Hy » ; « hydro Hy » et « sol gel » et calcinés à 600°C

Tableau 12 : quantité d'hydrogène et température correspondant au maximum de consommation d'hydrogène des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

échantillon	Quantité consommée d'hydrogène (10 ⁻³ mol.g ⁻¹ de catalyseur)	Température des pics de réduction (°C).
« imp »	-	-
« carb »	1,59	318 et 392
« carb Hy »	1,81	389
« hydro »	2,29	282 et 347
« hydro Hy »	2,14	375
« sol gel »	7,62	350 et 480 et 690

Les catalyseurs préparés par les méthodes « carb Hy », « hydro Hy » et sol gel présentent un seul pic de réduction (à T > 300 °C) attribué à la présence d'une seule espèce d'oxyde de cuivre dans le catalyseur.

Les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « hydro » en revanche présentent deux pics de réduction correspondant à la présence de deux espèces d'oxyde de cuivre dans le catalyseur. Une espèce bien dispersée et facilement réductible (T < 300°C) et une autre espèce d'oxyde de cuivre plus difficilement réductible (température > 300°C).

On remarque qu'à l'exception du catalyseur préparé par le procédé sol gel, tous les catalyseurs consomment moins d'hydrogène que la quantité nécessaire pour réduire tout le cuivre qu'ils contiennent si celui-ci est sous la forme CuO (5.5.10⁻³ mole pour un catalyseur avec 34 % de cuivre).

II.5.4 Catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

Les profils RTP sous hydrogène des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ calcinés à 800 °C sont présentés sur les figures 15 et 16. Les quantités d'hydrogène consommées par chaque échantillon sont reportées dans le tableau 13.

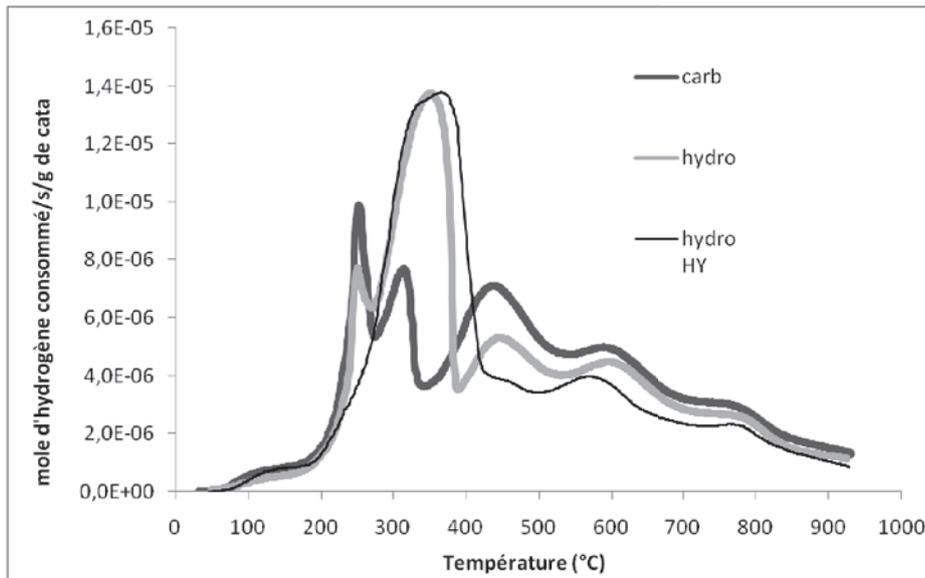


Figure 15 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par les méthodes « carb », « hydro » et « hydro Hy » et calcinés à 800°C

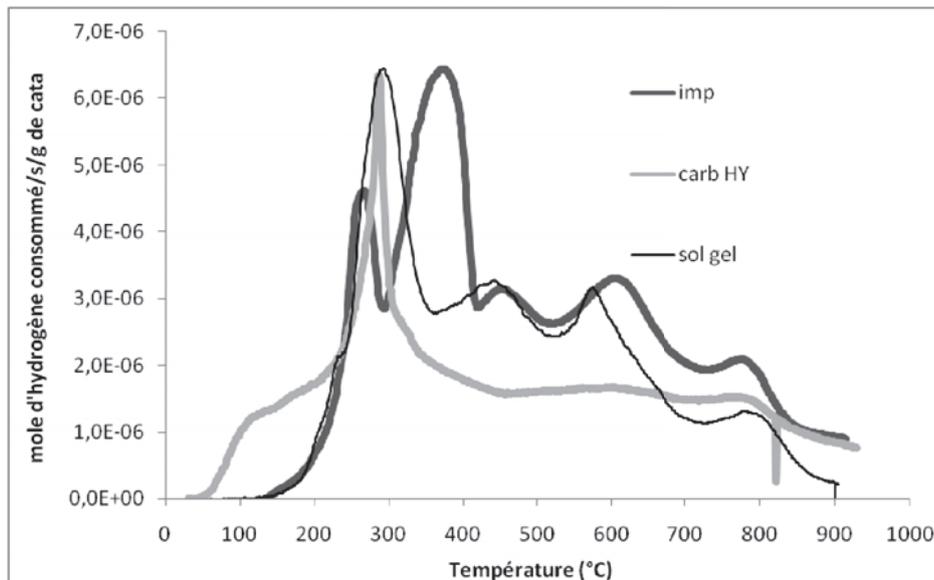


Figure 16 : RTP sous 1% d'hydrogène des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par les méthodes « imp », « carb Hy » et « sol gel » et calcinés à 800°C

Tableau 13 quantité d'hydrogène et température correspondant au maximum de consommation d'hydrogène des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

échantillon	Quantité consommée d'hydrogène (10 ⁻³ mol.g ⁻¹ de catalyseur)	Température des pics de réduction (°C).
« imp »	4,7	265 et 363
« carb »	6,1	250 et 305
« carb Hy »	1,8	281
« hydro »	7,7	248 et 340
« hydro Hy »	8,3	350
« sol gel »	4,5	285

Les catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 800°C présentent plusieurs pics de réductions. Deux domaines de température peuvent être identifiés. Entre 25 et 400 °C les pics de réductions sont attribués aux espèces CuO. Pour des températures supérieures à 400 °C les pics de réductions sont attribués à la réduction des ions cuivre appartenant à la structure CuAl₂O₄.

A l'exception du catalyseur préparé par la méthode « carb Hy » tous les solides préparés dans cette étude présentent des pics de réduction caractéristiques des ions cuivre faisant partis de la structure CuAl₂O₄. La quantité de CuO réduite varie beaucoup en fonction de la méthode de préparation des catalyseurs. Le profil RTP de l'échantillon préparé par la méthode « carb » montre que celui-ci contient probablement du CuO bien dispersé (le diffractogramme de cet échantillon, figure 6, montre des pics de diffraction de faible intensité caractéristique de la présence de CuO). Les catalyseurs préparés par les méthodes « hydro » et « imp » semblent avoir un profil de réduction opposé. Enfin, les échantillons préparés par les méthodes « hydro Hy » et « sol gel » ne présentent qu'un seul pic de consommation d'hydrogène pour des températures inférieures à 400°C caractéristique de la présence d'une seule espèce d'oxyde de cuivre.

II.6 UV-visible

II.6.1 Catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

Les spectres UV-visible des échantillons à base de cuivre supportés sur alumine $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et calcinés à 600°C sont présentés sur la figure 17.

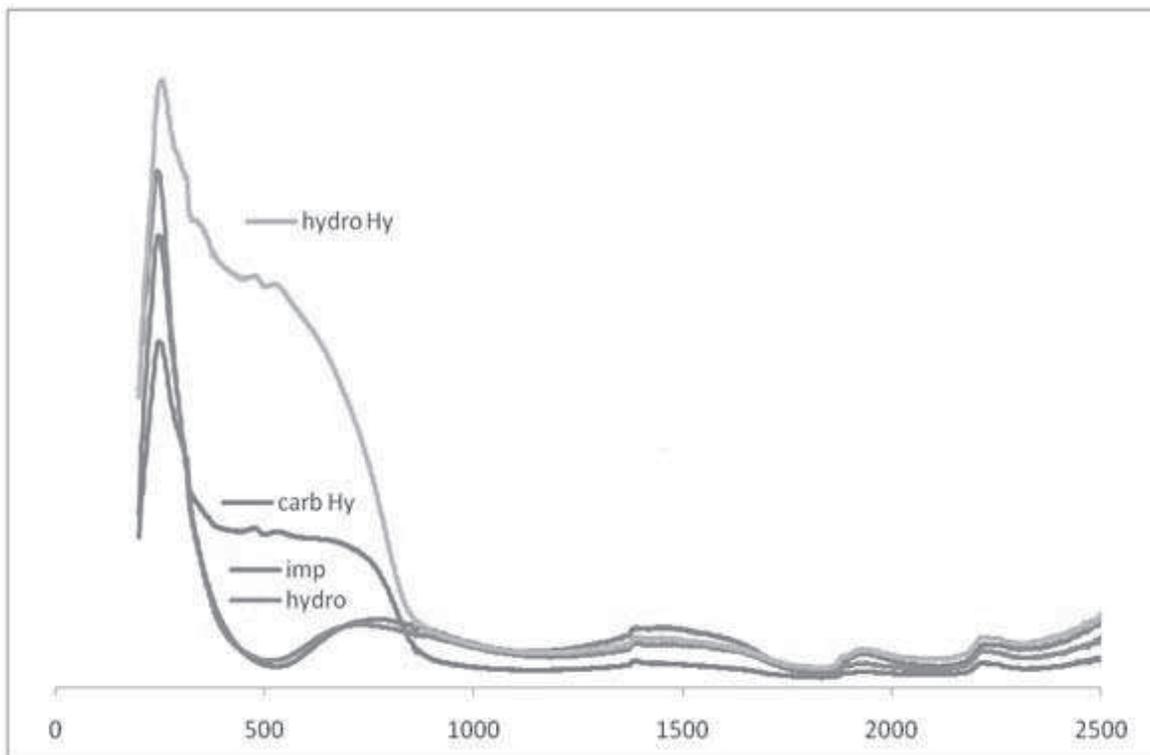


Figure 17 : spectre UV-vis des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

L'épaulement observé sur les spectres à 750 nm correspond à des ions Cu^{2+} dans CuO massique. On remarque également que l'intensité de la bande varie beaucoup avec la méthode de préparation. Celle-ci est plus importante dans les échantillons ayant subi un traitement hydrothermal (« carb Hy » et « hydro Hy ») alors qu'elle est plus faible pour les échantillons « hydro » et « imp ».

On note aussi que tous les échantillons présentent une bande de transfert de charge à 250 nm.

II.6.2 Catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par les différentes méthodes et calcinés à 800°C

Les spectres UV-visible des échantillons à base de cuivre supportés sur alumine $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et calcinés à 800°C sont présentés sur la figure 18.

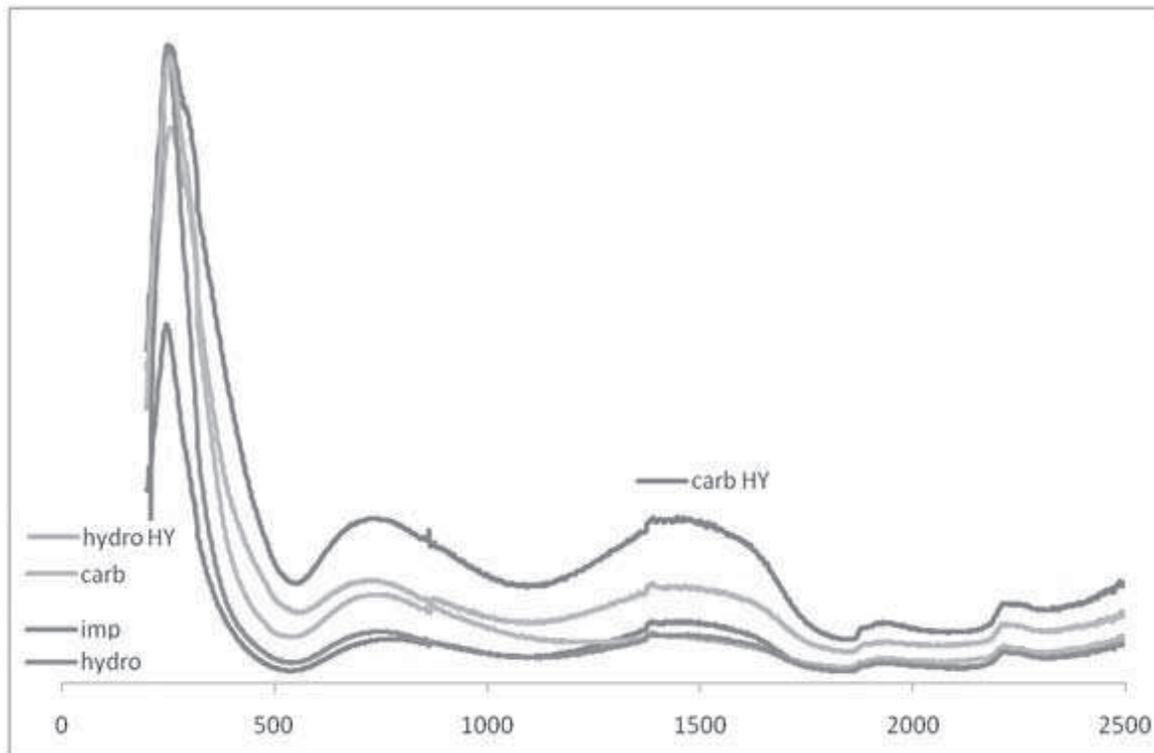


Figure 18 : spectre UV-vis des catalyseurs à base de cuivre supporté ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

Après calcination à 800°C , la bande caractéristique des ions Cu^{2+} centrée vers 750 nm diminue pour tous les catalyseurs. La forte bande de transfert de charge dont le maximum est situé aux environs de 250 nm reste présente pour tous les catalyseurs.

La calcination des solides à 800°C entraîne aussi l'apparition d'une large bande entre 1200 et 1600 nm qui est attribuée à des espèces Cu^{2+} en symétrie tétraédrique (T_d). Cette observation confirme la formation de CuAl_2O_4 dispersé sur Al_2O_3 (le cuivre dans le spinelle est en symétrie T_d), espèce non détectable par DRX (figure 4).

II.6.3 Catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par les différentes méthodes et calcinés à 800°C

Les spectres UV-visible des échantillons CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 800°C sont présentés sur la figure 19.

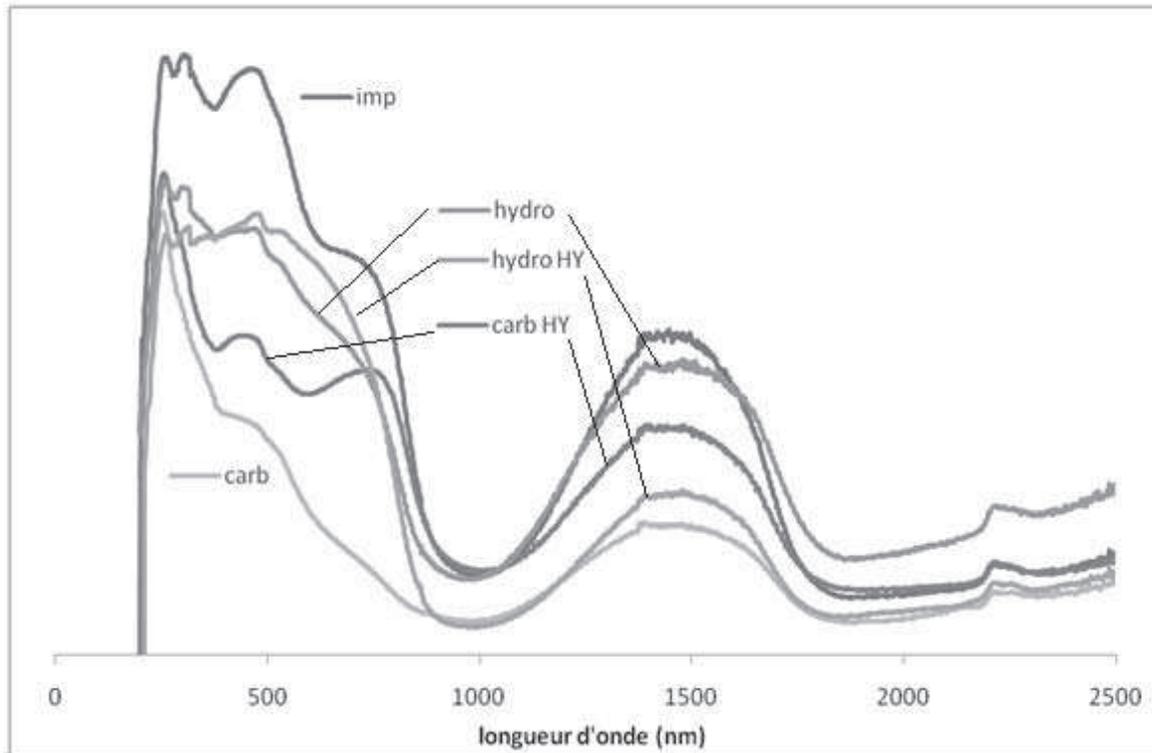


Figure 19 : spectres UV-vis des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

Une large bande entre 1200 et 1600 nm correspondant au cuivre en symétrie T_d est observée.

Une bande à 750 nm est également observée. Elle correspond à la présence de Cu²⁺ dans CuO massif. Elle est quasi inexistante pour le solide préparé par la méthode « carb », cela confirme les observations faites par DRX où l'intensité des raies de diffraction de CuO sont faibles comparées à celles observées dans les autres échantillons.

Enfin la bande de transfert de charge à 250 nm est toujours présente dans tous les échantillons analysés.

II.7 Analyse SPX

Les analyses SPX ont été réalisées sur quelques échantillons à base de cuivre, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ afin de déterminer la composition de surface ainsi que le degré d'oxydation des espèces de cuivre présentes à la surface du catalyseur. Le chromite de cuivre préparé par le procédé sol gel a également été analysé et comparé au chromite de cuivre commercial.

II.7.1 Catalyseurs à base de cuivre $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$

Les échantillons analysés sont $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par les méthodes « carb » et sol gel et calcinés à 800 °C et $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par les méthodes « carb » et « hydro » et « hydro Hy » et calcinés à 800 °C. Ces échantillons ont été sélectionnés car les différentes caractérisations physicochimiques réalisées précédemment ont montré que ces solides présentaient des caractéristiques très différentes.

Les pourcentages atomiques des différentes espèces présentes en surface sont reportés dans le tableau 14. Pour tous les catalyseurs analysés, on observe que la quantité de cuivre en surface est environ deux fois moins importante que la teneur totale mesurée par l'analyse chimique. On remarque aussi que le traitement hydrothermal du précurseur hydro entraîne une diminution de la teneur en cuivre en surface après calcination de celui-ci à 800°C.

Tableau 14 : pourcentage atomique des différentes espèces présentes en surface

Echantillon	Al	Cu	O	C	Cu/Al
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ carb 800	30,7	2,4	56,1	10,8	0,08
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SG 800	30,9	2,0	55,0	12,1	0,07
$\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ carb 800	16,3	13,2	61,5	8,1	0,81
$\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ hydro 800	15,3	14,6	62,5	7,0	0,95
$\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ hydro HY 800	15,8	9,0	61,9	8,3	0,57

Les spectres SPX du cuivre $2p_{3/2}$ présent dans les échantillons $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ sont présentés sur les figures 20 et 21 respectivement. Les spectres SPX sont

similaires dans le cas des échantillons $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO}-\text{CuAl}_2\text{O}_4$. Ils sont caractéristiques des ions Cu^{2+} . Cela a été confirmé pour les solides ayant une structure spinelle par l'énergie cinétique de la raie Auger Cu LMM (réf Handbook : $\text{Cu}2p_{3/2} = 933.7 \text{ eV} / E_{\text{cinétique}} \text{ CuLMM} = 918.1 \text{ eV}$). Cette confirmation n'est pas possible dans le cas des échantillons $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ car la raie Auger n'est pas exploitable du fait de la quantité de cuivre trop faible par rapport à la quantité d'oxygène. La raie Auger du cuivre est superposée à des raies plasmon de l'oxygène.

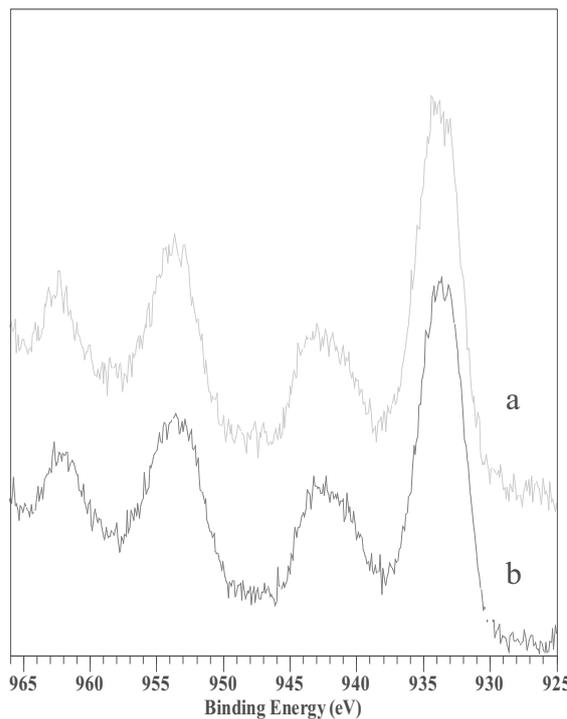


Figure 20 : spectres SPX (raies $2p_{3/2}$ du cuivre) des catalyseurs à base de cuivre $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) carb et (b) sol gel calcinés à 800°C

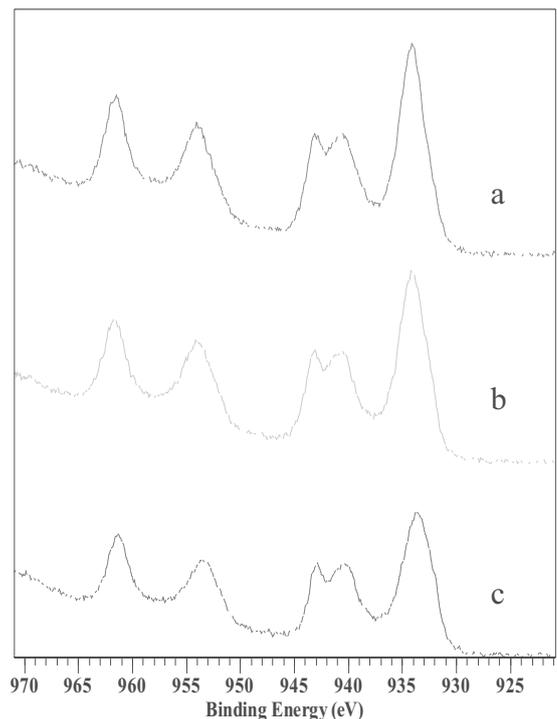


Figure 21 : spectres SPX (raies $2p_{3/2}$ du cuivre) des catalyseurs à base de cuivre $\text{CuO}-\text{CuAl}_2\text{O}_4$: (a) carb, (b) hydro et (c) hydro HY calcinés à 800°C

II.7.2 Catalyseurs à base de cuivre et de chrome

La composition de surface de $\text{CuO}-\text{CuCr}_2\text{O}_4$ préparé par le procédé sol gel a été analysée par SPX. Les pourcentages atomiques des différentes espèces présentes sont reportés dans le tableau 15. Le catalyseur « sol gel » contient environ 8 % de Cu et 23 % de Cr en surface alors que le catalyseur commercial en contient environ 18 % de Cu et 17 % de Cr.

Tableau 15 : pourcentage atomique des différentes espèces en surface présentes dans le chromite de cuivre préparé par le procédé sol gel et le chromite de cuivre commercial

Echantillons	Cu (%)	Cr (%)	O (%)	C (%)	Ba (%)	Cu/Cr
CuO-CuCr ₂ O ₄ commercial	17,61	16,92	51,10	13,50	0,87	1,04
CuO-CuCr ₂ O ₄ « sol gel »	8,30	23,20	52,40	16,10	-	0,36

Les figures 22 et 23 présentent les spectres SPX du chrome 2p_{3/2} et 2p_{1/2} et du cuivre 2p_{3/2} de CuO-CuCr₂O₄ sol gel. Le tableau 16 reporte les degrés d'oxydation des espèces cuivre et chrome présents dans les deux catalyseurs. Deux types d'ions chrome sont observés (Cr³⁺ et Cr⁶⁺). Les deux échantillons contiennent principalement des ions Cr³⁺. La teneur en ions Cr⁶⁺ est, respectivement, de 28 et 36 % dans l'échantillon commercial et dans celui préparé par le procédé sol gel. Dans les deux échantillons 83 % du cuivre présent en surface est sous forme de Cu²⁺. Le reste est composé de Cu⁰ et Cu⁺ qui ne peuvent être différenciés pour être quantifiés car la raie Auger Cu LMM se superpose avec la raie du chrome 2p.

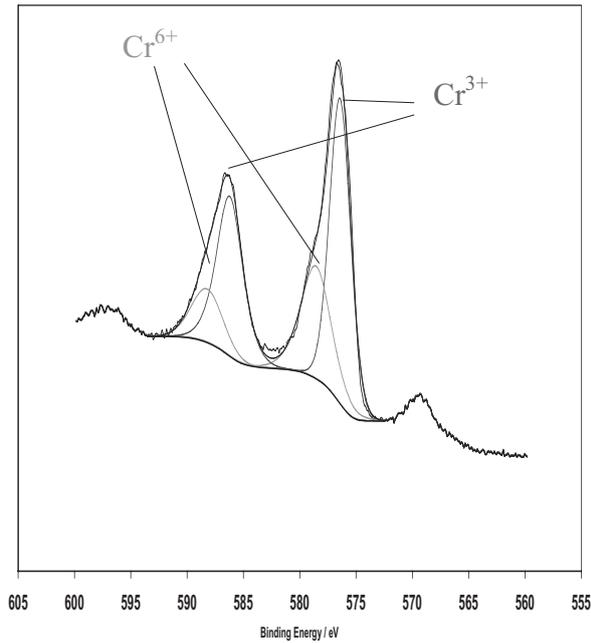


Figure 22 : spectres SPX

(Cr $2p_{3/2}$ et Cr $2p_{1/2}$ avec les composantes Cr^{3+} et Cr^{6+}) de CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »

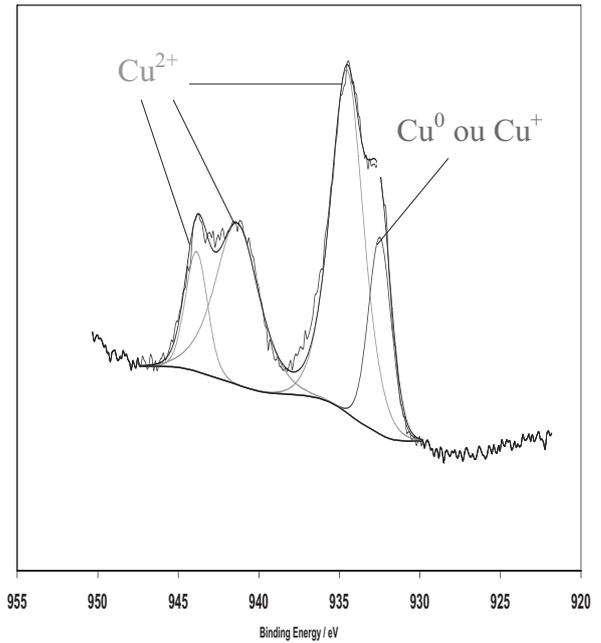


Figure 23 : spectres SPX

(Cu $2p_{3/2}$ avec les composantes Cu^0 (ou Cu^+) et Cu^{2+}) de CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »

Tableau 16 : énergies de liaison et pourcentage des ions cuivre et chrome présents dans les catalyseurs CuO-CuCr₂O₄ (commercial et préparé par le procédé sol gel)

Echantillons	Cu $2p_{3/2}$ Cu^0 ou Cu^+	Cu $2p_{3/2}$ Cu^{2+}	Cr $2p_{3/2}$ Cr^{3+}	Cr $2p_{3/2}$ Cr^{6+}
CuO-CuCr ₂ O ₄ commercial	932,4 eV (17 %)	934,5 eV (83 %)	576,0 eV (72 %)	578,7 eV (28 %)
CuO-CuCr ₂ O ₄ « sol gel »	932,5eV (17 %)	934,5 eV (83 %)	576,3 eV (64 %)	578,6 eV (36 %)

II.8 Mesures d'acidité par adsorption de NH_3 suivi par calorimétrie des catalyseurs $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ préparés par le procédé sol gel et de l'échantillon commercial

Les performances catalytiques ainsi que celles d'adsorption d'un solide donné sont intimement liées à ses propriétés acides ou basiques. Les propriétés acides des chromites de cuivre préparés par le procédé sol gel et de l'échantillon commercial ont été déterminées par microcalorimétrie en utilisant l'ammoniac comme molécule sonde.

II.8.1 Isothermes volumétriques d'adsorption de NH_3

La figure 24 montre l'isotherme volumétrique d'adsorption de NH_3 des chromites de cuivres préparés par le procédé sol gel et de l'échantillon commercial. L'isotherme représente l'augmentation du recouvrement de la surface en fonction de la pression de NH_3 . Au début, l'adsorption de NH_3 sur la surface est totale et la chaleur d'adsorption est très élevée (200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'échantillon préparé par le procédé sol gel et 270 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'échantillon commercial) ce qui montre que l'adsorption est forte. L'adsorption devient ensuite plus faible et augmente linéairement avec la pression, après 400 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'échantillon préparé par le procédé sol gel et après 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le chromite de cuivre commercial.

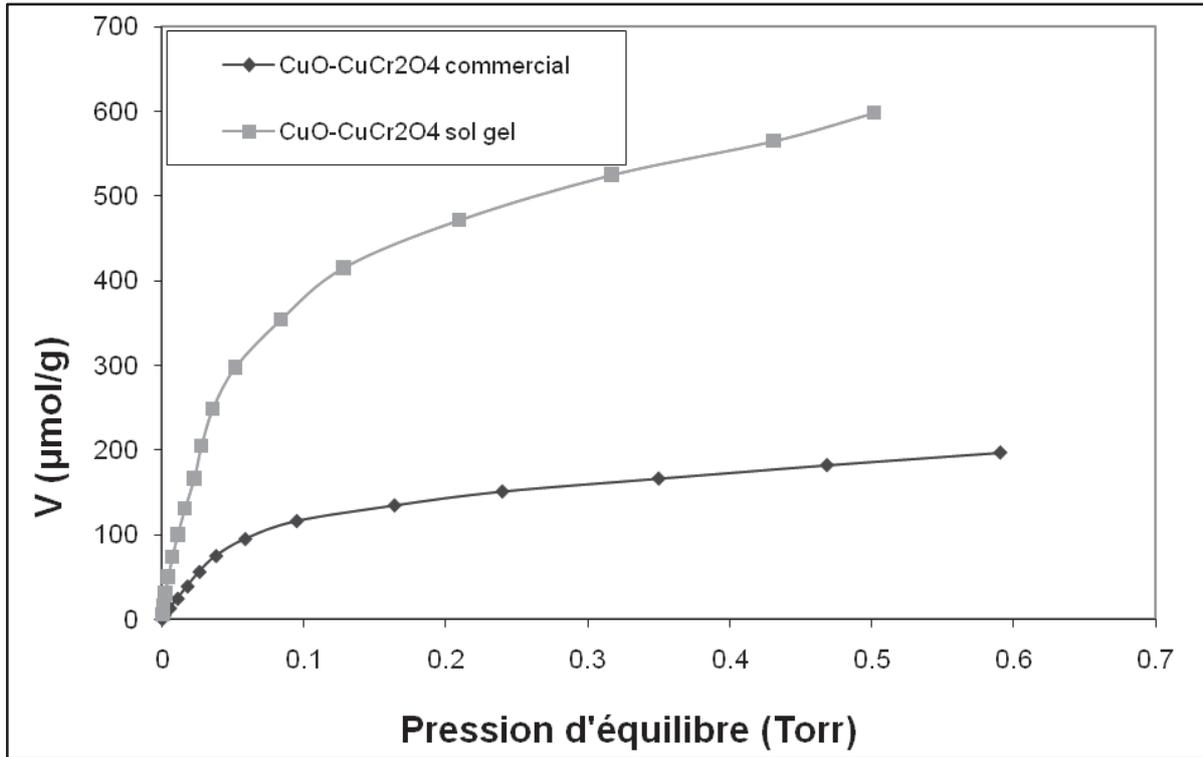


Figure 24 : représentation de l'isotherme volumétrique d'adsorption de NH₃ pour des pressions comprise entre 0-0,6 Torr

II.8.2 Isothermes calorimétriques

La figure 25 montre l'isotherme calorimétrique d'adsorption de NH₃ des chromites de cuivre préparés par le procédé sol gel et de celui du commerce. Cet isotherme permet d'identifier les domaines de recouvrement à chaleur d'adsorption constante. D'après le profil de ces courbes la chaleur intégrale d'adsorption tend vers un maximum de 16 J.g⁻¹ pour l'échantillon commercial. Après adsorption d'un nombre de mole supérieure à 150 μmol.g⁻¹, la surface devient saturée en NH₃. En revanche, dans le cas de l'échantillon préparé par le procédé sol gel, cette valeur augmente constamment.

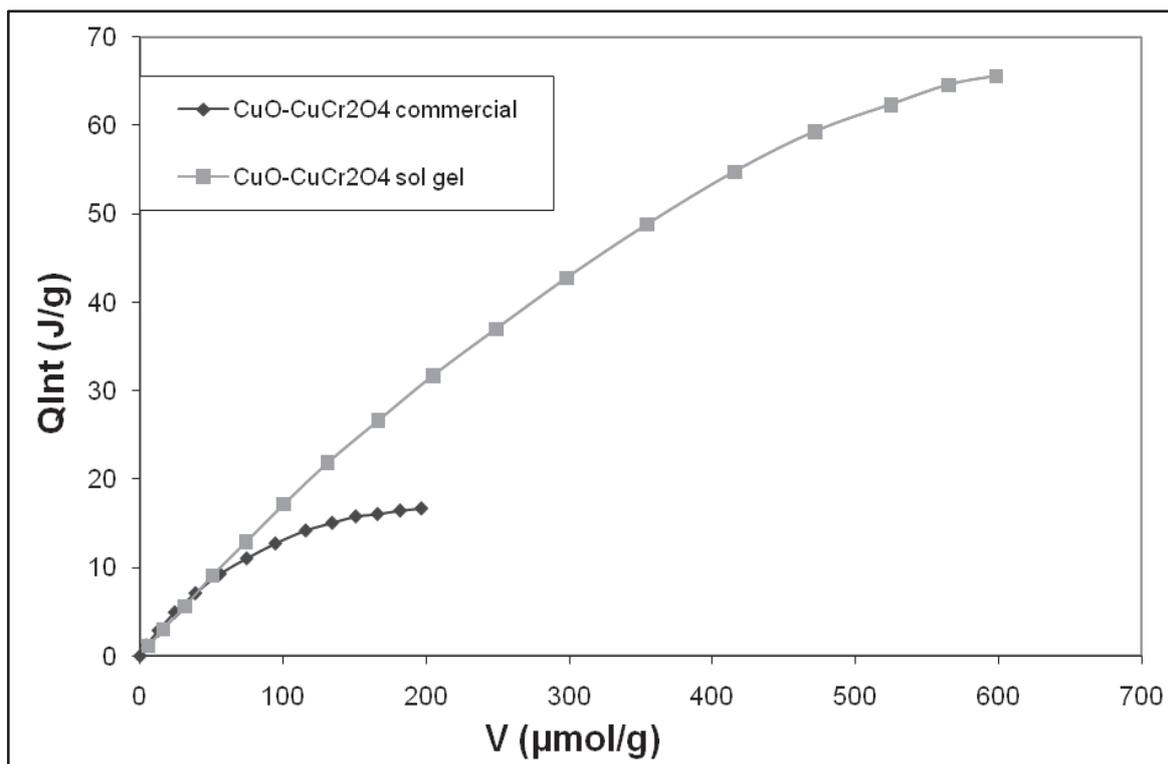


Figure 25 : représentation de l'isotherme calorimétrique d'adsorption de NH_3

II.8.3 Histogrammes des chaleurs différentielles d'adsorption en fonction des quantités d'ammoniac adsorbé par gramme de catalyseur

La force des sites acides peut être évaluée en fonction de leur chaleur d'adsorption :

- Entre 150 et 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: les sites acides sont forts.
- Entre 100 et 150 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: les sites présentent une acidité moyenne.
- Entre 50 et 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: les sites acides sont faibles.

Les chaleurs d'adsorption en fonction de la quantité d'ammoniac adsorbée sont présentées sur la figure 26. On remarque que le nombre de site acides présents dans l'échantillon préparé par le procédé sol gel est beaucoup plus important que celui existant dans l'échantillon commercial. Le catalyseur commercial présente des sites acides très forts mais en faible quantité tandis que ceux du catalyseur $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ sol gel sont forts mais en quantité plus importante. Le catalyseur commercial présente ensuite une faible quantité de

sites acides d'acidité moyenne par rapport au catalyseur préparé par le procédé sol gel qui en contient des quantités beaucoup plus importantes.

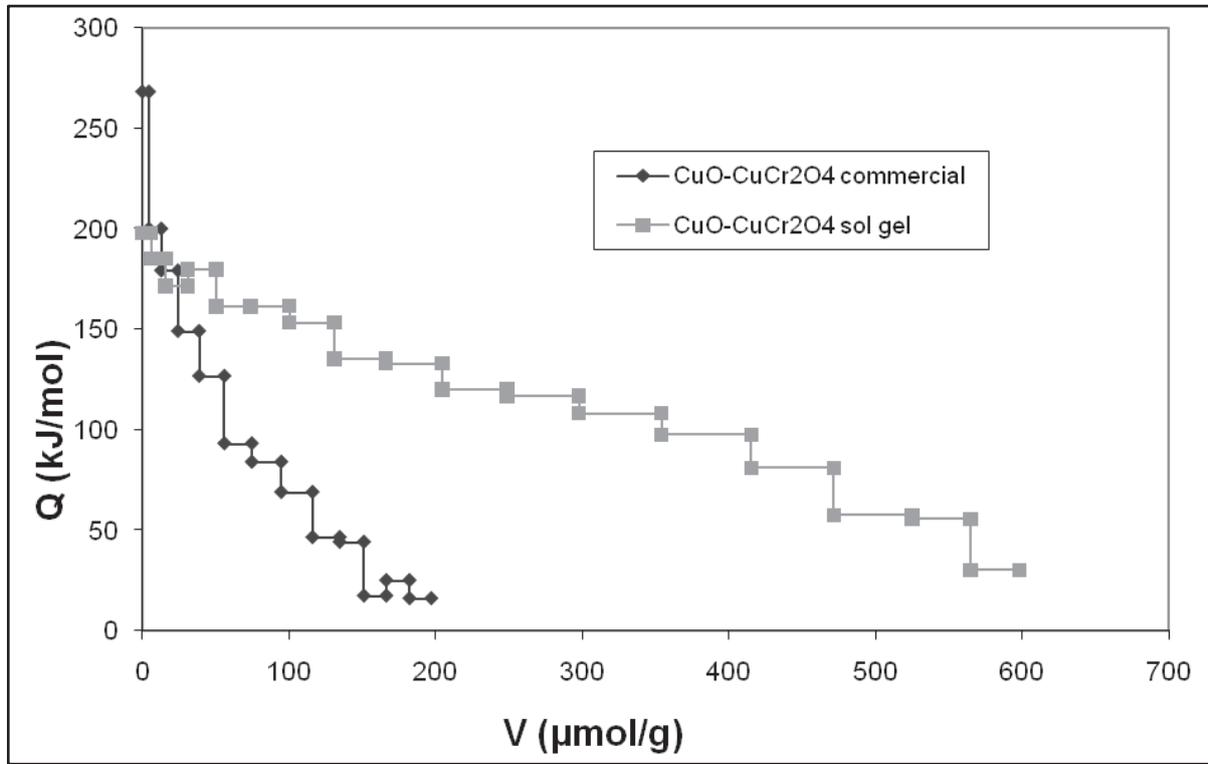


Figure 26 : chaleur différentielle d'adsorption en fonction de la quantité de NH₃ adsorbée

Références bibliographiques

1. R.F., Vogel, G. Marcelin, and W.L. Kehl, *The preparation of controlled pore alumina*. Applied Catalysis, 1984. 12 (2): p. 237-248.
2. J.M.G., Amores, Prieto, M.C., Escribano, V.S., Cristiani, C., Trombetta, M., and Busca, G., *Characterization of coprecipitated aluminium-chromium mixed hydroxides and of the products of their calcination*. Journal of Materials Chemistry, 1997. 7 (9): p. 1887-1893.
3. G., Groppi, M. Bellotto, C. Cristiani, P. Forzatti, P.L. Villa, *Preparation and characterization of hexaaluminate-based materials for catalytic combustion*. Applied Catalysis A: General, 1993. 104 (2): p. 101-108.
4. G., Groppi, C. Cristiani, and P. Forzatti, *Preparation, characterisation and catalytic activity of pure and substituted La-hexaaluminate systems for high temperature catalytic combustion*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. 35 (2): p. 137-148.
5. A. Kaddouri, and C. Mazzocchia, *Thermoanalytic study of some metal propionates synthesised by sol-gel route: a kinetic and thermodynamic study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. 65 (2): p. 253-267.
6. M.C., Marion, E. Garbowski, and M. Primet, *Catalytic Properties of Copper-Oxide Supported on Zinc Aluminate in Methane Combustion*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1991. 87 (11): p. 1795-1800.
7. F.E., López-Suárez, A. Bueno-López, and M.J. Illán-Gómez, *Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 84 (3-4): p. 651-658.

**Chapitre III : oxydation catalytique sélective
de l'ammoniac en azote**

Sommaire

III.1	Introduction, étude bibliographique	83
III.1.1	Catalyseurs métalliques et oxydes métalliques	83
III.1.2	Influence de la concentration en ammoniac	84
III.1.3	Les supports et métaux testés dans la littérature.....	85
III.1.4	Les oxydes métalliques.....	86
III.1.5	Les métaux nobles	91
III.1.6	Mécanisme réactionnel	93
III.1.7	Conclusion	97
III.2	Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO/Al ₂ O ₃	98
III.2.1	Catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C.....	98
III.2.2	Catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C.....	101
III.3	Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO-CuAl ₂ O ₄	104
III.3.1	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C	104
III.3.2	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C	107
III.3.3	Effet du lavage avec carbonate d'ammonium des catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ « carb » et calcinés à 800 °C	110
III.3.4	Effet de l'ajout d'argent sur le catalyseur CuO-CuAl ₂ O ₄ préparé par la méthode d'imprégnation et calciné à 800 °C. (Ag-CuO-CuAl ₂ O ₄ « imp » 800)	111
III.4	Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO-CuCr ₂ O ₄	112

III.5	Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	115
III.5.1	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	115
III.5.2	Ag-CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	116
III.6	Conclusion.....	117
III.6.1	Catalyseurs de cuivre supportés sur alumine (CuO/Al ₂ O ₃).....	117
III.6.2	Spinelles CuO-CuAl ₂ O ₄	118
III.6.3	Catalyseurs chromites de cuivre	119
III.6.4	Les catalyseurs CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	120

III.1 Introduction, étude bibliographique

Le biogaz contient de l'ammoniac susceptible de former des NO_x lors de sa combustion. Escandón et al [1] ont étudié l'oxydation de l'ammoniac sur divers catalyseurs d'oxydation utilisés pour l'élimination des COVs. Les catalyseurs commerciaux 0,5% Pd/ Al_2O_3 et 0,5% Pt/ Al_2O_3 convertissent 50 % de NH_3 (200 ppm NH_3 , 18% O_2 dans l'argon, $F = 0,6 \text{ l.h}^{-1}$) dès 277 et 283 °C respectivement. Un catalyseur bimétallique 0,1% Pd-0,1% Pt/ Al_2O_3 a également été testé, le T_{50} (température nécessaire pour obtenir une conversion de 50 %) obtenu avec ce catalyseur est de 393 °C, car la teneur total en métal noble est beaucoup plus faible que dans le cas précédent. Le principal produit de la réaction d'oxydation est NO, qui reste le seul produit formé pour des températures supérieures à 500 °C. Pour des températures plus basses N_2O est le principal produit de l'oxydation, une faible formation de N_2 est également observée dans le cas du catalyseur 0,5% Pd/ Al_2O_3 . Des méthodes efficaces d'élimination de l'ammoniac existent (lavage à l'eau, ozonisation...), cependant elles coutent cher et / ou produisent de nouveaux polluants. La catalyse est une bonne alternative pour épurer le biogaz. Elle permet de travailler à basse température, avec de grands débits et ne génère pas de pollution. La réaction d'oxydation de l'ammoniac a été largement étudiée dans la littérature [2-5]. En effet l'étude de l'oxydation de l'ammoniac à grande concentration a été étudiée pour la synthèse de l'acide nitrique. Elle est réalisée à 900 °C en présence d'un catalyseur platine rhodié (procédé Ostwald). Les études à faible concentration sont plus récentes. Une revue de ces différentes études est réalisée en se focalisant principalement sur celles ayant lieu à basse température. Dans un premier temps on rappellera la revue de Il'chenko et Godolets. Puis nous verrons l'influence de la concentration en ammoniac sur la réaction. On s'intéressera ensuite aux études portant sur les différents supports utilisés. Enfin différents oxydes métalliques et métaux nobles testés dans la littérature seront passés en revue. Enfin une revue des différents mécanismes réactionnels proposés dans la littérature sera réalisée.

III.1.1 Catalyseurs métalliques et oxydes métalliques

Il'chenko et Godolets [5] ont fait une revue en 1976 sur la catalyse d'oxydation de l'ammoniac. Ils ont reporté les activités de plusieurs métaux et oxydes métalliques en

oxydation de l'ammoniac à basse température et à pression atmosphérique. Les conditions opératoires sont ; 10 % d'ammoniac et de 90 % d'oxygène.

Les vitesses de la réaction ont été mesurées pour chaque métal à 300°C. L'ordre suivant d'activité des métaux a été obtenu : Pt > Pd > Cu > Ag > Au > Fe > W > Ti. A basse température les principaux produits de la réaction sont N₂ et N₂O. Il a également été observé que la sélectivité en azote décroît avec la température au profit de la formation de NO_x.

Les vitesses d'oxydation de l'ammoniac ont également été déterminées sur un panel d'oxydes métalliques à 230°C. L'ordre suivant d'activité a été obtenu : Co₃O₄, MnO₂ > CuO > CaO > NiO > Bi₂O₃ > Fe₂O₃ > V₂O₅ > TiO₂ > CdO > PbO > ZnO > SnO₂ > ZrO₂ > MoO₃ > WO₃. Les auteurs remarquent que la sélectivité en azote de ces catalyseurs décroît avec l'augmentation de la conversion.

L'effet des conditions opératoires sur les performances de ces catalyseurs est le même pour les métaux que pour les oxydes métalliques. Une augmentation de la température et du rapport O₂/NH₃ entraîne une augmentation de l'activité et une baisse de la sélectivité en azote.

Cette étude a été réalisée sur des concentrations d'ammoniac beaucoup plus importantes que celles existantes dans le biogaz.

III.1.2 Influence de la concentration en ammoniac

De Boer et al [3] ont montré que la concentration en ammoniac fait varier la sélectivité en azote et aussi l'activité du catalyseur. Par exemple le catalyseur 26% MoO₃/SiO₂ a montré une sélectivité de 80 % en azote à 450 °C pour une concentration de 4200 ppm d'ammoniac. Si la concentration d'ammoniac est diminuée à 1000 ppm la sélectivité en azote n'est plus que de 22 %.

Lietti et al [6] ont également réalisé cette réaction sur des catalyseurs de type MoO₃/SiO₂ en faisant varier la concentration en ammoniac de 70 à 960 ppm. Comme précédemment une diminution de la sélectivité en azote est observée avec la baisse de la concentration d'ammoniac.

En revanche une autre étude sur des catalyseurs de type Fe-ZSM-5 [7] a montré une augmentation de l'activité avec une baisse de la concentration d'ammoniac. La sélectivité

en azote obtenue reste, selon les auteurs, élevée quelque soit la concentration en ammoniac utilisée (de 10 à 1000 ppm).

III.1.3 Les supports et métaux testés dans la littérature

Différents supports de types oxydes métalliques ou zéolithiques ont été étudié dans la littérature pour la réaction d'oxydation catalytique de l'ammoniac en azote. Amblard et al ont testé divers oxydes métalliques et une zéolithe en oxydation de l'ammoniac [8]. L'espèce active de référence est le nickel. Les tests catalytiques ont été réalisés avec 1000 ppm d'ammoniac, 18 % d'oxygène dans l'azote avec une VVH de 61000 h⁻¹. L'activité décroît dans l'ordre suivant pour les supports étudiés : γ -Al₂O₃, ZrO₂, MgO > SiO₂ > TiO₂ > ZSM-5. La sélectivité en azote est également fortement modifiée en fonction de la nature du support. Les auteurs remarquent que l'alumine permet d'obtenir la sélectivité en azote la plus importante, et se présente donc comme un support de choix pour la SCO (Oxydation Catalytique Sélective) de l'ammoniac.

Par ailleurs Long et Yang se sont également intéressés à l'influence du support sur des catalyseurs à base de fer. Ces supports sont Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂ préparés par la méthode sol-gel [9]. Les catalyseurs ont été préparés à partir de sulfate de fer ou de nitrate de fer. Les auteurs remarquent que les catalyseurs préparés à partir de sulfate de fer sont plus sélectifs en azote que ceux préparés à partir du nitrate correspondant. L'activité obtenue augmente dans l'ordre suivant selon le support utilisé : SiO₂ < ZrO₂ < TiO₂ < Al₂O₃.

Une étude sur des supports de type zéolithe échangés avec du fer à également été réalisée [7]. Le rendement en azote observé décroît dans l'ordre suivant : Fe-ZSM-5, Fe-MOR, Fe-HEU > Fe-Y, Fe-Beta > Fe-FER, Fe-CHA. Les auteurs remarquent qu'une teneur importante en fer, un faible rapport Si/Al, une faible concentration d'ammoniac et une faible VVH sont favorables pour l'obtention d'une bonne activité en SCO de l'ammoniac.

Qi et al ont également étudié les performances du fer déposé sur différentes zéolithes en SCO de l'ammoniac. Les catalyseurs ont été préparés par sublimation de FeCl₃ dans un intervalle de température compris entre 350 et 700 °C [10]. Le rendement en azote obtenu sur ces catalyseurs décroît dans l'ordre suivant : Fe-ZSM-5 > Fe-MOR >

Fe-FER > Fe-Beta > Fe-Y. Aucune formation de N₂O n'est observée, le seul sous produit formé est NO. Un rendement en azote proche de 99 % est obtenu sur Fe-ZSM-5 à 400 °C.

Gang et al ont testé les performances de différents métaux supportés sur alumine et sur zéolithe Y en oxydation de l'ammoniac [4]. Les tests réalisés sur la zéolithe montrent que parmi les différents métaux testés (teneur massique variable entre 5 et 15 % Cu, Na, Co, Ag, Zn, Mn et Fe) seul le cuivre est actif en oxydation de l'ammoniac (conditions opératoires : NH₃ :1,33%, O₂ :0,91%, H₂O :2,08% dans He). Le cuivre déposé sur alumine s'est révélé être moins actif que celui déposé sur zéolithe. Cette différence est attribuée à une meilleure dispersion du cuivre dans la zéolithe.

Parmi les différents supports étudiés dans la littérature l'alumine semble donc être un bon support pour la réaction d'oxydation de l'ammoniac. Les supports de type zéolithe permettent également d'obtenir de bons résultats, particulièrement si ceux-ci sont substitués par du fer.

III.1.4 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont été beaucoup étudiés dans la littérature en oxydation de l'ammoniac. Une revue des ces différentes études va être réalisée. Dans un premier temps en se focalisant sur celles réalisant un comparatif entre les différents métaux testés. On s'intéressera ensuite plus particulièrement au catalyseur d'argent et de cuivre. Enfin quelques catalyseurs plus exotiques seront également passés en revue.

Amblard et al [8] ont testé divers métaux de transitions supportés sur alumine. Ils ont montré que l'activité catalytique décroît dans l'ordre suivant : Mn > Co > Fe > Ni > Zn > Mg (conditions opératoire : 1000 ppm d'ammoniac, 18 % d'oxygène dans l'azote avec une VVH de 61000 h⁻¹). Ils notent également que le zinc présente une activité similaire à celle de l'alumine et que le magnésium conduit à une baisse d'activité par rapport à celle observée en présence d'alumine. Ces catalyseurs présentent un maximum de sélectivité en azote dans l'intervalle de température 500-600 °C. A l'exception du manganèse pour qui le maximum de sélectivité en azote se situe à 300 °C, Le maximum de sélectivité en azote décroît dans l'ordre suivant : Fe, Ni (~90 %) > Zn (~87 %) > Mg (~80 %), Mn > Co (~75 %).

Long et Yang [11] ont étudié l'oxydation de l'ammoniac sur des catalyseurs à base de zéolithe ZSM-5 échangées avec différents métaux (conditions opératoires : 1000 ppm NH₃, 2% O₂, dans l'hélium, VVH = 2,3 * 10⁵ h⁻¹). Le rendement en azote obtenu sur ces catalyseurs augmente dans l'ordre suivant : Co-ZSM-5 ≈ Ni-ZSM-5 < Mn-ZSM-5 < H-ZSM-5 < Pd-ZSM-5 < Cr-ZSM-5 < Cu-ZSM-5 < Fe-ZSM-5. Le rendement en azote atteint 99 % pour le Fe-ZSM-5 à 450°C. L'effet de l'ajout de 500 ppm de SO₂ et de 4 % d'eau sur la réaction d'oxydation sélective de l'ammoniac a également été étudié. Une baisse de l'activité est observée en présence d'eau, celle-ci est encore plus importante en présence de SO₂. Les auteurs remarquent que la baisse d'activité des catalyseurs utilisés est moins marquée aux hautes températures.

Gang et al ont également étudié l'oxydation catalytique de l'ammoniac et plus particulièrement sur des catalyseurs à base de cuivre [4, 12, 13] et d'argent supportés [13-15] (conditions opératoires : 11400 ppm NH₃, 8,4% O₂ dans l'hélium, débit : 74,7 ml.min⁻¹, m_{cata} = 200 mg). Différentes teneurs de cuivre ont été utilisées (cuivre supporté sur alumine ou échangé sur une zéolithe Y) [12]. Une teneur optimale en cuivre de 10 % massique est obtenue pour les catalyseurs de cuivre supporté sur alumine. Les auteurs supposent qu'une espèce de surface de type aluminat «CuAl₂O₄» serait l'espèce active. Il a été observé qu'une teneur importante en cuivre dans le catalyseur entraînait la formation de grosses particules d'oxyde de cuivre moins active en oxydation de l'ammoniac [16]. Des clichés de microscopie électronique à haute résolution et les spectres UV-vis ne montrent pas de particules d'oxydes de cuivre pour des teneurs en cuivre inférieures à 10 %. Dans le cas de la zéolithe Y, une augmentation du pourcentage en cuivre entraîne une augmentation de l'activité. Les désorption en température programmée (DTP) réalisées en présence de NH₃ sur ces catalyseurs indiquent la présence de trois types d'espèces actives, dont deux à basse température. En outre les spectres UV de ces catalyseurs permettent de les définir comme des espèces de types [Cu-O-Cu]²⁺.

Un traitement à la soude des zéolithes Cu-Y a permis d'augmenter l'activité des catalyseurs. Les auteurs expliquent cette variation de l'activité par une augmentation du nombre des espèces de cuivre active à basse température. Les sélectivités en azote observées sont toujours supérieures à 90 %, cependant des tests à plus faibles concentrations d'ammoniac donnent lieu à des sélectivités en azote plus faibles.

L'élément argent, particulièrement actif en oxydation de l'ammoniac, a également été étudié par Gang et al [15]. Ces derniers ont testé des catalyseurs à base d'argent massique ou supportés sur alumine ou sur silice. Les tests catalytiques ont montré un comportement similaire en oxydation de l'ammoniac de la poudre d'argent et de l'argent supporté sur silice. Une conversion de 100 % est obtenue pour des températures inférieures à 200 °C (1000 ppm d'ammoniac, 10% d'oxygène dans He, 50 ml.min⁻¹, 0,1 g de catalyseur). Le principal produit de la réaction à basse température est N₂O. Le catalyseur Ag/Al₂O₃ présente une activité similaire à l'argent massique mais est en revanche plus sélectif en azote. Une comparaison est réalisée avec les catalyseurs 1,2% Ir/Al₂O₃ et 1,2% Pt/Al₂O₃, et les résultats obtenus avec l'argent montrent que ce dernier est à la fois plus actif et plus sélectif que les métaux nobles supportés.

Zhang et al ont également étudié des catalyseurs à base d'argent, préparés par différentes méthodes (imprégnation, imprégnation à sec et sol gel) [17]. Ils observent une conversion totale de l'ammoniac à partir de 150 °C dans leurs conditions opératoires avec les catalyseurs préparés par les méthodes d'imprégnation. Ag⁰ semble être à l'origine de l'activité catalytique en SCO de l'ammoniac pour des températures inférieures à 140 °C et Ag⁺ pour des températures supérieures. Les différentes caractérisations réalisées montrent qu'un catalyseur avec une grande surface et des particules d'argent bien dispersées favorise l'activité en oxydation de l'ammoniac tandis que des grosses particules d'argent permettent d'obtenir une meilleure sélectivité en azote.

Bien que très actif l'argent n'est cependant pas suffisamment sélectif en azote (~80 %) et forme une quantité trop importante de NO et de N₂O qui sont considérés plus nocifs que l'ammoniac. Afin de pallier à ce problème, des catalyseurs bimétalliques ont été préparés par co-imprégnation d'argent et de cuivre [13]. Une augmentation de la sélectivité en azote est observée avec une diminution du rapport Ag/Cu. L'activité diminue avec l'augmentation de ce rapport. Le rapport Ag/Cu permettant d'obtenir le meilleur compromis entre activité et sélectivité est compris entre 1 et 3. Des tests avec un mélange mécanique des catalyseurs 10% Cu /Al₂O₃ et 10% Ag/Al₂O₃ montre des résultats similaires au catalyseur à base d'argent seul. Une forte proximité ou une interaction chimique intime semble donc nécessaire pour augmenter la sélectivité en azote. Les diverses caractérisations réalisées montrent qu'aucun alliage Cu/Ag ne s'est formé à la surface du catalyseur (alliage thermodynamiquement instable). La structure du catalyseur

consisterait en une monocouche de cuivre sur laquelle des particules d'argent de taille variable sont déposés. L'effet de promotion par le cuivre peut s'expliquer par un mécanisme bi fonctionnel. L'argent oxyde l'ammoniac en NO. Le cuivre réalise ensuite la SCR (réduction catalytique sélective) du NO formé en azote avec l'ammoniac n'ayant pas encore réagi.

Curtin et al ont étudié l'oxydation de l'ammoniac en azote sur des catalyseurs 4,3% Cu/Al₂O₃, sur lesquels ils ont imprégné un second métal (Pb, Ni, Co, Sn ou Cr) [18]. Le catalyseur monométallique est très actif en oxydation de l'ammoniac en azote. L'addition de Cr ou de Pb ne permet pas d'améliorer l'activité du catalyseur mais plutôt sa sélectivité en azote. Il a été observé aussi que Ni, Co et Sn permettent d'augmenter l'activité en oxydation de l'ammoniac mais que la sélectivité en azote diminue au profit d'une formation plus importante de N₂O. L'addition d'eau ou de SO₂ sur ces catalyseurs a entraîné une baisse d'activité et une augmentation de la sélectivité en azote.

Lee et Al [19] ont testé le minerai de manganèse en oxydation de l'ammoniac et l'ont comparé aux phases pures de MnO₂ et Mn₂O₃. L'activité catalytique a été mesurée entre la température ambiante et 250 °C. Le manganèse est très actif en oxydation de l'ammoniac (c'est le plus actif des oxydes métalliques) et le maximum de conversion est atteint dès 200, 210 et 240 °C respectivement pour Mn₂O₄, MnO₂ et le minerai. La sélectivité en azote diminue avec la température sur les trois catalyseurs (de 90 à 60 %). La plus faible activité du minerai s'explique par le fait qu'il contient d'autres oxydes métalliques. Cependant la présence de ces oxydes permet au minerai d'être plus sélectif que les phases MnO₂ et Mn₂O₃ pures.

Chmielarz et al [20] ont étudié l'oxydation de l'ammoniac sur des hydrotalcites de type Mg-Al-Me avec Me = Fe, Cu, Co, Ni. Ils ont montré que l'introduction d'un oxyde métallique dans la matrice Mg-Al-O influe fortement sur la sélectivité en azote et l'activité en oxydation de l'ammoniac. L'activité des différents métaux de transitions testés décroît dans l'ordre suivant (conditions opératoires : 0,5% NH₃, 2,5% O₂ dans He, VVH = 30000 h⁻¹) : Cu > Co > Ni > Fe. La sélectivité en azote observée décroît dans l'ordre quasiment inverse : Fe > Ni > Cu > Co. Des réductions en température programmée sous hydrogène (RTP) de ces catalyseurs ont montré que plus l'oxygène est

fortement lié, plus la sélectivité en azote augmente (à l'exception du cuivre). Une étude sur l'effet de la teneur en cuivre a montré que plus celle-ci est importante, plus la sélectivité en azote diminue. Ce phénomène est expliqué par la formation de clusters d'oxydes métalliques en surface (pour les fortes teneurs) dont la force des liaisons oxygène est plus faible que pour des cations isolés (faible charge).

Lietti et al [21] ont testé des hexaaluminates substitués par différents métaux de transitions (Mn, Co, Fe, Ni, Cr) en oxydation de l'ammoniac (500 ppm de NH_3 , 2% O_2 dans He). Tous les échantillons étudiés présentent une activité similaire (le T_{50} est compris entre 400 et 450 °C) et tous forment une quantité importante de NO qui présente un maximum de sélectivité entre 600 et 800 °C selon le métal de substitution. La sélectivité en NO décroît aux hautes températures au profit de celle de N_2 . Cette augmentation de la sélectivité aux hautes températures a été attribuée à une réduction de NO par l'ammoniac qui n'a pas encore réagi.

Dans une autre étude, Lietti et al [6] ont étudié des catalyseurs de type $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Ils ont fait varier la teneur en Mo et ont montré que plus celle-ci était importante, plus l'activité et la sélectivité en azote augmentaient. Un rendement de 85 % en azote a été obtenu à 500 °C sur le catalyseur contenant le pourcentage de molybdène le plus élevé (21 % en masse). L'addition d'eau au flux réactionnel a montré une baisse de l'activité avec un déplacement de la température d'environ 50 °C sur la courbe d'activité. En revanche une augmentation de la sélectivité en azote est observée en présence d'eau. Un dopage par Pb, Bi et Te a été réalisé sur le catalyseur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Il a été observé que seul Bi permettait d'augmenter l'activité pour des températures supérieures à 350 °C. En revanche les promoteurs Bi et Pb permettent de maintenir la sélectivité aux fortes conversions, les auteurs remarquent qu'un rendement en azote proche de 100 % peut être obtenu sur le catalyseur dopé au bismuth à 400 °C.

Ghandi et Shefel [22] ont étudié des molybdates de cuivre, de fer et de cobalt supportés sur alumine ou sur un monolithe cordiérite en oxydation de l'ammoniac et les ont comparés aux oxydes purs de cuivre et de molybdène (conditions opératoire : 500 ppm NH_3 , 3% O_2 , en absence ou en présence 10 % d'eau dans l'azote, $\text{VVH} = 40000 \text{ h}^{-1}$). Parmi tous les catalyseurs étudiés, celui à base de cuivre s'est révélé être le plus actif et le

plus sélectif en oxydation de l'ammoniac en azote. En présence d'eau une chute importante de l'activité et de la sélectivité en azote est observée pour tous les catalyseurs. Cependant la chute de sélectivité est moins marquée sur les catalyseurs à base de molybdène.

III.1.5 Les métaux nobles

Une comparaison des performances catalytiques des catalyseurs à base de cuivre et ceux à base de métaux nobles (Ir, Pt, Rh et Pd) supportés sur alumine a été réalisée par Gang et al [4]. Il a été observé que l'activité en oxydation de l'ammoniac des métaux nobles est plus importante que celle obtenue avec le cuivre, cependant la sélectivité en azote est beaucoup plus faible. L'influence du rapport O_2/NH_3 a montré que plus celui-ci est élevé, plus l'activité était importante mais que la sélectivité en azote diminuait. L'ajout d'eau dans le mélange réactionnel entraîne une forte baisse d'activité aux faibles températures. Cet effet est plus faible aux hautes températures. Les auteurs attribuent cette chute d'activité à une adsorption d'eau qui bloque les sites actifs.

Li et Armor [23] ont testé des métaux nobles tels que le palladium, le platine et le rhodium supportés sur alumine ou sur zéolithe ZSM-5 en oxydation de l'ammoniac (1000 ppm NH_3 , 4% O_2 dans He) en présence et en absence d'eau et les ont comparés à V_2O_5/TiO_2 et Co-ZSM-5. Les métaux nobles se sont révélés être très actifs en oxydation de l'ammoniac, le platine convertit quasiment 100 % de l'ammoniac à partir de 200 °C, le palladium et le rhodium dès 300 °C. Dans les mêmes conditions opératoires le vanadium nécessite une température de 400 °C, alors que pour le catalyseur à base de cobalt la conversion n'est que de 26% à 350°C. La sélectivité en azote de ces catalyseurs est très importante à faible température et décroît en faveur de la formation de NO_x avec la température. Le platine est le moins sélectif des catalyseurs étudiés tandis que le palladium et le rhodium permettent d'obtenir une sélectivité respectivement de 81 et 84 % à 300 °C pour des conversions proche de 100 %. En présence d'eau tous les catalyseurs présentent une chute d'activité (probablement due à une compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et d'ammoniac). Cette diminution d'activité est moins importante en présence des catalyseurs supportés sur zéolithes qu'avec ceux supportés sur alumine.

Long et Yang ont également testé différents métaux nobles (Pd, Pt, Rh) déposés sur la zéolithe Fe-ZSM-5 en oxydation de l'ammoniac [24]. L'activité des catalyseurs augmentent dans l'ordre suivant : Fe-ZSM-5 < Pd/Fe-ZSM-5 < Rh/Fe-ZSM-5 < Pt/Fe-ZSM-5. La température pour obtenir une conversion totale de l'ammoniac est de 450°C sur Fe-ZSM-5 et n'est plus que de 250 °C sur Pt/Fe-ZSM-5 dans les mêmes conditions. Cependant il a été observé que l'ajout d'un métal noble entraîne une baisse de la sélectivité en azote au profit d'une formation plus importante de NO et de N₂O.

Lin et al [25] ont étudié différents oxydes métalliques supporté sur alumine (M/Al = 1/15 atomique) et des catalyseurs bimétalliques de types Au-M/Al₂O₃. Parmi les oxydes métalliques testés (Cu, Li, Fe, Ce et Ti) seul le cuivre présente une activité en oxydation de l'ammoniac dans les conditions de réaction adoptées (2% NH₃ et 2% O₂ dans He de l'ambiante à 400 °C). L'ordre suivant d'activité a été obtenu pour les catalyseurs de type Au-M-Al₂O₃ : Au/Ti-Al₂O₃ < Au/Al₂O₃ ~ Au/TiO₂ < Au/Li-Al₂O₃ < Au/Cu-Al₂O₃ ≈ Au/Fe-Al₂O₃ < Cu/Al₂O₃ ≈ Au /CeAl₂O₃ < Au/Li-Ce-Al₂O₃ ≤ Au/Cu-Al₂O₃. L'activité des monométalliques étant négligeable, elle est principalement attribuée à l'or. Cependant elle est fortement dépendante de la nature du second métal. Au/Li-Ce-Al₂O₃ et Au/Cu-Al₂O₃ présentent des activités similaires cependant la sélectivité en azote de ces deux catalyseurs est très différente. Les catalyseurs présentant la meilleure sélectivité en azote sont Au/Fe-Al₂O₃, Au/Cu-Al₂O₃ et Cu/Al₂O₃.

Kušar et al [26] ont testé un panel de métaux supportés sur alumine (5% Fe, 5% Mn, 20% CuO, 1% Pt/20% CuO, 2% Rh) ainsi qu' une zéolithe dopée avec du fer (8% Fe-SH-27) en SCO de l'ammoniac (400 ppm) en mélange pauvre (18% O₂, 4% CO, 4% CO₂, 3% H₂, 1% CH₄) et en mélange riche (1.2% O₂, 4% CO, 4% CO₂, 3% H₂, 1% CH₄) avec une VVH de 100000 h⁻¹. Les catalyseurs ont été déposés sur monolithe de type cordiérite et ont été testés entre 300 et 500 °C. En mélange pauvre tous les catalyseurs testés sont actifs en oxydation de l'ammoniac, excepté ceux à base de fer qui sont moins actifs et dont le rendement en NO_x atteint les 100 %. L'influence de l'ajout de 4% d'eau au mélange réactionnel a été évaluée sur les catalyseurs 5% Fe/Al₂O₃ et Fe-SH-27. Une baisse importante de la sélectivité en azote a été observée en présence d'eau. L'activité diminue dans le cas du catalyseur supporté sur alumine.

Par ailleurs, en mélange riche les catalyseurs à base de cuivre supporté, 20% CuO/Al₂O₃ et 1% Pt/20% CuO/Al₂O₃ présentent des rendements en NO_x inférieure à 1% dans l'intervalle de température étudié avec des conversions de l'ordre de 80 %. Les catalyseurs à base de fer et de manganèse (5% Fe/Al₂O₃, 5% Mn/Al₂O₃) se caractérisent par une faible conversion d'ammoniac (maximum de 40 %) et une importante formation de NO_x. Le catalyseur contenant du Rh ne convertit pas l'ammoniac dans ces conditions de réaction. L'influence de l'eau a été mesurée sur le catalyseur à base de cuivre, la sélectivité n'a pas été modifiée par la présence d'eau, en revanche une baisse de l'activité catalytique est observée.

Olofson et al ont également testé des catalyseurs bimétalliques de type 1% Pt/20% CuO/Al₂O₃ [38]. Comme pour les catalyseurs bimétalliques de Gang [13], Il a été reporté que le cuivre recouvre la surface de l'alumine et que les particules de Pt sont dispersées sur le cuivre. Ce catalyseur permet d'obtenir une conversion totale de l'ammoniac à partir de 200 °C (conditions opératoire : 700 pmm d'ammoniac, 8 % d'O₂ dans l'azote, VVH = 200000 h⁻¹). Les auteurs rapportent qu'une augmentation de la teneur en platine ne permet pas d'améliorer l'activité en oxydation de l'ammoniac ou la sélectivité en azote. L'influence de la concentration d'oxygène dans le flux réactionnel a également été évaluée. Il a été observé que le catalyseur est plus actif à faible concentration en oxygène. Les auteurs attribuent cela à une compétition d'adsorption entre l'oxygène et l'ammoniac. Ils ont également observé une baisse de la sélectivité en azote avec l'augmentation de la concentration en oxygène.

III.1.6 Mécanisme réactionnel

La réaction d'oxydation sélective de l'ammoniac en azote est très proche de la réaction de réduction de NO par l'ammoniac (SCR). En SCR de NO par NH₃ une espèce de type NH_x adsorbée réagit avec une molécule de NO dans la phase gaz selon un mécanisme de type Eley-Rideal. Deux mécanismes différents ont été proposés dans la littérature pour l'oxydation de l'ammoniac en azote [3, 26-30].

Le premier est l'oxydation catalytique sélective (SCO) de l'ammoniac par un chemin direct où deux espèces de type NH_x adsorbé se recombinent pour former un intermédiaire de type hydrazine H_xN-NH_x, qui se décompose ensuite en eau et en azote [27-30].

Le second mécanisme est la réduction catalytique sélective interne (i-SCR). Il se déroule en deux étapes. Une première étape dans laquelle une partie de l'ammoniac est oxydée en NO, et une seconde étape d'oxydation du NO formé par l'ammoniac restante pour former de l'azote [3, 31].

Darvell et al ont étudié par spectroscopie infrarouge l'adsorption de pyridine et d'ammoniac sur des catalyseurs de type oxydes métalliques déposés sur alumine [28]. L'adsorption d'ammoniac (suivie d'un dégazage à température ambiante) permet d'observer l'ammoniac coordonnée aux sites acides de Lewis (aucune acidité de Brønsted n'est observée). Les auteurs ont remarqué qu'une élévation de la température entraîne une diminution des bandes caractéristiques de l'adsorption de l'ammoniac et l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques d'espèces de types amides (NH_2). Des espèces imides (NH), nitrosyle (HNO) et hydrazine (N_2H_4) sont également observées. Les espèces amides et hydrazines sont les intermédiaires impliqués dans le mécanisme de la SCO pour la formation d'azote (l'hydrazine n'est pas stable en milieu oxydant [31]). Les espèces nitrosyle et imides seraient, des intermédiaires de l'oxydation incomplète de l'ammoniac en N_2O . Les auteurs remarquent également que l'acidité de Brønsted n'est pas nécessaire pour la réaction de SCO de l'ammoniac. Les espèces amides ont également été observé sur un catalyseur de type Cu/TiO₂ [29]. Cependant, lors de ces études spectroscopiques l'oxygène disponible est uniquement celui de l'oxyde métallique du catalyseur [28, 29]. Les auteurs n'excluent donc pas un mécanisme de type i-SCR dans un environnement riche en oxygène.

D'après De Boer et al [3], la formation de N_2O via la recombinaison de deux espèces azotées (adsorbées) et d'un oxygène de surface est peu probable. N_2O se décompose facilement en azote sur un métal présentant des défauts en oxygène. La formation de N_2O s'effectue en deux étapes : une oxydation de l'ammoniac en NO qui est libéré dans la phase gaz, puis sa réaction avec les espèces azotées adsorbées en surface du catalyseur pour former N_2O . Ce chemin réactionnel peut également conduire à la formation de N_2 à basse température.

Amblard et al [31] ont également étudié le mécanisme de cette réaction en utilisant le catalyseur 10%Ni/Al₂O₃. Des DTP, OTP (oxydation en température programmée) et

RTP ont été réalisées afin d'étudier le mécanisme de la réaction. L'hydrazine et NO ont été utilisés comme molécules sondes. De nouvelles espèces de surface sont observées par IR lors de l'OTP après adsorption d'ammoniac. Ces espèces apparaissent dans un intervalle de température identique à celui nécessaire pour la formation de l'azote lors des tests d'oxydation de l'ammoniac. Elles sont donc identifiées comme des intermédiaires de la réaction. Les tests avec l'hydrazine n'ont pas apporté de preuves d'un mécanisme de type SCR mais ont permis de montrer que celle-ci se décompose facilement en milieu oxydant. Les résultats avec NO et NH₃ ont montré que la réaction entre les deux espèces est rapide. Les auteurs suggèrent que l'étape limitante de cette réaction est l'activation de l'ammoniac (formation d'espèces NH_x adsorbées). Une fois l'ammoniac oxydé en NO, celui-ci réagit très rapidement avec une molécule d'ammoniac adsorbée en surface.

Par ailleurs Gang et al [14] ont étudié le mécanisme de cette réaction sur une poudre d'argent. Des études par DTP, désorption en température programmée, FT-Raman, et d'oxydation de l'ammoniac ont permis de mettre en évidence le mécanisme réactionnel suivant :

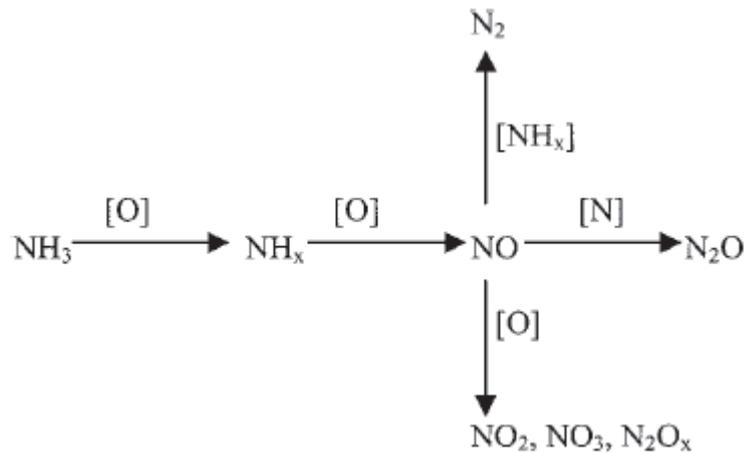


Figure 1 : chemin réactionnel de la réaction d'oxydation de l'ammoniac.

Dans ce mécanisme NO est rapidement formé à la surface du catalyseur mais ne peut se désorber de la surface du catalyseur à basse température et bloque donc les sites de dissociation de l'oxygène nécessaire à la réaction. Cette dernière est considérée comme étant l'étape limitante. Pour des températures inférieures à 300 °C NO quitte la surface sous forme de N₂ ou de N₂O. Il a également été observé qu'un recouvrement

important de la surface par l'oxygène favorise la formation de N_2O . Inversement un faible recouvrement favorise la sélectivité en azote. Pour des températures plus importantes NO adsorbé n'est plus stable et peut se désorber. Les espèces de type NO_x et N_2O adsorbées entraînent donc une baisse de l'activité en limitant la dissociation de l'oxygène mais ils permettent néanmoins d'améliorer la sélectivité en azote en diminuant le taux de recouvrement de la surface par l'oxygène.

III.1.7 Conclusion

Les oxydes de métaux de transition de la première série **d** sont les plus actifs en catalyse d'oxydation du fait de leur configuration électronique **dⁿ** [32, 33]. Parmi ceux-ci, les plus actifs CO_3O_4 , MnO_2 , CuO , NiO , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . Les oxydes de métaux de transition sont cependant généralement moins actifs que les métaux nobles.

A l'état massique, ces oxydes présentent des aires spécifiques très faibles (quelques m^2/g), ce qui nécessite de les supporter.

Au début de notre étude, un certain nombre de systèmes catalytiques avaient déjà été testés dont les plus performants semblaient être les catalyseurs à base de cuivre supportés (5% $\text{CuO}/\text{support}$). Ces catalyseurs étaient à la fois actifs en oxydation de l'ammoniac et sélectifs en azote. Rapidement, il s'est avéré que ces systèmes catalytiques étaient limités par un inconvénient majeur : la faible aire BET et le frittage important pendant les tests catalytiques. Par ailleurs certains auteurs suggèrent que l'activité catalytique des catalyseurs serait due à la présence de la phase CuAl_2O_4 plutôt qu'à celle de l'oxyde de cuivre. Cependant, une controverse subsiste quant à la vraie nature de la phase active et une interaction entre ces deux phases à la surface du catalyseur ne semble pas totalement exclue.

Après analyse des données de la littérature notre choix s'est porté sur des systèmes catalytiques à base de cuivre pour lesquels on pouvait espérer augmenter, d'une part l'aire BET en utilisant des méthodes de synthèse conventionnelles (coprécipitation, imprégnation) et non conventionnelles (procédé sol-gel), et d'autre part augmenter les performances catalytiques de ces catalyseurs en oxydation de l'ammoniac par promotion avec des ions Ag^+ ou par incorporation d'ions actifs (Cu^{2+}) dans la structure spinelle ($\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$, $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$).

L'introduction d'ions actifs dans une structure stable est un moyen de limiter la diffusion de la phase active, aboutissant à une stabilisation du catalyseur, et donc à un maintien de son d'activité dans le temps.

III.2 Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

III.2.1 Catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

Les propriétés catalytiques des solides $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés par les différentes méthodes sont comparées et l'influence de la réductibilité des catalyseurs est aussi analysée.

La figure 2 présente la conversion de l'ammoniac pour les différents catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600 °C. On peut observer que les synthèses « prop » et « hydro Hy » permettent d'obtenir les catalyseurs les plus actifs en oxydation de l'ammoniac. La température de demi-conversion (T_{50}) observée se situe autour de 290 °C. Les résultats obtenus avec le catalyseur préparé par le procédé sol-gel montrent que celui-ci est peu actif pour des températures inférieures à 300 °C mais devient très actif pour des températures supérieures. Les autres catalyseurs présentent des courbes d'activité similaires, les T_{50} obtenus sont compris entre 300 et 310 °C.

Les résultats obtenus en catalyse pour l'oxydation de l'ammoniac peuvent être comparés à ceux obtenus durant les réductions en température programmée (RTP). Nous avons observé que plus les catalyseurs sont réductibles à basse température plus ceux-ci sont actifs en oxydation de l'ammoniac. Pour les catalyseurs préparés par la méthode « prop », la réductibilité observée est la plus élevée des catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600 °C (chapitre II, figures 9 et 10, page 61).

La sélectivité en azote obtenue en présence des différents catalyseurs est reportée dans le tableau 1. On observe que celle-ci décroît avec l'augmentation de la conversion de NH_3 . Seul le catalyseur préparé par la méthode « carb Hy » présente une légère hausse de la sélectivité en azote aux fortes conversions de NH_3 . Le catalyseur préparé par la méthode sol gel est celui qui présente les sélectivités en azote les moins élevées. Les autres catalyseurs ont des sélectivités en azote similaires. Cependant les solides synthétisés par les méthodes « carb » et « carb Hy » permettent d'obtenir le meilleur compromis en termes de conversion d'ammoniac et de sélectivité en azote. Le catalyseur synthétisé par la méthode « prop » permet d'obtenir une conversion en ammoniac de 95

% et une sélectivité en azote de 88 % dès 330 °C alors qu'il est nécessaire d'utiliser une température de 360 °C, pour des solides issus de la méthode « carb Hy », pour atteindre une conversion en ammoniac similaire mais avec une sélectivité en azote plus élevée (95 %).

Les principaux sous-produits formés sont NO, N₂O et NO₂. Les sélectivités en NO et N₂O sont reportées dans les tableaux 2 et 3 respectivement. Les sélectivités en NO et en N₂O sont similaires pour les catalyseurs préparés par les méthodes d'imprégnation et les méthodes de coprécipitation (non hydrothermale). Une très faible sélectivité en NO (de l'ordre de 1 %) est obtenue pour des conversions inférieures ou égales à 75 % (tableau 2). La sélectivité en N₂O (tableau 3) est comprise entre 2 et 4 % pour une conversion de 10 % sur ces catalyseurs. Elle augmente ensuite avec la conversion. Enfin il est important de noter que pour des conversions supérieures à 95 % il se forme une importante quantité de NO_x. De plus une formation de NO₂ est observée sur les solides préparés par les méthodes « imp » et « carb Hy » à partir de 380 °C ainsi que sur ceux préparés par les méthodes « prop », « hydro Hy » et sol gel dès 350 °C (annexe 1, page 210). Le catalyseur préparé par la méthode « carb » ne forme pas de NO₂ dans l'intervalle de température étudié (annexe 1, page 210).

Le catalyseur préparé par la méthode « prop » permet d'obtenir le rendement en azote le plus important à une température de 320 °C. Le catalyseur préparé par la méthode « carb Hy » obtient un rendement plus important mais à une température plus élevée (supérieure de 40 °C).

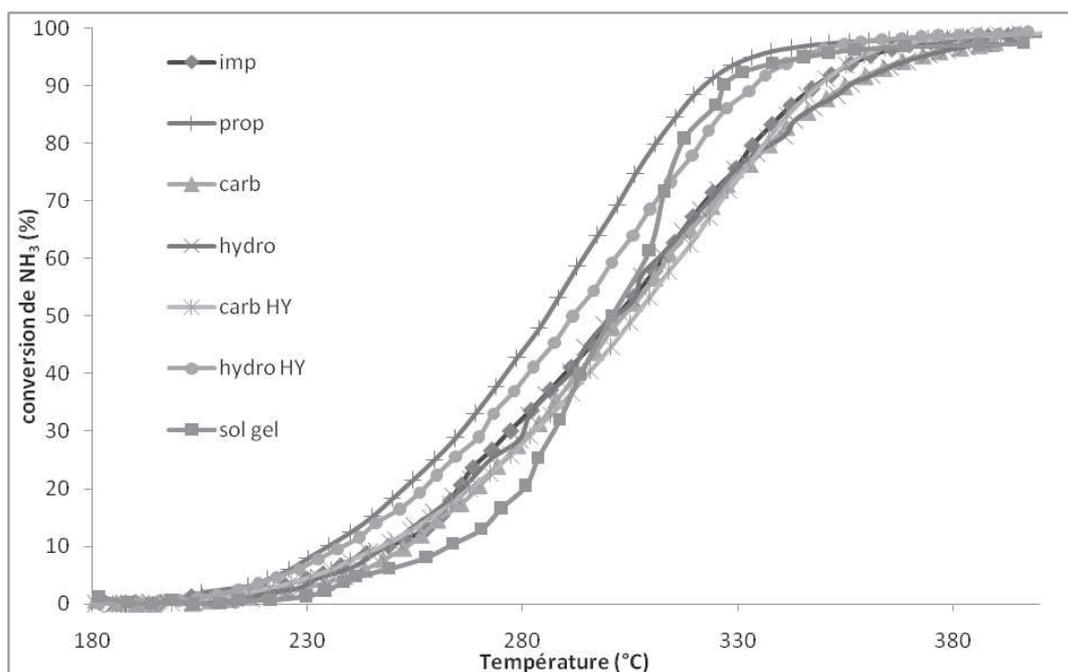


Figure 2: conversion de l'ammoniac en fonction de la température des échantillons $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600°C

Tableau 1 : sélectivité en N_2 à différents taux de conversion de NH_3

Conversion NH_3 (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	94 (248)	94 (235)	97 (252)	96 (248)	92 (250)	95 (238)	87 (263)
25	95 (270)	95 (260)	95 (276)	96 (272)	91 (275)	94 (265)	86 (283)
50	94 (300)	93 (285)	95 (303)	95 (300)	90 (307)	92 (292)	83 (300)
75	92 (330)	92 (306)	94 (330)	93 (330)	91 (330)	91 (316)	75 (315)
95	87 (360)	88 (333)	90 (373)	89 (375)	95 (360)	89 (345)	61 (345)

Tableau 2 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH_3

Conversion NH_3 (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	2	1	1	1	5	3	6
25	2	1	1	1	5	3	6
50	2	1	1	1	5	4	4
75	3	1	1	1	4	4	6
95	6	3	3	3	2	6	18

Tableau 3 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	4	4	2	3	3	2	6
25	3	4	4	3	4	3	7
50	4	5	4	4	5	4	13
75	5	7	5	6	5	5	16
95	7	9	7	8	3	5	19

III.2.2 Catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

La figure 3 montre l'activité des catalyseurs à base de cuivre supporté sur alumine calcinés à 800 °C. On observe que l'activité catalytique de ces catalyseurs en oxydation de l'ammoniac est peu influencée par la température de calcination (600 ou 800 °C). Ceux préparés par les méthodes d'imprégnation (« imp » et « prop ») et par la méthode sol gel présentent une activité plus faible après calcination à 800 °C (figures 2 et 3). Tandis que celui préparé par la méthode « carb » présente une augmentation de son activité. Les autres catalyseurs étudiés présentent une activité similaire quelle que soit la température de calcination utilisée.

Les catalyseurs préparés par les méthodes « imp » et sol gel présentent la plus faible activité avec un T₅₀ situé autour de 310 °C. En revanche les catalyseurs synthétisés par les méthodes « carb », « prop », « hydro Hy », « carb Hy » et « hydro » présentent des activités similaires avec des T₅₀ compris entre 286 et 298 °C. On remarque que les catalyseurs les plus actifs présentent l'espèce de cuivre la plus facile à réduire en RTP (chapitre II, figures 11 et 12, page 63). Cependant le catalyseur préparé par la méthode des carbonates (« carb ») est très actif malgré l'observation d'une espèce de cuivre plus difficilement réductible en RTP.

Les sélectivités en azote, en NO et en N₂O obtenues avec l'ensemble des catalyseurs étudiés sont présentées dans les tableaux 4, 5 et 6. Pour des conversions inférieures à 50 %, la température de calcination (600 ou 800 °C) n'influence pas la sélectivité en azote (sauf pour le catalyseur « sol gel »). En revanche, la sélectivité en

azote diminue aux fortes conversions. Les deux principaux sous produits formés sont NO et N₂O. Selon la conversion de NH₃ la sélectivité en N₂O est deux à trois fois supérieure à celle de NO.

Cependant nous avons observé que le catalyseur préparé par la méthode sol gel est beaucoup plus sélectif en azote après calcination à 800 °C que quand celui-ci est calciné à 600 °C. La sélectivité en azote, initialement de l'ordre de 95 % aux faibles conversions de NH₃ décroît moins rapidement avec la température.

Aucune formation de NO₂ n'est observée sur ces catalyseurs (annexe 2, page 211)

Les solides préparés par la méthode « prop » et calcinés à 800 °C ont montré, comme ceux calcinés à 600 °C, des performances supérieures à celles des autres catalyseurs en termes de rendements en azote.

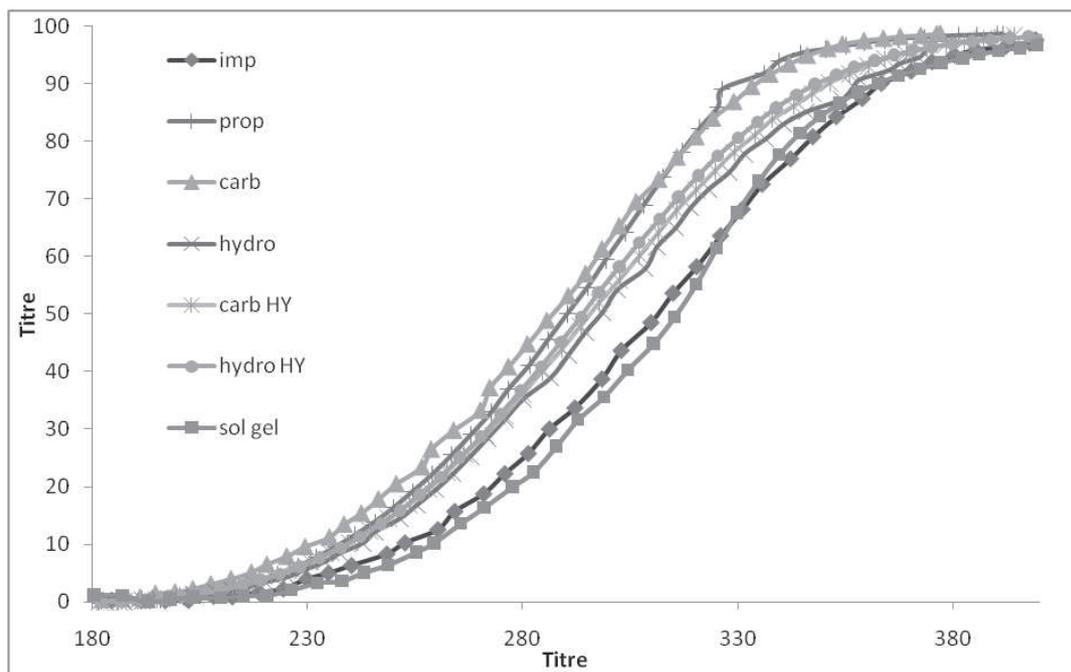


Figure 3 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des échantillons CuO/Al₂O₃ calcinés à 800°C

Tableau 4 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	95 (252)	96 (236)	99 (229)	96 (243)	95 (240)	96 (240)	95 (259)
25	95 (281)	96 (263)	97 (257)	96 (268)	95 (266)	96 (265)	94 (285)
50	93 (311)	94 (290)	96 (286)	93 (298)	93 (298)	94 (293)	91 (315)
75	92 (339)	93 (315)	94 (313)	90 (328)	90 (325)	91 (321)	88 (336)
95	85 (380)	88 (344)	90 (346)	82 (373)	82 (368)	84 (366)	82 (383)

Tableau 5 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	2	1	0	1	1	1	2
25	2	1	0,5	1	1	1	2
50	2	1	0,5	1	1	1	2
75	2	1	1	2	2	1,5	3
95	5	3	2	6	5	4	7

Tableau 6 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	3	3	1	3	3	3	4
25	4	3	2,5	3	4	3	4
50	5	4	3,5	5	6	5	6
75	6	6	5	7	8	7	8
95	10	9	8	11	13	12	10

III.3 Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$

III.3.1 Catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

Les catalyseurs ont été préparés par réaction entre différents précurseurs de cuivre et d'aluminium dans un rapport $\text{Al/Cu} = 1/2$. Les protocoles de préparation sont décrits dans le chapitre I. Afin d'apprécier une éventuelle évolution ou formation de la structure spinelle de ces catalyseurs lors des différents traitements (600 ou 800 °C), ceux-ci ont été analysés par diffractions des rayons X (chapitre II, figures 5 page 55 et 6 page 57).

Les courbes d'activité des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$, préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C sont représentées sur la figure 4. On observe que les catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ sont plus actifs que les catalyseurs $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ testés dans les mêmes conditions opératoires. Cet effet peut s'expliquer par une teneur en cuivre beaucoup plus importante ainsi qu'à la présence d'une variété d'espèces de cuivre dans les catalyseurs.

Les catalyseurs synthétisés par les méthodes « imp », « hydro » et « hydro Hy » présentent une activité similaire avec une température de demi-conversion de 255 °C. Les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « carb Hy » se sont révélés être moins actifs avec un T_{50} de 266 °C. Enfin, le catalyseur préparé par la méthode sol gel est le moins actif de la série de catalyseurs étudiée avec un T_{50} de 273 °C. L'ordre croissant d'activité des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ calcinés à 600 °C est : « sol gel » < « carb Hy » \approx « carb » < « hydro » \approx « hydro Hy » \approx « imp ».

Les sélectivités en N_2 , en NO et en N_2O sont présentées dans les tableaux 7, 8 et 9. On remarque que la sélectivité en azote est influencée de manière plus importante par la méthode de préparation que dans le cas des catalyseurs à base de cuivre supportés $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$. Les catalyseurs préparés par les méthodes d'imprégnation et de coprécipitation présentent une sélectivité en azote supérieure à 90 % aux faibles conversions de NH_3 tandis que ceux synthétisés par le procédé sol gel et ceux ayant subi un traitement hydrothermal (Hy) donnent lieu à une sélectivité de l'ordre de 80 % pour des conversions de NH_3 inférieures à 25 %.

Les catalyseurs permettant d'obtenir les meilleures sélectivités en azote sont ceux pour lesquels les diffractogrammes DRX ont montré des raies de diffraction caractéristiques de la présence de CuO les moins intenses et donc ceux ayant de faibles teneurs en CuO ou bien une meilleure dispersion de CuO sur CuAl_2O_4 (chapitre II, figure 5 page 55). Le catalyseur préparé par la méthode « carb » présente un diffractogramme d'un solide quasiment amorphe qui permet d'obtenir la meilleure sélectivité en N_2 dans tout l'intervalle de température étudié. Inversement le catalyseur synthétisé par la méthode « hydro Hy » présente un diffractogramme caractéristique de l'oxyde CuO bien cristallisé. La sélectivité en N_2 obtenu avec ce catalyseur est beaucoup plus faible. La présence d'oxyde de cuivre bien cristallisé (observé par DRX) entraîne une formation importante de NO_x (exemple : catalyseur préparé par la méthode « hydro Hy »).

Les catalyseurs préparés par les méthodes de coprécipitation et d'imprégnation produisent principalement N_2O aux faibles conversions d'ammoniac (tableau 9). La formation de NO ne devient significative qu'aux fortes conversions de NH_3 à partir de 280 °C (tableau 8 et annexe 3, page 212).

Une formation de NO_2 est également observée à haute température sur tous les catalyseurs (annexe 3, page 212) celle-ci a lieu pour des conversions importantes (> 90 %), cependant elle augmente ensuite rapidement avec la température. Pour le catalyseur préparé par la méthode « hydro Hy » la production de NO_2 est très importante et débute vers 270 °C.

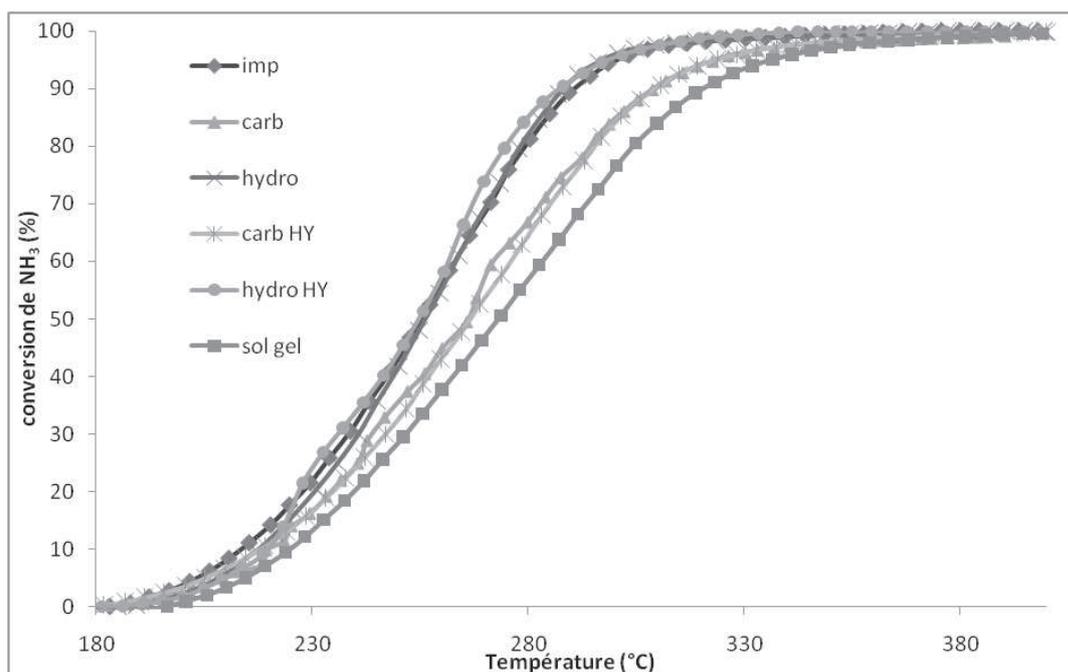


Figure 4 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 600°C

Tableau 7 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	92 (212)	98 (220)	93 (218)	85 (218)	79 (220)	83 (224)
25	92 (234)	97 (241)	92 (236)	82 (240)	74 (231)	81 (246)
50	89 (255)	96 (266)	91 (256)	79 (266)	58 (254)	79 (273)
75	86 (275)	94 (288)	89 (275)	76 (290)	46 (273)	71 (299)
95	76 (300)	89 (323)	84 (297)	70 (323)	26 (300)	55 (336)

Tableau 8 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	2	1	0	4,5	7	7
25	2	1	0,5	6	9	6
50	3	1	1	8	18	7
75	5	1	2	11	29	12
95	13	4	5	18	50	29

Tableau 9 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	6	1	7	10	13	10
25	7	2	7	11	17	13
50	8	3	8	12	23	14
75	9	5	9	13	24	16
95	11	7	10	10	17	15

III.3.2 Catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

La figure 5 présente les conversions de l'ammoniac pour les catalyseurs de type CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 800 °C en fonction de la température. Une amélioration des performances catalytiques est observée en présence des catalyseurs préparés par les méthodes de coprécipitations (« carb » et « hydro »). Les températures de demi-conversion des catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « hydro » calcinés à 600 °C sont respectivement de 266 et 256 °C contre 252 et 248 °C pour les mêmes catalyseurs calcinés à 800 °C. Les autres catalyseurs accusent une baisse de leur activité après calcination à 800 °C. Les catalyseurs préparés par les méthodes « imp » et « hydro Hy » ont un T₅₀ de l'ordre de 265 °C. Pour les catalyseurs « sol gel » et « carb Hy » celui-ci est de 290 °C. L'ordre d'activité des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 800 °C est : « sol gel » < « carb Hy » < « imp » < « hydro Hy » < « carb » < « hydro ».

Les sélectivités en N₂, en NO et en N₂O sont présentées dans les tableaux 10, 11 et 12 respectivement. Aux faibles conversions d'ammoniac, les catalyseurs préparés par coprécipitation et par imprégnation présentent une légère chute de sélectivité en azote. Au contraire, les échantillons sol gel et « carb Hy » présentent une légère hausse de sélectivité en azote. Cependant tous les catalyseurs préparés par les différentes méthodes et calcinés à 800 °C présentent une baisse de sélectivité en azote. Celle-ci devient plus importante avec l'augmentation de la température de réaction (annexe 4 page 213).

A l'exception du catalyseur « hydro Hy » qui forme des quantités importantes de NO dans l'intervalle de température 180-400 °C, tous les catalyseurs préparés forment

principalement N_2O aux faibles conversions de NH_3 . L'augmentation de la température de réaction entraîne une hausse de la sélectivité en N_2O et en NO . Pour les conversions d'ammoniac élevées, on observe également une forte augmentation de la production de NO qui tend à devenir plus importante que celle de N_2O .

La formation de NO_2 est également observée sur tous les catalyseurs de type $CuO-CuAl_2O_4$ calcinés à $800\text{ }^\circ C$ (annexe 4 page 213). Dans le cas des catalyseurs préparés par les méthodes « imp », « carb Hy » et « sol gel » celle-ci débute pour des conversions d'ammoniac supérieures à 90 %. Pour les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « hydro » la formation a lieu à des conversions de NH_3 supérieure à 95 %. Le catalyseur préparé par la méthode « hydro Hy » forme NO_2 dès $220\text{ }^\circ C$ avec un maximum de 60 % à $370\text{ }^\circ C$. La sélectivité en NO_2 croit ensuite rapidement avec l'augmentation de la température.

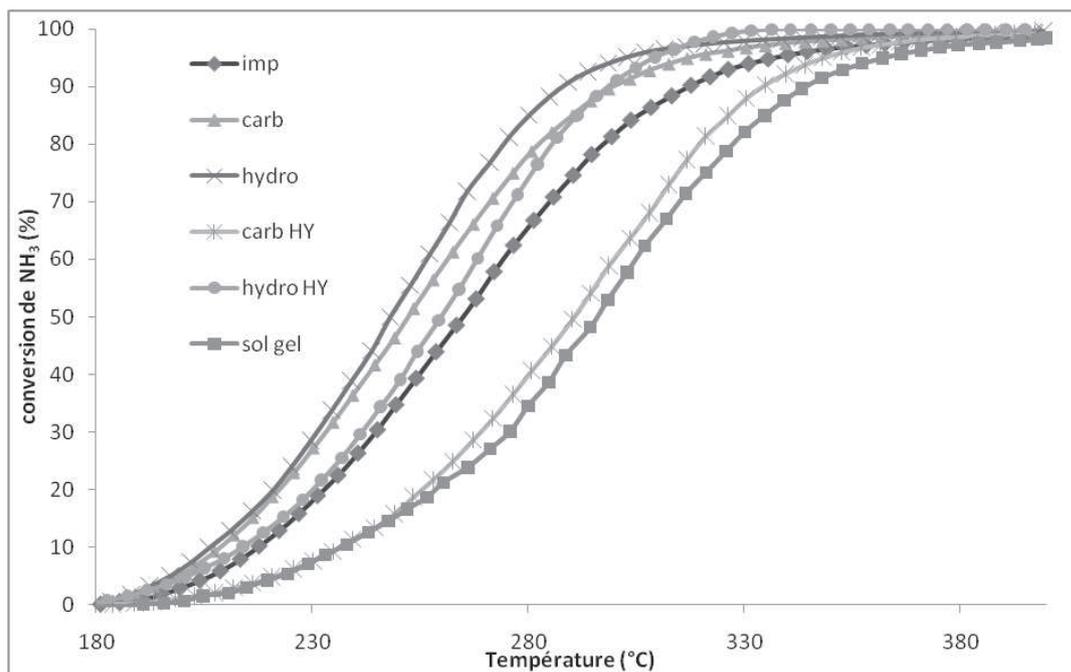


Figure 5 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs $CuO-CuAl_2O_4$ calcinés à $800^\circ C$

Tableau 10 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH3 (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	95 (217)	95 (209)	91 (206)	91 (236)	61 (214)	92 (236)
25	93 (239)	92 (228)	91 (226)	90 (263)	38 (236)	90 (269)
50	91 (269)	90 (252)	89 (248)	88 (288)	24 (260)	85 (296)
75	87 (290)	86 (276)	85 (270)	83 (315)	14 (281)	76 (321)
95	75 (336)	73 (317)	74 (302)	73 (348)	8 (309)	54 (362)

Tableau 11 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH3 (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	0,6	0	1	2	30	2
25	0,75	1	1	2	45	3
50	1	1,6	1,6	3	55	6
75	3	3	3	5,6	63	11
95	10	12	11	13	62	29

Tableau 12 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH3 (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	4,6	5	8	5	9	6
25	6	6,6	8	7	16	7
50	8	8,4	10	9	17	10
75	10	11	12	11	15	13
95	15	14	14	13	12	14

III.3.3 Effet du lavage avec carbonate d'ammonium des catalyseurs $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ « carb » et calcinés à 800 °C

Le lavage au carbonate d'ammonium permet de retirer les petites particules d'oxyde de cuivre présentes à la surface du catalyseur. L'activité catalytique en oxydation de NH_3 ainsi que les sélectivités en azote et en NO_x de l'échantillon lavé sont présentées sur la figure 6.

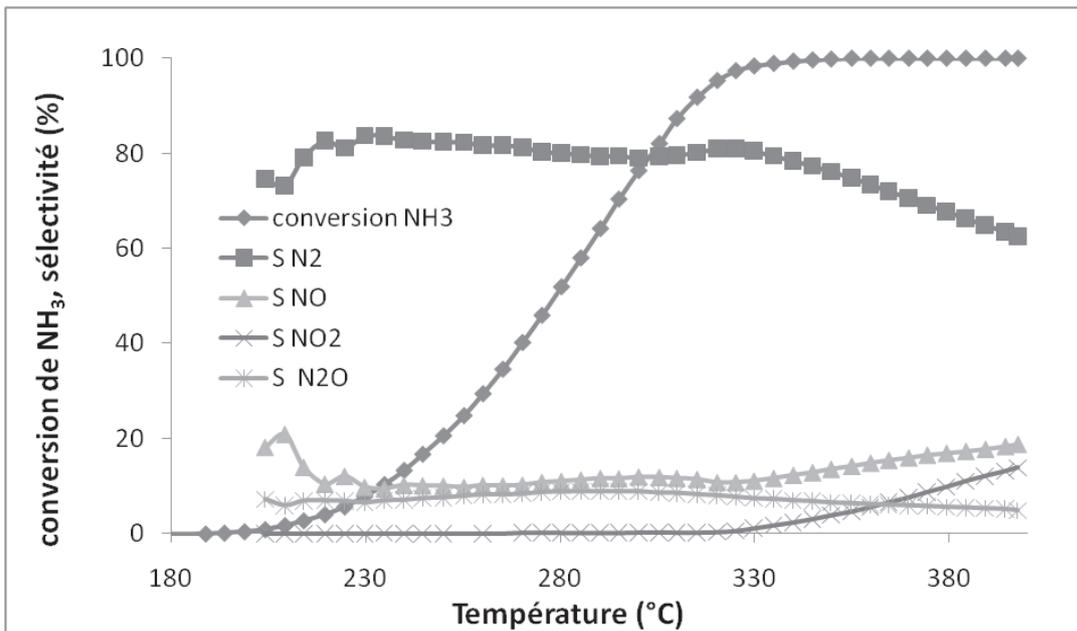


Figure 6 : conversion d'ammoniac et sélectivité des différents produits formés en présence du catalyseur $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ « carb » 800 lavé au carbonate d'ammoniac

Le lavage du catalyseur $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ avec du carbonate d'ammonium entraîne, lors de l'oxydation de NH_3 à des températures inférieures à 250°C, une formation plus importante de NO . De plus celui-ci se montre moins actif, sa température de demi-conversion est de 280 °C contre 250 °C pour le catalyseur préparé par la méthode « carb » (figure 5).

III.3.4 Effet de l'ajout d'argent sur le catalyseur $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode d'imprégnation et calciné à 800 °C. ($\text{Ag-CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ « imp » 800)

L'activité catalytique en oxydation de NH_3 ainsi que les sélectivités en azote et en NO_x de l'échantillon $\text{Ag-CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ sont présentées sur la figure 7.

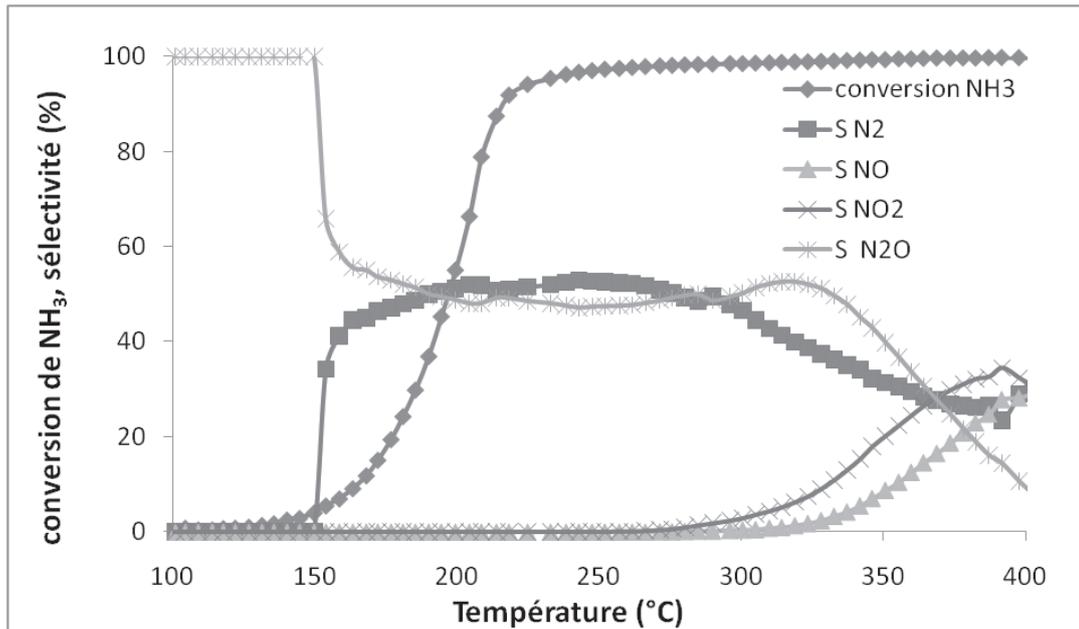


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité des différents produits formés en présence du catalyseur $\text{Ag-CuO-CuAl}_2\text{O}_4$

La promotion du catalyseur $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ par l'argent permet d'augmenter de manière importante l'activité en oxydation de l'ammoniac. Le T_{50} du catalyseur non dopé passe de 255 °C (figure 5) à 200 °C pour le catalyseur $\text{Ag-CuO-CuAl}_2\text{O}_4$. Cependant l'amélioration de la conversion en ammoniac a lieu au détriment de la sélectivité en azote qui ne dépasse pas 50 % au profit d'une formation importante de N_2O . Pour des températures supérieures à 300 °C, on observe une baisse de sélectivité en N_2 et en N_2O au profit de la formation de NO et NO_2 .

III.4 Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$

Les courbes d'activité des différents catalyseurs à base de cuivre et de chrome sont présentées dans la figure 8. On observe que l'activité catalytique en oxydation de NH_3 des chromites de cuivre est beaucoup plus importante que celles obtenues avec les catalyseurs $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ testés dans les mêmes conditions.

Le catalyseur chromite de cuivre $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode sol gel est très actif, sa température de demi-conversion est de 202 °C. Le dopage par le manganèse diminue légèrement l'activité du chromite de cuivre « sol gel » alors que la promotion par l'argent n'influence que très peu l'activité du catalyseur (T_{50} compris entre 200 et 206 °C). En revanche, l'ajout de l'argent et du manganèse simultanément permet d'améliorer légèrement l'activité du catalyseur aux basses températures ($T < 200$ °C).

Le catalyseur commercial se révèle moins actif que ceux préparés par le procédé sol gel. Une augmentation du T_{50} de 20°C est observée. L'ajout d'argent au catalyseur commercial diminue fortement son activité, son T_{50} augmente pour atteindre 240°C. Le lavage au carbonate d'ammonium du catalyseur commercial a pour but l'élimination des particules de CuO et Cr_2O_3 présentes à la surface du catalyseur et permet donc une amélioration de l'activité de celui-ci.

La sélectivité en azote obtenue avec les différents catalyseurs est reportée dans le tableau 13. On peut noter que les chromites de cuivre sont beaucoup moins sélectifs en azote que les catalyseurs de type $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$. La sélectivité en azote des systèmes à base de cuivre-chrome est comprise entre 40 et 67 % à faibles conversions contre plus de 90 % pour les catalyseurs à base de cuivre-alumine testés dans les mêmes conditions. A l'exception du catalyseur commercial lavé au carbonate d'ammonium qui présente un maximum de sélectivité en azote de 47 % à 190 °C, la sélectivité en azote décroît dans l'intervalle de température 100-350 °C (tableau 13 et annexe 5 page 214) pour tous les catalyseurs à base de cuivre-chrome (commerciaux et préparés par le procédé sol gel). La sélectivité en azote obtenue avec les catalyseurs préparés par la méthode sol gel décroît dans l'ordre suivant : $\text{Ag-Mn-CuO-CuCr}_2\text{O}_4 > \text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4 > \text{Mn-CuO-CuCr}_2\text{O}_4 > \text{Ag-CuO-CuCr}_2\text{O}_4$.

Le catalyseur commercial débute avec une sélectivité en N_2 de 59% mais celle-ci diminue rapidement et n'est plus que de 24 % à 95 % de conversion de NH_3 . Le dopage du chromite de cuivre commercial par l'argent permet d'améliorer sa sélectivité en azote (tableau 13).

On observe également que le lavage au carbonate d'ammonium des catalyseurs du commerce entraine une baisse de la sélectivité en azote pour une conversion d'ammoniac inférieure à 50 % et une augmentation de celle-ci pour une conversion supérieure.

Les sélectivités en NO et N_2O de tous les catalyseurs sont reportés dans les tableaux 14 et 15 respectivement. Le principal sous produit formé est N_2O pour tous les catalyseurs (commerciaux et préparés par la méthode sol gel). Les catalyseurs commerciaux $CuO-CuCr_2O_4$ et $Ag-CuO-CuCr_2O_4$ forment une faible quantité de NO qui augmente avec la conversion de NH_3 . Pour les catalyseurs du commerce non dopés et lavés au carbonate d'ammonium et ceux préparés par la méthode sol gel et dopés à la fois au manganèse et à l'argent, celle-ci reste très faible ($S_{NO} < 0,5$ % pour une conversion de 95 %). Une faible formation de NO_2 ($S_{NO_2} < 0,2$ %) est également observée en présence des catalyseurs commerciaux pour les fortes conversions (annexe 5 page 214).

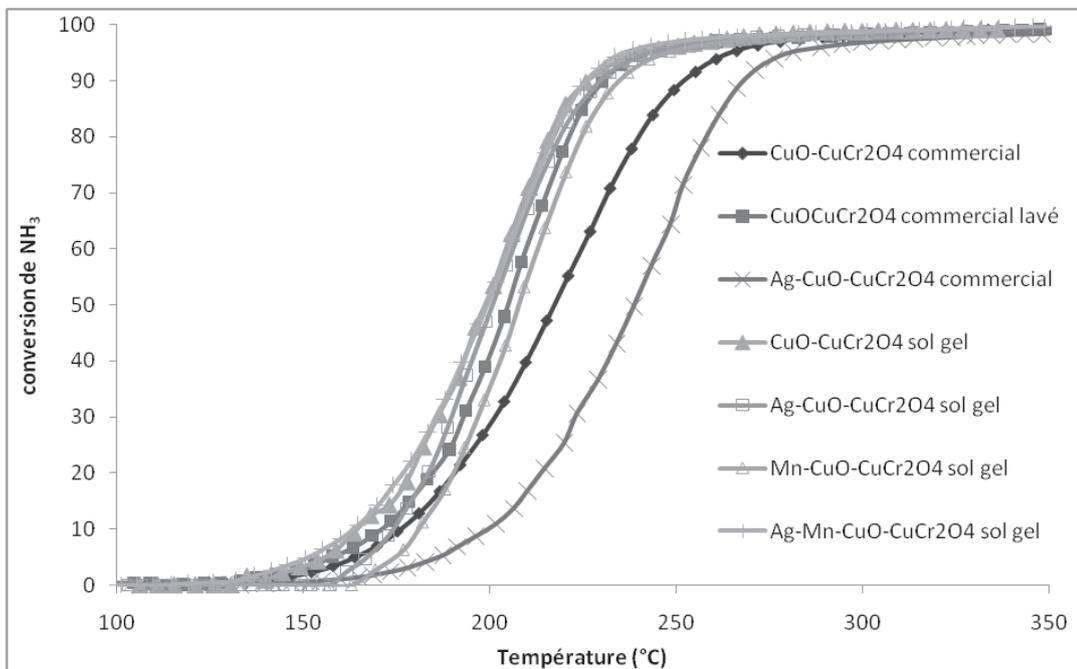


Figure 8 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs à base de cuivre et de chrome

Tableau 13 : sélectivité en N₂ des solides CuO-CuCr₂O₄ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« comm » (%)	« Comm lav » (%)	« Ag Comm » (%)	« Sol gel » (%)	« Ag sol gel » (%)	« Mn sol gel » (%)	« Ag Mn sol gel » (%)
10	59 (175)	42 (170)	67 (200)	47 (177)	41 (175)	45 (180)	54 (164)
25	51 (196)	47 (189)	58 (220)	47 (186)	42 (185)	45 (193)	51 (180)
50	46 (218)	46 (205)	54 (239)	45 (202)	40 (202)	42 (206)	50 (200)
75	34 (236)	43 (216)	55 (254)	40 (212)	34 (216)	39 (222)	49 (212)
95	24 (266)	31 (240)	47 (281)	32 (243)	27 (243)	30 (248)	42 (238)

Tableau 14 : sélectivité en NO des solides CuO-CuCr₂O₄ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« comm » (%)	« Comm lav » (%)	« Ag Comm » (%)	« Sol gel » (%)	« Ag sol gel » (%)	« Mn sol gel » (%)	« Ag Mn sol gel » (%)
10	0	0	2	0	0	0	0
25	1	0	1	0	0	0	0
50	1	0	1	0	0	0	0,1
75	1	0	2	0	0	0	0,1
95	3	0,1	6	0	0	0	0,5

Tableau 15 : sélectivité en N₂O des solides CuO-CuCr₂O₄ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« comm » (%)	« Comm lav » (%)	« Ag Comm » (%)	« Sol gel » (%)	« Ag sol gel » (%)	« Mn sol gel » (%)	« Ag Mn sol gel » (%)
10	41	58	31	53	59	55	46
25	48	53	41	53	58	55	49
50	53	54	45	55	60	58	50
75	65	57	43	60	65	61	51
95	72	69	47	68	73	70	57

III.5 Mesure de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

III.5.1 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

L'activité catalytique en oxydation de NH_3 ainsi que les sélectivités en azote et en NO_x de l'échantillon $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ sont présentées sur la figure 9.

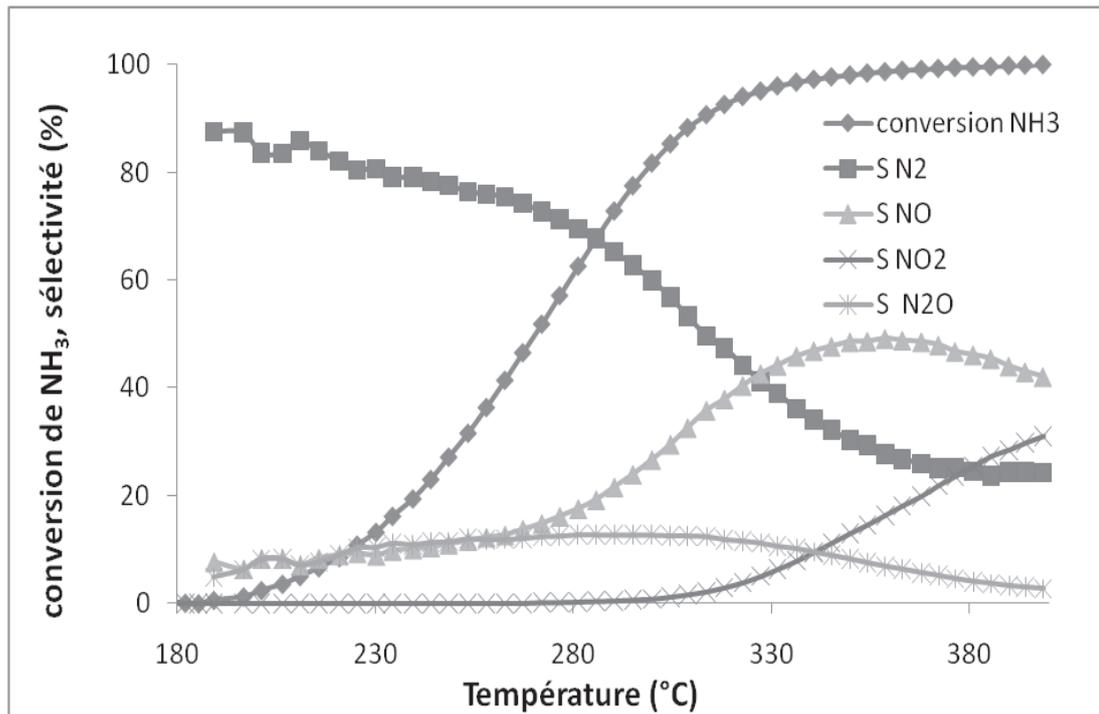


Figure 9 : conversion de l'ammoniac et sélectivité des différents produits formés en présence du catalyseur $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

Ce catalyseur présente une bonne activité en oxydation de l'ammoniac ($T_{50} = 270^\circ\text{C}$). La sélectivité en azote décroît avec la conversion de 85 à 25 %. A faible conversion seul NO et N_2O se forment. En augmentant la température une baisse de la sélectivité en N_2O est observée dès 300°C tandis que la sélectivité en NO augmente et atteint un maximum de 50 % à 360°C . La formation de NO_2 débute vers 270°C et croît rapidement à partir de 300°C pour atteindre 30 % à 400°C .

III.5.2 Ag-CuO-ZnO-Al₂O₃

L'activité catalytique en oxydation de NH₃ ainsi que les sélectivités en azote et en NO_x de l'échantillon Ag-CuO-ZnO-Al₂O₃ sont présentées sur la figure 10.

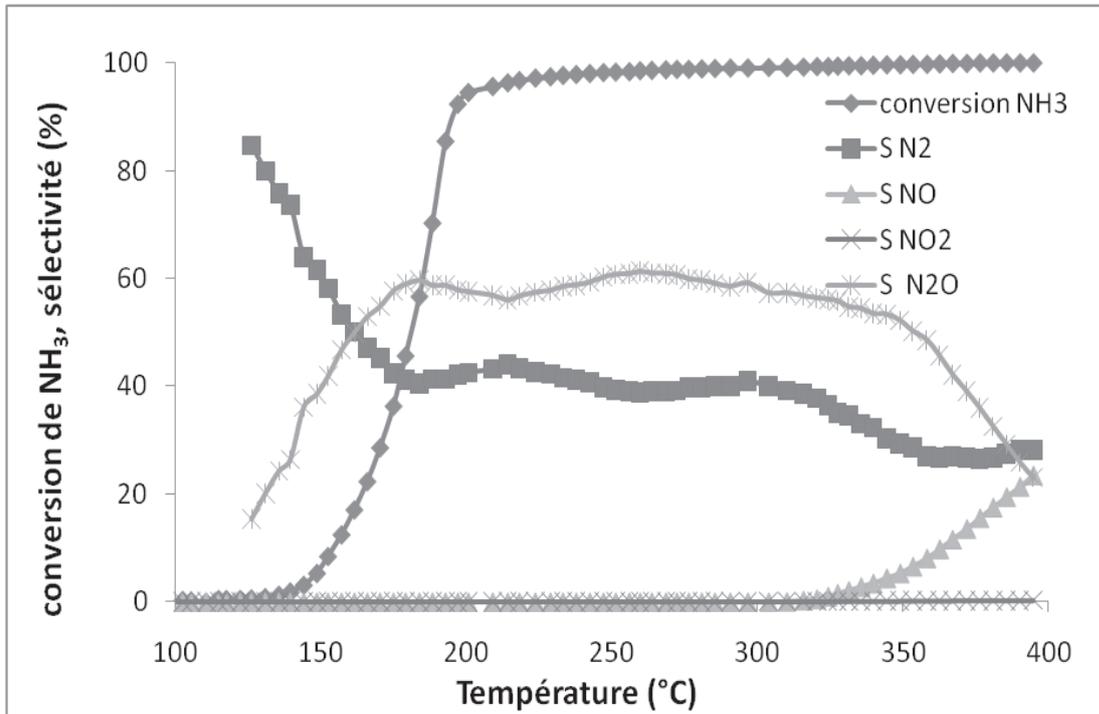


Figure 10 : conversion de l'ammoniac et sélectivité des différents produits formés en présence du catalyseur Ag-CuO-ZnO-Al₂O₃.

L'ajout d'argent à ce catalyseur permet d'augmenter fortement son activité. La conversion de l'ammoniac débute dès 130 °C et dépasse les 90 % à 200 °C. On remarque également que les sélectivités des produits formés sont fortement modifiées par l'ajout d'argent. La sélectivité en azote, par exemple, décroît beaucoup plus rapidement (de 85% aux très faibles conversions à 40% pour une conversion de 50%) (Figures 9 et 10). Le seul sous produit formé est N₂O dont la sélectivité augmente rapidement avec la conversion. Une formation de NO est observée à partir de 300°C mais aucune formation de NO₂ n'est détectée.

III.6 Conclusion

III.6.1 Catalyseurs de cuivre supportés sur alumine (CuO/Al₂O₃)

Parmi tous les catalyseurs à base de cuivre supportés sur alumine testés, le catalyseur préparé par la méthode « prop » se montre le plus actif après calcination à 600°C. La RTP de cet échantillon montre qu'il contient l'espèce de cuivre la plus facilement réductible. Inversement les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « carb Hy » et calciné à 600°C sont moins actifs mais plus sélectifs en azote. Les RTP de ces catalyseurs montrent que ceux-ci contiennent des espèces de cuivre plus difficile à réduire [12, 34, 35]. L'aire spécifique des catalyseurs ne semble pas affecter l'activité catalytique.

Les catalyseurs ayant subi un traitement hydrothermal contiennent des particules de CuO détectables aux rayons X. Cela ne semble pas influencer l'activité ou la sélectivité de ces catalyseurs par rapport aux autres solides sur lesquels le cuivre n'a pas été observé par DRX.

La calcination à 800°C entraîne une chute de l'aire spécifique des catalyseurs. Cependant cela n'entraîne pas de chute importante de l'activité, le catalyseur préparé par la méthode « carb » se montrant même plus actif après calcination à 800°C. En termes de sélectivité en azote les solides calcinés à 800°C sont légèrement plus performants aux faibles conversions mais le sont un peu moins pour les fortes conversions. Les RTP montrent encore une fois l'influence de la réductibilité du cuivre sur l'activité catalytique. Le solide préparé par la méthode « carb » contient des espèces de cuivre plus facilement réductibles après calcination à 800°C et se montre par conséquent plus actif [34, 35].

Inversement les espèces de cuivre présentes dans le catalyseur préparé par la méthode « imp » sont plus difficilement réductibles après calcination à 800°C. Ce catalyseur est moins actif après calcination à 800°C.

L'imprégnation de l'alumine par le propionate de cuivre (au lieu du nitrate de cuivre) conduit à un catalyseur dont les espèces de cuivre sont plus facilement réductibles. Ce catalyseur s'est révélé plus actif et plus sélectif en azote tout en produisant moins de NO.

III.6.2 Spinelles CuO-CuAl₂O₄

Les catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ sont plus actifs que les catalyseurs CuO/Al₂O₃ en oxydation de l'ammoniac. Leur teneur en cuivre beaucoup plus importante explique cette différence d'activité.

La calcination à 600°C n'a pas permis d'obtenir la phase spinelle, quelque soit la méthode de préparation utilisée. Les raies de diffraction caractéristiques de la présence de CuO ont été observées sur tous les échantillons [34]. Les raies de diffraction sont cependant plus ou moins bien définies selon la méthode de préparation. Tous les catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ présentent une sélectivité en azote plus faible que celle observée avec les catalyseurs CuO/Al₂O₃. A l'exception du catalyseur préparé par la méthode « carb » (solide dont les raies de diffraction caractéristiques de CuO sont très faibles) qui présente une sélectivité similaire pour une conversion équivalente. Tous les autres échantillons présentent une chute de la sélectivité en azote aux fortes conversions d'ammoniac.

La présence de particules de CuO (observées par DRX) entraîne donc une formation plus importante de NO_x pour des températures supérieures à 300°C [36]. L'ordre de sélectivité en azote des catalyseurs est le même que le degré de cristallisation de l'oxyde de cuivre sur les échantillons (d'après les intensités des raies de diffraction de CuO observés par DRX).

Les RTP de ces échantillons montrent que les solides préparés par les méthodes « carb » et « hydro » contiennent deux types d'espèces d'oxydes de cuivre (température de réduction 300 et 370°C) tandis que les autres n'en renferme qu'une seule (température de réduction entre 350 et 370°C) [34]. L'espèce oxyde de cuivre réductible à basse température semble donc être responsable de la stabilité de la sélectivité en azote aux fortes conversions d'ammoniac [12, 34].

La calcination des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ à 800°C a permis d'obtenir la phase spinelle plus ou moins bien cristallisé en fonction de la méthode de préparation. La calcination à 800°C entraîne également une chute très importante de l'aire spécifique. Les catalyseurs préparés par coprécipitation sont plus actifs en oxydation de NH₃ mais moins sélectifs en azote (après calcination à 800°C). Les autres solides accusent une baisse d'activité mais leur sélectivité en azote augmente légèrement pour les faibles conversions. Cependant tous les catalyseurs accusent une chute importante de la sélectivité en azote aux fortes conversions [8, 36].

Les analyses DRX ont montrés que certains échantillons contiennent la phase spinelle bien cristallisée tandis que d'autres ne présentent principalement que des raies caractéristiques de CuO, mais cela ne semble pas modifier à l'activité du catalyseur. En revanche, la sélectivité en azote semble plus influencée par la nature des espèces de cuivre présentes dans le catalyseur. Par exemple, le catalyseur préparé par la méthode « hydro Hy » et calciné à 800°C ne présente qu'une seule espèce CuO en surface (observé par DRX) et forme principalement NO. Inversement le catalyseur « carb » calciné à 800°C présente la phase spinelle la mieux cristallisée (DRX), c'est le catalyseur le plus sélectif en azote. Parmi les catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 800°C, les plus actifs sont ceux préparés par les méthodes « carb », « hydro » et « imp ». Les RTP de ces catalyseurs ont montré que ces solides contiennent une espèce de cuivre plus facilement réductible (~250°C) que celles présentes dans les autres catalyseurs [34].

Le lavage au carbonate d'ammonium du catalyseur préparé par la méthode « carb » entraîne une baisse de sélectivité en azote. Ce traitement montre que les grosses particules de CuO présentes à la surface du catalyseur conduisent à une formation importante de NO, alors qu'au contraire les petites particules de CuO permettent d'augmenter la sélectivité en azote [36].

L'ajout d'argent à ces catalyseurs entraîne une augmentation très importante de l'activité du catalyseur mais au détriment d'une forte chute de la sélectivité en azote et une formation importante de N₂O [13, 15, 17].

III.6.3 Catalyseurs chromites de cuivre

Les différents chromites de cuivre testés se sont révélés être beaucoup plus actifs en oxydation de l'ammoniac que les catalyseurs à base de cuivre (CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄) mais aussi beaucoup moins sélectifs en azote.

La préparation sol gel permet d'augmenter l'activité par rapport au catalyseur commercial, de plus la sélectivité en azote observée est plus importante aux fortes conversions de NH₃. Le catalyseur préparé par le procédé sol gel est également plus intéressant que le catalyseur commercial du point de vue de la distribution des produits. En effet les seuls produits de la réaction obtenus sont N₂ et N₂O alors que le catalyseur

commercial forme également du NO. Le N₂O formé peut être transformé en azote en présence de cuivre métallique [37].

Le lavage au carbonate d'ammonium du catalyseur commercial permet d'éliminer les petites particules de Cr₂O₃ et de CuO présents à la surface du catalyseur. Leur élimination permet d'augmenter à la fois l'activité et la sélectivité en azote du catalyseur.

L'ajout d'argent ou de manganèse au chromite de cuivre « sol gel » provoque à la fois une baisse de l'activité et de la sélectivité en azote [17, 19]. L'ajout d'argent au catalyseur commercial entraîne également une baisse de l'activité mais contrairement aux catalyseurs « sol gel » conduit à une augmentation de la sélectivité en azote. Toutefois on observe aussi une formation de NO plus importante .

Le catalyseur Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » présente des performances catalytiques (conversion de NH₃ et sélectivité en N₂) supérieure à celles observées avec le catalyseur de référence CuO-CuCr₂O₄ « sol gel ».

III.6.4 Les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃

Les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ testés sont actifs en oxydation catalytique de l'ammoniac. Cependant leurs sélectivités en azote restent très faibles. L'ajout d'argent à ces catalyseurs permet d'augmenter fortement l'activité et de diminuer la sélectivité en NO [13]. Toutefois on observe aussi une formation plus faible de N₂ et plus importante de N₂O.

Références bibliographiques

1. L.S., Escandón, S., Ordonez, F.V., Diez, H., Sastre, *Ammonia Oxidation over Conventional Combustion Catalysts*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002. **76** (1): p. 61-68.
2. M., Amblard, R. Burch, and B.W.L. Southward, *an investigation of the selective oxidation of NH₃ to N₂ in gasified biomass in the presence of excess CO and H₂ using zeolite catalysts*. Catalysis Letter, 2000. **68**: p. 105-108.
3. M. de Boer, H. M. Huisman, R. J. M. Mos, R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus., *Selective oxidation of ammonia to nitrogen over SiO₂-supported MoO₃ catalysts*. Catalysis Today, 1993. **17** (1-2): p. 189-200.
4. L., Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *NH₃ oxidation to nitrogen and water at low temperatures using supported transition metal catalysts*. Catalysis Today, 2000. **61** (1-4): p. 179-185.
5. N.I., Il'chenko, *Catalytic Oxidation of Ammonia*. Russian Chemical Reviews, 1976. **45** (12): p. 1119-1134.
6. L., Lietti, G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Characterization and reactivity of MoO₃/SiO₂ catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to N₂*. Catalysis Today, 2000. **61** (1-4): p. 187-195.
7. R.Q. Long, and R.T. Yang, *Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Fe-Exchanged Zeolites*. Journal of Catalysis, 2001. **201** (1): p. 145-152.
8. M., Amblard, R. Burch, and B.W.L. Southward, *The selective conversion of ammonia to nitrogen on metal oxide catalysts under strongly oxidising conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **22**: p. L159-L166.
9. R.Q. Long, and R.T. Yang, *Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over Fe₂O₃-TiO₂ Prepared with a Sol-Gel Method*. Journal of Catalysis, 2002. **207** (2): p. 158-165.
10. G., Qi, J.E. Gatt, and R.T. Yang, *Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe-exchanged zeolites prepared by sublimation of FeCl₃*. Journal of Catalysis, 2004. **226** (1): p. 120-128.

11. R.Q. Long, and R.T. Yang, *Superior ion-exchanged ZSM-5 catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. Chemical Communications, 2000(17): p. 1651-1652.
12. L., Gang, J. van Grondelle, B. G. Anderson, R. A. van Santen, *Selective Low Temperature NH₃ Oxidation to N₂ on Copper-Based Catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **186** (1): p. 100-109.
13. L., Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, W. J. H. van Gennip, J. W. Niemantsverdriet, P. J. Kooyman, A. Knoester, H. H. Brongersma, *Alumina-Supported Cu-Ag Catalysts for Ammonia Oxidation to Nitrogen at Low Temperature*. Journal of Catalysis, 2002. **206** (1): p. 60-70.
14. L., Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *Intermediate Species and Reaction Pathways for the Oxidation of Ammonia on Powdered Catalysts*. Journal of Catalysis, 2001. **199** (1): p. 107-114.
15. L., Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **40** (2): p. 101-110.
16. R.M., Friedman, J.J. Freeman, and F.W. Lytle, *Characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 1978. **55** (1): p. 10-28.
17. L., Zhang, C. Zhang, and H. He, *The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. Journal of Catalysis, 2009. **261** (1): p. 101-109.
18. T., Curtin, F. O' Regan, C. Deconinck, N. Knüttle, B. K. Hodnett, *The catalytic oxidation of ammonia: influence of water and sulfur on selectivity to nitrogen over promoted copper oxide/alumina catalysts*. Catalysis Today, 2000. **55** (1-2): p. 189-195.
19. J.Y., Lee, S.B. Kim, and S.C. Hong, *Characterization and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. Chemosphere, 2003. **50** (8): p. 1115-1122.
20. L., Chmielarz, Piotr Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj, *Selective oxidation of ammonia to nitrogen on transition metal containing mixed metal oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58** (3-4): p. 235-244.
21. L., Lietti, C. Cristiani, G. Groppi, P. Forzatti, *Preparation, characterization and reactivity of Me-hexaaluminate (Me=Mn, Co, Fe, Ni, Cr) catalysts in the catalytic*

- combustion of NH₃-containing gasified biomasses*. Catalysis Today, 2000. **59** (1-2): p. 191-204.
22. H.S. Gandhi, and M. Shelef, *Selectivity for nitrogen formation in NH₃ oxidation in wet and dry systems over mixed molybdenum oxides*. Journal of Catalysis, 1975. **40** (3): p. 312-317.
23. Y. Li, and J.N. Armor, *Selective NH₃ oxidation to N₂ in a wet stream*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **13** (2): p. 131-139.
24. R.Q. Long, and R.T. Yang, *Noble Metal (Pt, Rh, Pd) Promoted Fe-ZSM-5 for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to N₂ at Low Temperatures*. Catalysis Letters, 2002. **V78** (1): p. 353-357.
25. S.D., Lin, A.C. Gluhoi, and B.E. Nieuwenhuys, *Ammonia oxidation over Au/MOx/[gamma]-Al₂O₃--activity, selectivity and FTIR measurements*. Catalysis Today, 2004. **90** (1-2): p. 3-14.
26. H.M.J., Kušar, A. G. Ersson, M. Vosecký, S. G. Järås, *Selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂ for catalytic combustion of low heating value gas under lean/rich conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58** (1-2): p. 25-32.
27. J.G., Amores, V.S., Escribano, G. Ramis, G. Busca., *An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **13** (1): p. 45-58.
28. L.I., Darvell, K. Heiskanen, J. M. Jones, A. B. Ross, P. Simell, A. Williams, *An investigation of alumina-supported catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia in biomass gasification*. Catalysis Today, 2003. **81** (4): p. 681-692.
29. G., Ramis, L. Yi, and G. Busca, *Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NOx and the selective catalytic oxidation of NH₃. An FT-IR study*. Catalysis Today, 1996. **28** (4): p. 373-380.
30. M., Trombetta, G. Busca, B. Montanari, A. Vaccari, *Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors*. Langmuir, 1997. **13** (17): p. 4628-4637.
31. M., Amblard, R. Burch, and B.W.L. Southward, *A study of the mechanism of selective conversion of ammonia to nitrogen on Ni/[gamma]-Al₂O₃ under strongly oxidising conditions*. Catalysis Today, 2000. **59** (3-4): p. 365-371.

32. R. Prasad, R., L.A. Kennedy, and E. Ruckenstein, *Catalytic Combustion*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1984. **26** (1): p. 1-58.
33. J.J Spivey, J.J., *Catalysis Vol. 8 -A specialist periodic report* Vol. 8. 1989: G.C. Bond et G. Webb Eds.
34. M.-F. Luo, P. Fang, M. He, Xie Y.U., *In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **239** (1-2): p. 243-248.
35. F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, and M.J. Illán-Gómez, *Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84** (3-4): p. 651-658.
36. S. Lenihan and T. Curtin, *The selective oxidation of ammonia using copper-based catalysts: The effects of water*. Catalysis Today, 2009. **145** (1-2): p. 85-89.
37. G.C. Chinchin, Hay C.M., Vandervell H.D., Waugh K.C., *The Measurement of Copper Surface-Areas by Reactive Frontal Chromatography*. Journal of Catalysis, 1987. **103** (1): p. 79-86.
38. G. Olofsson, L. R. Wallenberg, A. Andersson., *Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen at low temperature on Pt/CuO/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 2005. **230** (1), p. 1-13

**Chapitre IV : oxydation catalytique
sélective de l'ammoniac en azote,
empoisonnement par H₂S**

Sommaire

IV.1	Introduction	126
IV.2	Mesures de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO/Al ₂ O ₃ en présence de 35 ppm de H ₂ S	129
IV.2.1	Catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C.....	129
IV.2.2	Catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C.....	131
IV.3	Mesures de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO-CuAl ₂ O ₄ en présence de 35 ppm de H ₂ S	134
IV.3.1	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C	134
IV.3.2	Catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C	136
IV.3.3	Dopage par l'argent du catalyseur CuO-CuAl ₂ O ₄	139
IV.4	Caractérisation par thermodesorption en température programmée (DTP) des solides à base de cuivre sulfatés (catalyseurs empoisonnés par H ₂ S)	140
IV.5	Catalyseurs chromites de cuivre.....	142
IV.6	Conclusion.....	145
IV.6.1	Catalyseurs à base de cuivre supporté sur alumine (CuO/Al ₂ O ₃).....	145
IV.6.2	Catalyseurs de type CuO-CuAl ₂ O ₄	146
IV.6.3	Catalyseurs chromites de cuivre.....	147

IV.1 Introduction

Le biogaz contient une quantité de produits soufrés non négligeable dont il est nécessaire d'étudier l'impact sur l'activité des catalyseurs qui permettent la valorisation du biogaz en deux étapes : l'oxydation de NH₃ et la combustion de CH₄. Cependant, l'influence des composés soufrés sur la réaction d'oxydation catalytique de l'ammoniac en azote n'a fait l'objet que d'un nombre limité d'études.

Curtin et al ont étudié l'influence de SO₂ sur des catalyseurs de type Cu/Al₂O₃ utilisés en oxydation de l'ammoniac en azote [1]. Les auteurs remarquent une baisse de l'activité du catalyseur en présence des composés soufrés. Un mécanisme de type SCR (réduction catalytique sélective) est proposé. La baisse d'activité du catalyseur a été attribuée à une inhibition de la formation de NO en présence de soufre ; les auteurs ont montré que la réaction de l'ammoniac avec NO adsorbé n'est pas influencée par la présence de SO₂. Une augmentation de la sélectivité en azote est également observée en présence de soufre. Cet effet est attribué au fait que le soufre entraîne une diminution du degré d'oxydation des espèces actives à la surface du catalyseur et favorise donc la formation de l'azote sur les oxydes d'azote.

Par ailleurs Long et Yang ont testé des zéolithes ZSM-5 échangés par différents métaux en oxydation de l'ammoniac, en présence de 500 ppm de SO₂ [2]. Une baisse de l'activité du catalyseur est observée entre 350 et 450 °C. Celle-ci est moins significative à haute température. Le principal produit de la réaction est l'azote.

Jones et al se sont intéressés à l'influence de H₂S sur la réaction d'oxydation de l'ammoniac entre 700 et 900 °C [3]. Les auteurs remarquent que pour une température de 700 °C, un effet promotionnel du soufre est observé sur la réaction. En outre, des tests longues durées ont montré que le catalyseur ne se désactive pas. H₂S est susceptible de s'oxyder en SO₂, et de sulfater l'alumine et l'oxyde de cuivre. Les auteurs suggèrent que les espèces sulfates de surface augmentent l'activité du catalyseur Cu/Al₂O₃ en oxydation de l'ammoniac.

D'autre part, Xie et al ont étudié des catalyseurs de type CuO/Al₂O₃ pour l'élimination simultanée des NO_x et de SO₂ [4, 5]. Les auteurs indiquent que le catalyseur CuO/Al₂O₃ utilisé est capable d'adsorber SO₂ en milieu oxydant pour former des espèces CuSO₄ et peut être facilement régénéré en conditions réductrice [6]. Les espèces CuO et CuSO₄ se sont révélés être actives en SCR de NO par l'ammoniac. Entre 200 et 300 °C les auteurs observent également une désactivation du catalyseur [4]. Celle-ci a été attribuée à une formation des sels de nitrate d'ammonium et de sulfate de cuivre qui recouvrent les pores du catalyseur. Les auteurs attribuent également cette baisse d'activité à une plus faible activité catalytique des espèces CuSO₄ par rapport aux espèces CuO. Pour des températures supérieures à 300 °C les auteurs remarquent un effet promoteur de SO₂ sur la SCR de NO par l'ammoniac [5]. Ils pensent que pour des températures supérieures à 300 °C les espèces sulfates deviennent beaucoup plus actives, ce qui limite l'accumulation du sulfate d'ammonium, et par conséquent inhibe la désactivation du catalyseur.

Par ailleurs, Waqif et al ont étudié l'influence des espèces sulfates sur l'adsorption de NO, CO et NH₃ sur un catalyseur CuO/Al₂O₃ [7]. Ils ont montré que les espèces sulfates entraînent un changement des propriétés acido-basiques du catalyseur et que l'état électronique du cuivre est également modifié.

Les catalyseurs de type CuO/Al₂O₃ ont également été étudiés pour l'oxydation de H₂S en soufre. Laperdrix et al ont étudié cette réaction sur un catalyseur commercial 17,3%CuO/Al₂O₃ [8]. Les expériences ont été réalisées à 110 °C. Dans un premier temps, H₂S est totalement consommé et forme des chaînes de type CuS_xO_y. Une formation de soufre est ensuite observée, car les chaînes polysulfates trop longues se rompent. Parallèlement une baisse de l'activité du catalyseur est observée, elle est attribuée à un bouchage des pores de l'alumine par le soufre formé. Les auteurs indiquent que la régénération est possible et qu'elle peut être effectuée à 300 °C sous flux d'azote contenant environ 25% d'eau. Après 14h de traitement le soufre et les espèces sulfates sont totalement éliminés, en revanche environ 20% des espèces sulfites restent présentes.

She et al ont testé des catalyseurs de type Ag/Al₂O₃ en SCR de NO par le méthane [9]. Ils ont montré que les espèces sulfates formés ne sont pas actives pour cette réaction. Cependant pour des températures supérieures à 600°C, les espèces sulfates se décomposent, les sites « argent » sont régénérés. La sulfatation du catalyseur employé dans cette étude s'est révélée être réversible, ce qui conduit à une restauration de l'activité.

La présence de H₂S devrait donc provoquer une sulfatation du catalyseur qui entrainerait une diminution de son activité. Les différents tests d'activité catalytique en présence de produits soufrés vont donc nous permettre d'étudier l'influence de la méthode de préparation sur la thiorésistance des catalyseurs à base de cuivre.

IV.2 Mesures de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO/Al₂O₃ en présence de 35 ppm de H₂S

IV.2.1 Catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600 °C

La figure 1 représente la conversion d'ammoniac en présence de H₂S, obtenue avec des catalyseurs à base de cuivre supporté sur alumine et calcinés à 600 °C.

Une perte d'activité des catalyseurs est observée en présence de H₂S pour tous les catalyseurs. Seuls les catalyseurs préparés par imprégnation (« imp » et « prop ») permettent d'obtenir, même en présence de composés soufrés, une conversion de 95 % dans l'intervalle de température étudié. Le T₅₀ augmente de 10°C pour le catalyseur « prop » et de 20°C pour le catalyseur « imp ». Les catalyseurs préparés par les méthodes de coprécipitation et ayant subit ou non un traitement hydrothermal (« carb », « carb Hy », « hydro » et « hydro Hy ») présentent une chute de l'activité en oxydation de l'ammoniac plus importante. Leur température de demi-conversion augmente d'environ 35 °C. Le catalyseur préparé par la méthode sol gel présente une chute d'activité modérée. Sa courbe d'activité en oxydation de l'ammoniac est décalée seulement d'une dizaine de degré en présence de H₂S. Cependant pour des températures supérieures à 330 °C la conversion d'ammoniac du catalyseur sol gel n'augmente plus en présence de H₂S.

Les sélectivités en azote, en NO et en N₂O sont présentées dans les tableaux 1, 2 et 3 respectivement. Une baisse de 2 à 3% de la sélectivité en azote est observée en présence de H₂S pour tous les catalyseurs. Le catalyseur préparé par le procédé sol gel présente un comportement différent. En absence de H₂S, lorsque la conversion d'ammoniac est supérieure à 50 %, on observe une chute importante de la sélectivité en azote (chapitre III tableau 1 page 100). En revanche, la présence de H₂S permet de maintenir une sélectivité en azote proche de 90 % à des températures de réaction voisines de 400 °C (conversion de l'ammoniac supérieure à 75%).

Aucune formation de NO₂ n'est observée dans l'intervalle de température étudié (annexe 6 page 215).

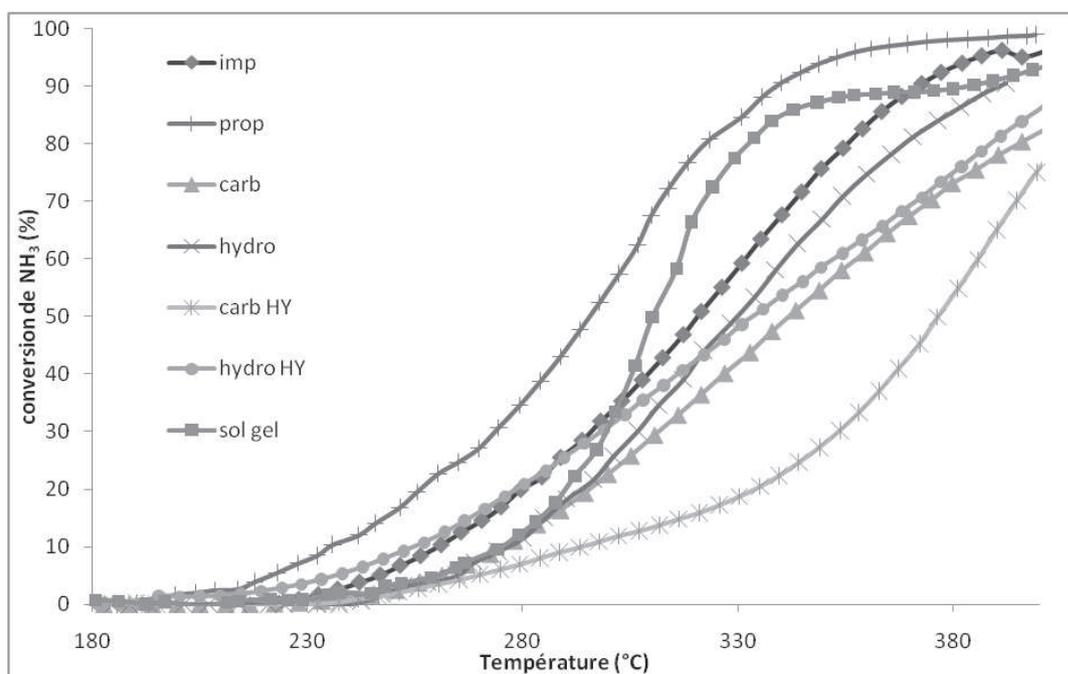


Figure 1 : conversion de l'ammoniac, en présence de H₂S, en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al₂O₃ calcinés à 600°C

Tableau 1 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	91 (261)	94 (235)	94 (275)	91 (276)	87 (293)	91 (255)	83 (275)
25	92 (288)	93 (265)	95 (305)	91 (301)	91 (345)	91 (289)	85 (296)
50	91 (321)	92 (295)	94 (340)	91 (330)	93 (376)	91 (333)	86 (310)
75	89 (349)	91 (318)	92 (385)	90 (360)	92 (399)	91 (380)	88 (327)
95	87 (386)	91 (353)	-	-	-	-	-

Tableau 2 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	4	2	2	4	8	4	6
25	4	2	1	3	4	4	4
50	5	2	1	3	2	3	4
75	5	3	1	3	2	3	5
95	7	3	-	-	-	-	-

Tableau 3 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	4	4	4	5	5	5	11
25	5	5	4	6	5	5	11
50	4	6	5	6	5	6	10
75	5	7	6	7	6	6	7
95	6	5	-	-	-	-	-

IV.2.2 Catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

La Figure 2 représente la conversion d'ammoniac, en présence de H₂S, des catalyseurs CuO/Al₂O₃ calcinés à 800 °C. Les sélectivités des différents produits formés sont reportées dans les tableaux 4, 5 et 6.

On observe que tous les catalyseurs étudiés présentent une chute d'activité en oxydation de NH₃ en présence de H₂S. Parmi tous les catalyseurs étudiés seul les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « carb Hy » permettent d'obtenir une conversion totale de l'ammoniac dans l'intervalle de température étudié. On remarque que l'activité du catalyseur « hydro Hy » en oxydation de l'ammoniac n'est pas affectée par la présence de H₂S dans le mélange réactionnel et ce pour des températures inférieures à 300°C. En revanche, la sélectivité en azote est diminuée au profit d'une formation plus importante de N₂O. L'ordre d'activité observé dans les différents

catalyseurs étudiés est le suivant : « carb Hy » > « carb » > « prop » > « hydro » > « imp » > « sol gel ».

La sélectivité en azote de ces catalyseurs diminue légèrement en présence de H₂S et ce pour des conversions inférieures à 50 %. En revanche pour une conversion de NH₃ de 75 %, les sélectivités en azote en présence et en absence de H₂S deviennent similaires. Une augmentation de la sélectivité en azote est cependant observée, en présence de H₂S, avec le catalyseur préparé par le procédé sol gel pour des conversions de NH₃ supérieures à 75 %.

Le principal sous produit formé avec l'ensemble des catalyseurs est N₂O. Toutefois une faible formation de NO est également observée.

Aucune formation de NO₂ n'est observée dans l'intervalle de température étudié (annexe 7 page 216).

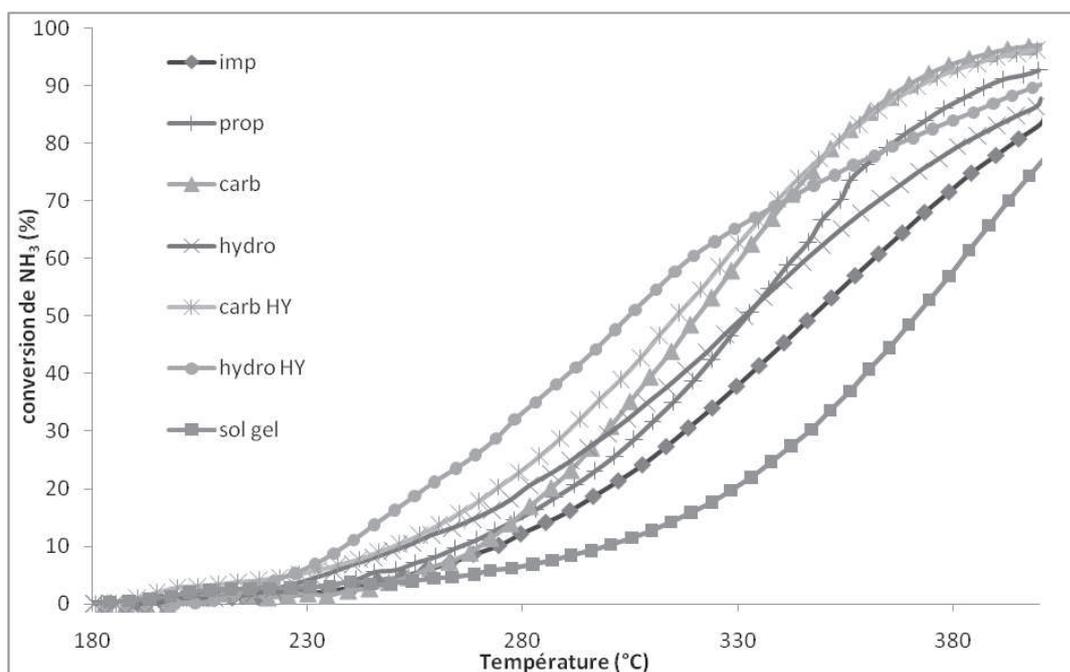


Figure 2 : conversion de l'ammoniac, en présence de H₂S, en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al₂O₃ calciné à 800°C

Chapitre IV : oxydation catalytique sélective de l'ammoniac en azote, empoisonnement par H₂S

Tableau 4 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	92 (274)	92 (265)	96 (270)	83 (250)	92 (250)	86 (238)	88 (300)
25	93 (308)	93 (300)	95 (293)	89 (291)	92 (282)	83 (268)	93 (338)
50	93 (347)	93 (332)	94 (321)	92 (331)	92 (316)	84 (305)	95 (372)
75	91 (384)	93 (357)	93 (347)	90 (372)	91 (346)	90 (353)	94 (398)
95	-	-	90 (385)	-	90 (390)	-	-

Tableau 5 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	2	2	1	2	3	1	4
25	1	2	1	1	2	1	2
50	1	1	2	1	2	2	0,5
75	1	1	2	1	3	1	0,2
95	-	-	4	-	3	-	-

Tableau 6 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« prop » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	carb HY » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	6	6	3	15	5	13	8
25	5	5	3	10	5	16	5
50	6	6	4	7	6	14	5
75	8	6	5	9	6	9	6
95	-	-	6	-	7	-	-

IV.3 Mesures de l'activité catalytique en oxydation de l'ammoniac des catalyseurs de type CuO-CuAl₂O₄ en présence de 35 ppm de H₂S

IV.3.1 Catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

La conversion de l'ammoniac en fonction de la température sur des catalyseurs de type CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 600 °C est représentée sur la Figure 3. Les sélectivités en N₂, en NO et en N₂O sont reportées dans les tableaux 7, 8 et 9.

Une désactivation des catalyseurs est observée en présence de H₂S, l'ordre d'activité suivant est observé : « hydro Hy » > « hydro » > « imp » > « carb » > « sol gel » > « carb Hy ». Parmi les catalyseurs étudiés celui préparé par la méthode « hydro Hy » semble le plus résistant à l'empoisonnement par les composés soufrés. Cependant la sélectivité en azote obtenue sur ce catalyseur est plus faible que celle observée avec les autres catalyseurs testés. En outre, pour les fortes conversions de NH₃, NO devient le produit majoritaire de la réaction.

En présence de H₂S on observe une augmentation du T₅₀ comprise entre 10 et 15 °C avec les catalyseurs préparés par les méthodes « imp », « carb » et « hydro ». La sélectivité en N₂ est légèrement diminuée en présence de H₂S sur ces mêmes catalyseurs. On observe également une augmentation de la sélectivité en NO du catalyseur préparé par la méthode « imp » en présence de H₂S. A l'inverse en présence du catalyseur préparé par la méthode « carb », celle-ci est moins importante au profit de la formation de N₂O. Enfin pour le catalyseur préparé par la méthode « hydro », les sélectivités en NO et en N₂O augmentent légèrement en présence de H₂S.

Les catalyseurs préparés par la méthode « carb Hy » et le procédé sol gel présentent une chute très importante de leur activité en présence de H₂S. Leur T₅₀ augmente respectivement de 90 et 80 °C. Les sélectivités en azote de ces deux catalyseurs augmentent en présence de H₂S (valeurs les plus importantes de la série de catalyseurs

préparés et calcinés à 600 °C). La sélectivité en NO du catalyseur préparé par la méthode « carb Hy » décroît avec l'augmentation de la conversion de NH₃ au profit d'une augmentation de la sélectivité en N₂O. Le catalyseur préparé par le procédé sol gel présente des sélectivités en NO et en N₂O similaires quelque soit la conversion de NH₃.

Une formation de NO₂ est observée à partir de 250 et 320 °C respectivement sur les catalyseurs préparés par les méthodes « hydro Hy » et « hydro » (annexe 8 page 217). Aucune formation de NO₂ n'est observée sur les autres catalyseurs.

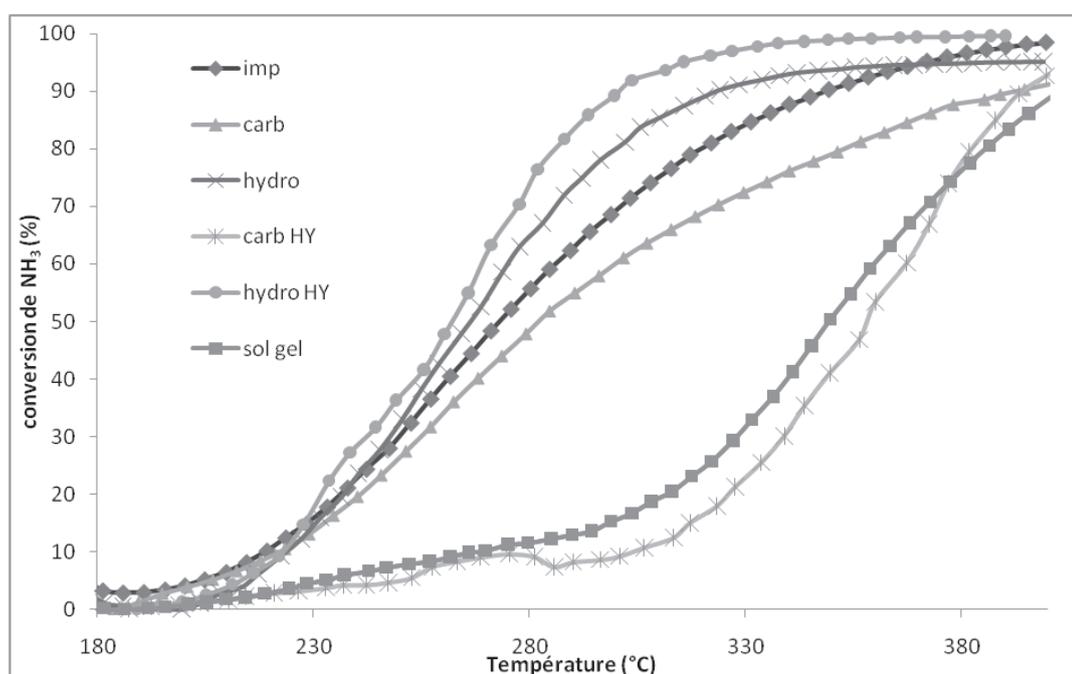


Figure 3 : conversion de l'ammoniac, en présence de H₂S, en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 600°C

Tableau 7 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	90 (219)	92 (223)	91 (223)	89 (303)	75 (222)	88 (266)
25	90 (243)	93 (247)	90 (242)	91 (333)	70 (235)	95 (321)
50	86 (273)	91 (283)	89 (266)	91 (358)	54 (262)	95 (349)
75	81 (308)	86 (336)	85 (292)	90 (379)	43 (281)	92 (378)
95	82 (371)	-	83 (383)	87 (405)	22 (316)	-

Tableau 8 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	4	0	2	5	9	6
25	4	0	2	3	12	3
50	6	0,2	2	2	24	2
75	10	2	5	1	35	4
95	9	-	3	0,1	53	-

Tableau 9 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	6	8	7	6	15	6
25	6	7	8	6	18	2
50	8	9	9	7	22	3
75	9	12	10	9	21	4
95	9	-	11	13	15	-

IV.3.2 Catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800 °C

La conversion de l'ammoniac, en présence de H₂S, en fonction de la température sur les catalyseurs de type CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 800 °C est représentée sur la Figure 4.

L'ordre suivant d'activité est observé : « carb » > « imp » ≈ « carb Hy » > « hydro Hy » > sol gel. Le catalyseur préparé par la méthode « hydro » s'est révélé être le plus actif pour des températures inférieures à 250 °C. Pour des températures supérieures les catalyseurs préparés par les méthodes « carb », « imp » et « carb Hy » présentent une activité plus importante. La perte d'activité en présence de H₂S reste limitée à une augmentation du T₅₀ de 10 à 30 °C suivant la méthode de préparation utilisée. En

revanche le catalyseur préparé par le procédé sol gel présente une chute importante de son activité qui se traduit par une augmentation du T_{50} de 60 °C.

Les sélectivités en azote des différents catalyseurs sont reportées dans le tableau 10. La sélectivité décroît avec l'augmentation de la conversion d'ammoniac mais de façon moins importante qu'en absence de H_2S (chapitre III tableau 10 page 109). Pour l'ensemble des catalyseurs de type $CuO-CuAl_2O_4$ calcinés à 800°C, une augmentation de la sélectivité en azote est observée en présence de H_2S pour des conversions d'ammoniac supérieures à 95 %. Cette amélioration de la sélectivité en azote entraîne une baisse importante de la sélectivité en NO (tableau 11) tandis que la sélectivité en N_2O ne diminue que très peu (tableau 12).

A l'exception du catalyseur préparé par la méthode « hydro Hy », aucune formation de NO_2 n'est observée sur ces solides (annexe 9 page 218).

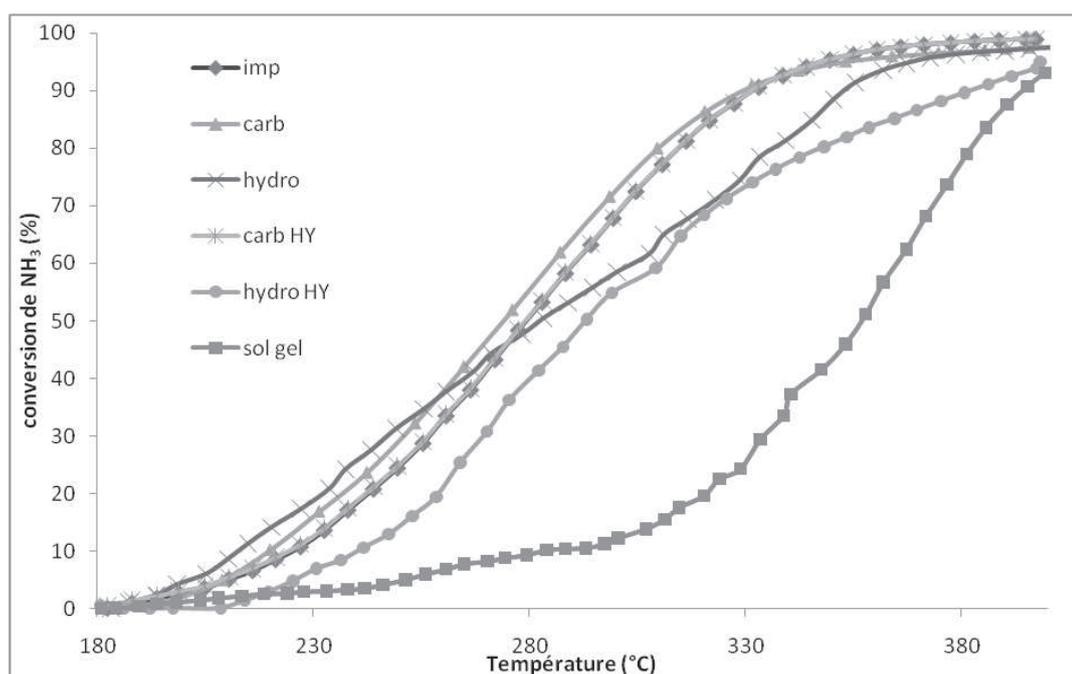


Figure 4 : conversion de l'ammoniac, en présence de H_2S , en fonction de la température des catalyseurs $CuO-CuAl_2O_4$ calcinés à 800°C

Tableau 10 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	94 (226)	90 (219)	83 (212)	92 (224)	76 (241)	93 (283)
25	94 (250)	89 (243)	85 (239)	92 (250)	64 (263)	93 (329)
50	90 (280)	86 (275)	83 (283)	90 (280)	49 (293)	93 (357)
75	87 (307)	82 (305)	82 (329)	86 (306)	43 (333)	91 (378)
95	82 (346)	83 (353)	87 (368)	82 (348)	45 (398)	88 (405)

Tableau 11 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	0	2	8	2	18	2
25	0	2	5	2	26	2
50	3	3	6	3	38	1
75	4	6	7	4	44	1
95	6	6	2	6	35	1

Tableau 12 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« imp » (%)	« carb » (%)	« hydro » (%)	« carb Hy » (%)	« hydro Hy » (%)	« Sol gel » (%)
10	6	8	9	5	6	5
25	6	9	10	6	9	5
50	7	10	12	7	11	6
75	9	12	11	10	8	8
95	12	11	11	12	8	11

IV.3.3 Dopage par l'argent du catalyseur CuO-CuAl₂O₄

Le catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par imprégnation a été imprégné une seconde fois avec du nitrate d'argent. La masse d'argent introduite correspond à un rapport massique Ag/Cu = 2. L'activité catalytique en oxydation de NH₃ ainsi que les sélectivités en azote et en NO_x de cet échantillon sont présentées sur la figure 5.

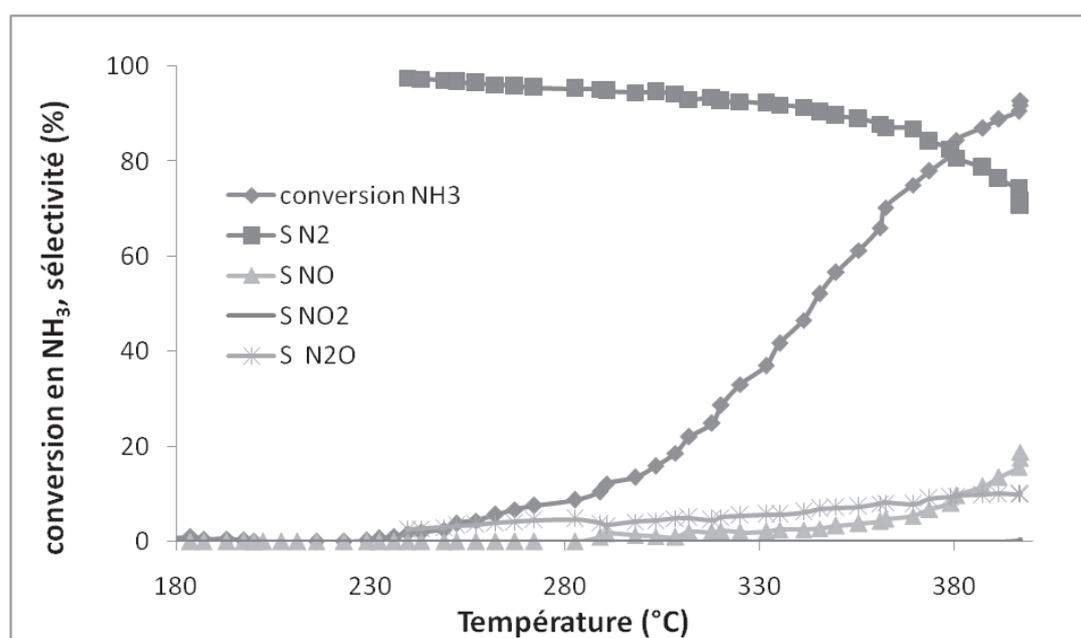


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur AgCuAl₂O₄ en présence de H₂S.

En absence de H₂S, l'ajout d'argent permet d'augmenter de façon très importante l'activité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ (chapitre III figure 7 page 111). L'ajout de H₂S au mélange réactionnel entraîne une très forte désactivation du catalyseur Ag/CuO-CuAl₂O₄ et une augmentation de 150 °C du T₅₀.

L'introduction de H₂S dans le mélange réactionnel permet en revanche d'augmenter de manière très importante la sélectivité en azote du catalyseur (chapitre III figure 7 page 111). Cependant la sélectivité en NO de ce catalyseur augmente également mais de manière limitée.

IV.4 Caractérisation par thermodésorption en température programmée (DTP) des solides à base de cuivre sulfatés (catalyseurs empoisonnés par H₂S)

Afin de mieux comprendre le phénomène d'empoisonnement induit par H₂S des catalyseurs durant l'oxydation catalytique de l'ammoniac, des tests de désorption en température programmée (DTP) sous hélium sont effectués sur les catalyseurs exposés à H₂S lors de l'oxydation de l'ammoniac.

Les profils DTP des catalyseurs CuO/Al₂O₃ calcinés à 600 °C sont reportés dans la figure 6. Tous les solides à base de cuivre préparés par les différentes méthodes présentent une seule espèce sulfate. Cependant la stabilité de cette espèce à la surface du catalyseur dépend de la méthode de préparation de celui-ci. Les catalyseurs préparés par les méthodes « carb », « prop » et « imp » présentent une espèce sulfate qui se désorbe à 840 °C tandis que les catalyseurs préparés par les méthodes « hydro », « carb Hy » et « hydro Hy » présentent une espèce sulfate qui se désorbe à plus haute température (950 °C).

Les DTP des catalyseurs CuO/Al₂O₃ calcinés à 800 °C sont reportées dans la figure 7. On remarque que les catalyseurs préparés par les méthodes « imp », « carb », « hydro », « carb Hy » et « hydro Hy » présentent un pic de désorption à 900 °C.

Le catalyseur préparé par la méthode « prop » présente un pic de désorption à plus haute température (800 °C). Le catalyseur préparé par le procédé sol-gel présente en revanche les deux espèces sulfates adsorbées indiquant la présence de deux sites d'adsorption pour les composés soufrés. Néanmoins ce catalyseur contient majoritairement l'espèce sulfate se désorbant vers 800 °C.

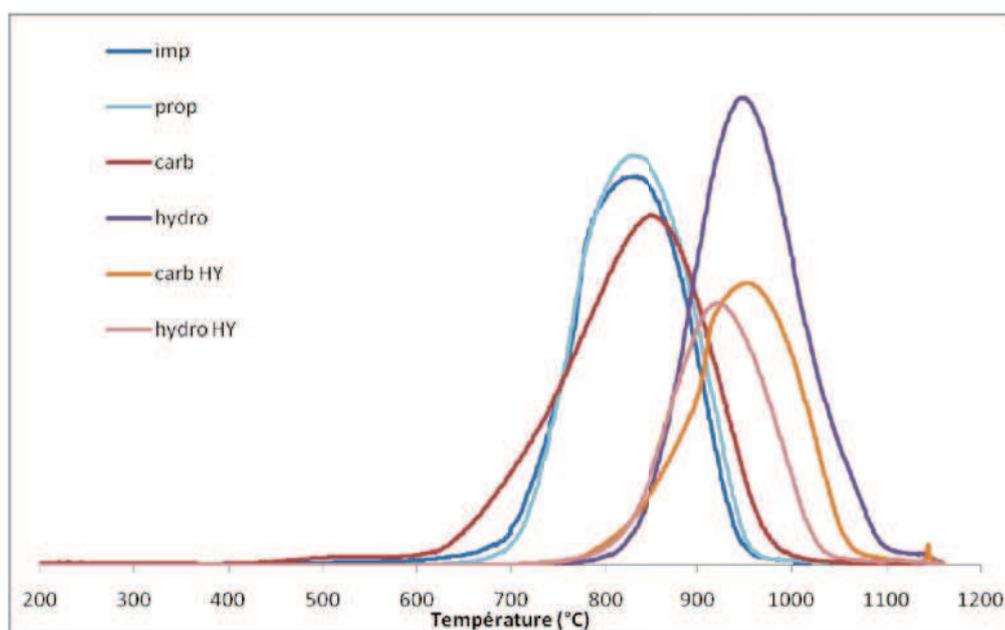


Figure 6 : profil de DTP (désorption de SO₂) des échantillons CuO/Al₂O₃ (calcinés à 600°C), après test en présence de H₂S

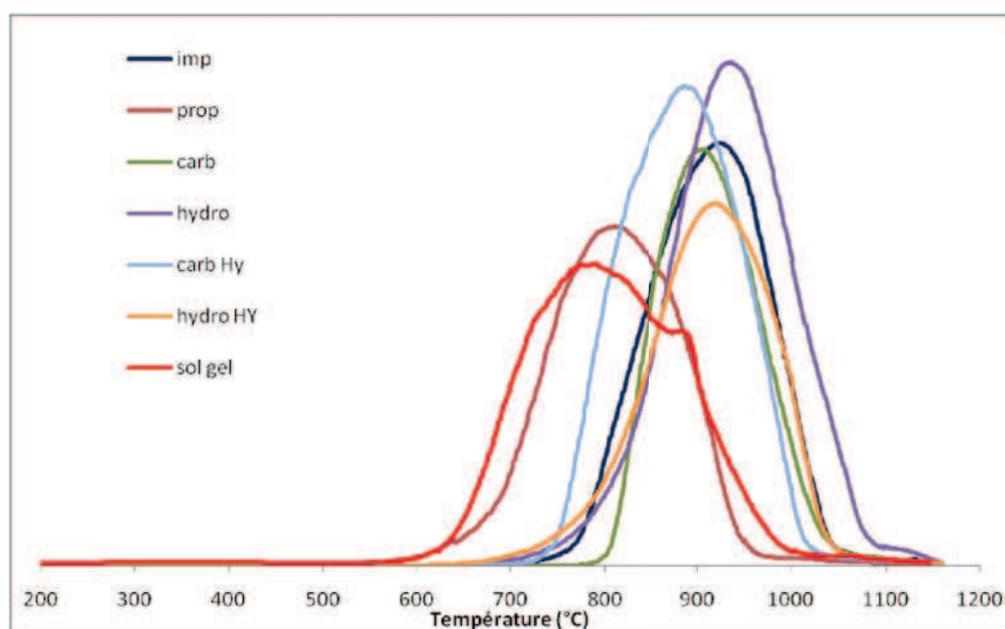


Figure 7 : profil de DTP (désorption de SO₂) des échantillons CuO/Al₂O₃ (calcinés à 800°C), après test en présence de H₂S

IV.5 Catalyseurs chromites de cuivre

La conversion de l'ammoniac, en présence de H₂S, en fonction de la température sur des catalyseurs de type CuO-CuCr₂O₄ est représentée sur la Figure 8. Comme pour les catalyseurs à base de cuivre et d'alumine une baisse de l'activité est observée en présence de composés soufrés (augmentation du T₅₀ de 5 à 30°). L'ordre suivant d'activité est obtenu : Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » ≈ Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » > CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » > Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » > CuO-CuCr₂O₄ commercial > Ag-CuO-CuCr₂O₄ commercial.

Le catalyseur commercial lavé au carbonate d'ammonium est actif à basse température (T < 200 °C) mais devient rapidement moins actif pour des températures supérieures. Les catalyseurs chromite de cuivre commercial et ceux préparés par le procédé sol gel accusent une augmentation du T₅₀ de 20°C en présence de H₂S. Dans le cas des solides préparés par le procédé sol gel, le dopage par l'argent ou le manganèse permet d'augmenter leur thiorésistance respective. En revanche la promotion par les deux métaux (Ag et Mn) simultanément diminue leur résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés et provoque une augmentation du T₅₀ de 30 °C.

L'ajout d'argent au catalyseur commercial entraîne une baisse de l'activité en oxydation de l'ammoniac en mélange propre, celle-ci est encore plus marquée en présence de H₂S.

Les sélectivités en N₂, en NO et en NO₂ des différents catalyseurs sont reportées respectivement dans les tableaux 13, 14 et 15. On observe que la présence de H₂S améliore la sélectivité en azote de ces catalyseurs (à l'exception du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » qui accuse une légère baisse de sélectivité en N₂).

On note aussi que l'introduction de H₂S dans le mélange réactionnel inhibe la production de NO en présence des catalyseurs commerciaux. Les catalyseurs préparés par le procédé sol gel sol CuO-CuCr₂O₄, Ag-CuO-CuCr₂O₄ et Mn-CuO-CuCr₂O₄ ne produisent pas de NO en absence ou en présence de H₂S.

En présence de composés soufrés, la formation de NO₂ est également inhibée sur les catalyseurs cuivre-chrome en présence de H₂S (annexe 10 page 219). Les catalyseurs CuO-CuCr₂O₄ du commerce et préparés par le procédé sol gel n'en forment pas dans l'intervalle de température étudié. Une faible quantité de NO₂ (< 1 %) est observée avec

le catalyseur Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » pour une température supérieure à 260 °C (conversion d'ammoniac supérieure à 75 %). Sur les autres catalyseurs, la formation de NO₂, qui a lieu pour des conversions supérieures à 95 %, reste très faible (< 0,5 %).

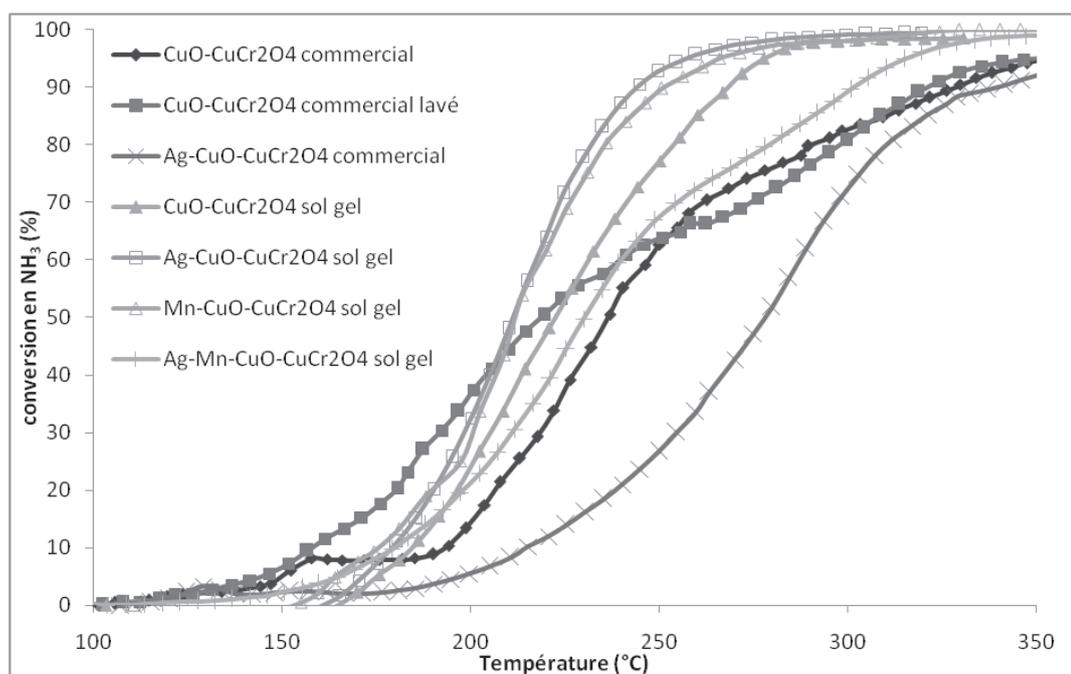


Figure 8 : conversion de l'ammoniac, en présence de H₂S, en fonction de la température des catalyseurs à base de cuivre et de chrome

Tableau 13 : sélectivité en N₂ à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« comm » (%)	« Comm lav » (%)	« Ag Comm » (%)	« Sol gel » (%)	« Ag sol gel » (%)	« Mn sol gel » (%)	« Ag Mn sol gel » (%)
10	71 (194)	50 (157)	76 (216)	47 (183)	26 (278)	48 (176)	41 (179)
25	47 (213)	45 (185)	64 (247)	44 (200)	37 (192)	45 (197)	55 (206)
50	38 (237)	33 (220)	54 (278)	40 (223)	37 (212)	41 (211)	59 (230)
75	34 (280)	40 (286)	46 (303)	33 (246)	32 (227)	36 (229)	61 (267)
95	42 (352)	44 (352)	30 (369)	37 (277)	26 (256)	34 (266)	66 (315)

Tableau 14 : sélectivité en NO à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« comm » (%)	« Comm lav » (%)	« Ag Comm » (%)	« Sol gel » (%)	« Ag sol gel » (%)	« Mn sol gel » (%)	« Ag Mn sol gel » (%)
10	0	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0,5	0	0	0	0
50	0	0	4	0	0	0	0,4
75	0	0	7	0	0	0	0,6
95	0	0	37,5	0	0	0	2

Tableau 15 : sélectivité en N₂O à différents taux de conversion de NH₃

Conversion NH ₃ (%)	« comm » (%)	« Comm lav » (%)	« Ag Comm » (%)	« Sol gel » (%)	« Ag sol gel » (%)	« Mn sol gel » (%)	« Ag Mn sol gel » (%)
10	29	50	24	53	74	52	59
25	53	55	35	56	63	55	45
50	62	67	43	60	63	58	41
75	66	60	47	67	68	64	39
95	58	56	30	63	74	66	32

IV.6 Conclusion

IV.6.1 Catalyseurs à base de cuivre supporté sur alumine (CuO/Al₂O₃)

La présence de H₂S dans le milieu réactionnel entraîne une baisse de l'activité de tous les catalyseurs, cela est en accord avec la littérature [1, 2]. Cependant cette baisse d'activité varie avec la méthode de préparation. Pour les catalyseurs de cuivre supportés sur alumine calcinés à 600°C, la baisse d'activité est assez faible pour les catalyseurs préparés par imprégnation, en revanche celle-ci est beaucoup plus marquée sur les autres catalyseurs. En outre, seuls les catalyseurs préparés par imprégnation permettent de convertir totalement l'ammoniac dans les conditions de l'expérience. Les catalyseurs contenant des espèces de cuivre réductibles dès 250°C (RTP) sont les plus actifs en oxydation de l'ammoniac en absence et en présence de soufre [10].

Les catalyseurs CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄ préparés par la méthode « carb Hy » et calcinés à 600°C présentent une diminution d'activité très marquée en présence de H₂S.

La présence de produits soufrés entraîne également une légère baisse de la sélectivité en azote contrairement aux observations de Curtin et al [1].

La calcination à 800°C entraîne une perte d'activité des catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par imprégnation (« prop » et « imp ») et par la méthode sol gel. En revanche, les catalyseurs préparés par coprécipitation (« carb » et « hydro ») deviennent plus actifs.

Les catalyseurs préparés par la méthode « carb » sont les seuls permettant une conversion totale de l'ammoniac dans les conditions de l'expérience. Les sélectivités en azote sont un peu plus faibles aux basses conversions de NH₃ en présence de H₂S qu'en son absence mais sont similaires aux hautes conversions.

Les analyses DTP de ces solides calcinés à 600°C après test en présence de H₂S ont montrés qu'ils ne présentent qu'une espèce sulfate [4]. Cette dernière se désorbe à 840°C dans le cas des catalyseurs préparés par les méthodes « carb », « prop » et « imp » et à 950°C dans le cas des solides préparés par les méthodes « hydro », « carb Hy » et « hydro Hy ». À l'exception du catalyseur préparé par le procédé sol gel, après calcination à 800°C, ces solides présentent un seul pic de désorption vers 900°C (le catalyseur préparé par la méthode « prop » présente un pic de désorption à 800°C). Le catalyseur CuO/Al₂O₃

préparé par le procédé sol gel présente deux espèces sulfate qui se désorbent à 800 et 900°C.

IV.6.2 Catalyseurs de type CuO-CuAl₂O₄

Les catalyseurs de type CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 600°C conservent le même ordre d'activité en absence qu'en présence de H₂S. Cependant les écarts d'activité sont beaucoup plus importants. Les catalyseurs préparés par les méthodes « carb Hy » et « sol gel » présentent une forte baisse d'activité en présence de composés soufrés.

Le catalyseur « hydro Hy » contient uniquement une seule espèce de cuivre (CuO) qui se réduit à 380°C en RTP sous H₂ (chapitre II, figure 14 page 65). En présence de H₂S ce catalyseur reste le plus actif de cette série, cependant sa sélectivité en azote est faible et le produit principal de la réaction aux fortes conversions de NH₃ est NO. Inversement les catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « hydro » contiennent deux espèces de cuivre qui se réduisent à 300 et 380°C (chapitre II, figure 13 page 65). Ces catalyseurs sont moins actifs que celui préparé par la méthode « hydro Hy » mais permettent de limiter la formation de NO. L'espèce de cuivre qui se réduit à 300°C semble donc permettre de limiter la formation de NO [11].

La calcination à 800°C permet d'obtenir la phase spinelle CuAl₂O₄ mais entraîne une perte importante de l'aire BET de tous les catalyseurs. Une perte d'activité est généralement observée, à l'exception des catalyseurs préparés par les méthodes « carb » et « carbonates Hy » qui se sont révélés très actifs.

Les catalyseurs préparés par les méthodes « imp », « hydro » et « carb » présentent deux espèces de cuivre qui se réduisent à 250 et 350 °C (300 °C pour le « carb ») sous hydrogène. Le catalyseur préparé par la méthode « hydro Hy » ne contient que l'espèce de cuivre qui se réduit à 350°C. On remarque que plus le pic de réduction à 350°C, observé par RTP sous hydrogène, est important, plus la formation de NO est forte.

En présence de H₂S ces espèces de cuivre entraînent une formation plus importante de NO. On a également remarqué que la présence de H₂S entraîne une augmentation de la sélectivité en azote pour des conversions supérieures à 75%. Elle peut être attribuée à un blocage des particules de CuO par H₂S [1], La phase active principal serait alors CuAl₂O₄ qui est aussi très sélective en azote. Cette augmentation de la sélectivité en azote n'est pas

observée sur les solides CuO-CuAl₂O₄ calcinés à 600°C car ils ne contiennent pas majoritairement la phase CuAl₂O₄.

Enfin, le catalyseur préparé par le procédé sol gel est le plus sélectif en azote car il ne contient qu'une seule espèce de cuivre réductible (RTP) à faible température (vers 290°C), cependant il reste le moins actif de tous les catalyseurs étudiés.

Comme d'autres équipes l'ont observé [12-14] l'argent permet d'augmenter de manière significative l'activité des catalyseurs à base de cuivre supporté sur alumine en oxydation de l'ammoniac. Cependant la sélectivité en azote observée diminue au profit d'une formation importante de N₂O. Les tests en présence de H₂S montrent l'effet négatif de l'argent sur les performances catalytiques à travers une production importante de NO et une diminution accrue de l'activité. En présence de H₂S ce catalyseur devient moins actif que son homologue non promu par l'argent. Ces résultats sont en accord avec ceux de She et al qui a montré que les espèces de type sulfate d'argent sont inactives en SCR de NO [9].

IV.6.3 Catalyseurs chromites de cuivre

Comme les catalyseurs à base d'oxydes mixtes CuO-Al₂O₃, l'activité des catalyseurs chromite de cuivre est affectée par l'empoisonnement par H₂S [2]. Le catalyseur CuO-CuCr₂O₄ commercial est moins performant en oxydation de l'ammoniac que les chromites de cuivre préparés par la méthode sol gel (en présence ou en absence de H₂S). Le lavage du catalyseur commercial avec le carbonate d'ammonium permet d'augmenter son activité cependant bien qu'il soit plus actif aux faibles températures son activité augmente ensuite plus faiblement que celles des autres catalyseurs.

L'addition de l'argent entraîne une baisse de l'activité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ commercial [9] tandis qu'elle augmente celle du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel. Une explication possible serait que le catalyseur sol gel est plus homogène (mélange intime de cuivre, de chrome et d'argent), que le catalyseur commercial qui a été imprégné par du nitrate d'argent. Les particules d'argent mal dispersées à la surface du catalyseur commercial peuvent être rapidement empoisonnées par H₂S.

Comme dans le cas du catalyseur Ag-CuAl₂O₄, l'ajout d'argent au chromite de cuivre commercial testé en présence de H₂S entraîne une production plus importante de NO [9]. En revanche en présence du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel, aucune formation de NO n'est observée. Cependant sa sélectivité en azote diminue au profit d'une formation de N₂O plus importante.

La promotion par le manganèse permet d'augmenter l'activité du catalyseur, préparé par le procédé sol gel, testé en présence de H₂S [15]. L'activité de ce catalyseur est similaire à celle observée avec le catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel ». En revanche sa sélectivité en azote est comparable à celle obtenue avec le catalyseur CuO-CuCr₂O₄ « sol gel ».

L'ajout simultané d'argent et de manganèse au catalyseur CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » entraîne une baisse de l'activité en présence de H₂S. Cependant cet ajout permet d'augmenter de façon importante la sélectivité en azote. La formation de NO est également observée mais pour des conversions de NH₃ supérieures à 50%.

Références bibliographiques

1. T., Curtin, F. O' Regan, C. Deconinck, N. Knüttle, B. K. Hodnett, *The catalytic oxidation of ammonia: influence of water and sulfur on selectivity to nitrogen over promoted copper oxide/alumina catalysts*. Catalysis Today, 2000. **55** (1-2): p. 189-195.
2. R.Q., Long, and R.T. Yang, *Superior ion-exchanged ZSM-5 catalysts for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. Chemical Communications, 2000 (17): p. 1651-1652.
3. J.M., Jones, M. Pourkashanian, A. Williams, R.I. Backreedy, L.I. Darvell, P. Simell, K. Heiskanen, P. Kilpinen, *The selective oxidation of ammonia over alumina supported catalysts-experiments and modelling*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **60** (1-2): p. 139-146.
4. G., Xie, Z. Liu, Z. Zhu, Q. Liu, J. Ge, Z. Huang, *Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent: I. Deactivation of SCR activity by SO₂ at low temperatures*. Journal of Catalysis, 2004. **224** (1): p. 36-41.
5. G., Xie, Z. Liu, Z. Zhu, Q. Liu, J. Ge, Z. Huang, *Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent: II. Promotion of SCR activity by SO₂ at high temperatures*. Journal of Catalysis, 2004. **224** (1): p. 42-49.
6. G., Buelna, and Y.S. Lin, *Characteristics and desulfurization-regeneration properties of sol-gel-derived copper oxide on alumina sorbents*. Separation and Purification Technology, 2004. **39** (3): p. 167-179.
7. M., Waqif, M. Lakhdar, O. Saur and J.C. Lavalley, *FT-IR Study of the influence of sulfate species on the adsorption of No, Co and NH₃ on CuO/Al₂O₃ catalysts*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1994. **90** (18): p. 2815-2820.
8. E., Laperdrix, G. Costentin, O. Saur, J. C. Lavalley, C. Nédez, S. Savin-Poncet, J. Nougayrède, *Selective oxidation of H₂S over CuO/Al₂O₃: Identification and role of the sulfurated species formed on the catalyst during the reaction*. Journal of Catalysis, 2000. **189** (1): p. 63-69.

9. X., She, and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Activity and stability of Ag-alumina for the selective catalytic reduction of NO_x with methane in high-content SO₂ gas streams*. *Catalysis Today*, 2007. **127** (1-4): p. 207-218.
10. Luo, M.-F., P. Fang, M. He, Xie Y.U., *In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. **239** (1-2): p. 243-248.
11. Lenihan, S. and T. Curtin, *The selective oxidation of ammonia using copper-based catalysts: The effects of water*. *Catalysis Today*, 2009. **145** (1-2): p. 85-89.
12. Gang, L., B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **40** (2): p. 101-110.
13. Gang, L., B. G. Anderson, J. van Grondelle, R. A. van Santen, W. J. H. van Gennip, J. W. Niemantsverdriet, P. J. Kooyman, A. Knoester, H. H. Brongersma, *Alumina-Supported Cu-Ag Catalysts for Ammonia Oxidation to Nitrogen at Low Temperature*. *Journal of Catalysis*, 2002. **206** (1): p. 60-70.
14. Zhang, L., C. Zhang, and H. He, *The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. *Journal of Catalysis*, 2009. **261** (1): p. 101-109.
15. Lee, J.Y., S.B. Kim, and S.C. Hong, *Characterization and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen*. *Chemosphere*, 2003. **50** (8): p. 1115-1122.

**Chapitre V : combustion
catalytique du méthane**

Sommaire

V.1	Introduction	152
V.1.1	Les métaux nobles	152
V.1.2	Les oxydes métalliques.....	156
V.1.3	Catalyseurs examinés dans cette étude.....	157
V.2	Mesures de l'activité catalytique en combustion du méthane	158
V.2.1	Activité en absence de catalyseur ; choix du réacteur	158
V.2.2	Catalyseurs monométalliques	160
V.2.2.a	Catalyseur 2% Pd/Al ₂ O ₃ à l'état frais.....	160
V.2.2.b	Catalyseur 2% Pd/Al ₂ O ₃ à l'état vieilli.....	161
V.2.2.c	Catalyseur 2% Pt/Al ₂ O ₃ à l'état frais et à l'état vieilli	162
V.2.3	Catalyseur bimétallique Pd-Pt supporté sur alumine.....	164
V.2.3.a	Catalyseur 2% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (n _{Pd} / n _{Pt} = 0,7 / 0,3) préparé par mélange mécanique.....	164
V.2.3.b	Catalyseur 2% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (n _{Pd} / n _{Pt} = 0,7 / 0,3) préparé par imprégnations successives (IS).....	165
V.2.4	Promotion par le bore des catalyseurs à base de Pd et à base de Pt	166
V.2.4.a	Catalyseur x% B-2% Pd/Al ₂ O ₃ (0,2 ≤ x ≤ 1).....	166
V.2.4.b	Catalyseur 0,5% B-2% Pt/Al ₂ O ₃	169
V.2.5	Catalyseurs de type chromite de cuivre (CuO-CuCr ₂ O ₄)	170
V.2.5.a	Catalyseur Chromite de cuivre commercial (Aldrich).....	170
V.2.5.b	Catalyseur chromite de cuivre préparé par la méthode sol gel (CuO-CuCr ₂ O ₄ « sol gel »).....	171
V.2.5.c	Catalyseur chromite de cuivre sol gel dopé à l'argent (Ag-CuO-CuCr ₂ O ₄ « sol gel »).....	172
V.2.5.d	Catalyseur chromite de cuivre sol gel dopé au manganèse (Mn-CuO-CuCr ₂ O ₄ « sol gel »).....	173
V.2.5.e	Catalyseur chromite de cuivre dopé au manganèse et à l'argent (Ag-Mn-CuO-CuCr ₂ O ₄ « sol gel »).....	174
V.2.5.f	Comparaison des différents chromites de cuivre testés.....	175
V.3	Conclusion.....	177

V.1 Introduction

Le biogaz est principalement constitué de méthane. En principe les seuls produits de la combustion par flamme sont le CO_2 et l'eau mais du CO , des NO_x , des hydrocarbures imbrûlés et des suies sont également formés. Le CO et les imbrûlés sont issus d'une combustion incomplète. La formation des NO_x peut être faite par différentes voies. Par voie thermique, à haute température l'azote réagit avec l'oxygène pour former des NO_x (plus la température est élevée et plus l'équilibre de la réaction tend vers la formation d'oxyde d'azote) [1]. Les radicaux formés en bordure de flamme peuvent également former des NO_x . Les produits azotés contenus dans le carburant peuvent également être oxydés dans la flamme. Pour résoudre ces problèmes L.D. Pfefferle et W.C. Pfefferle ont proposé la combustion catalytique comme alternative à la combustion par flamme [2].

Le principal avantage vis-à-vis de la combustion en phase homogène est de permettre une combustion complète du méthane dans un intervalle de température dans lequel la formation de NO_x est atténuée [2-6]. De plus elle peut être réalisée en dehors des limites d'inflammabilité. L'énergie d'activation pour la réaction de combustion du méthane en phase homogène est de l'ordre de $260 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'utilisation d'un catalyseur peut permettre de l'abaisser à environ $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La combustion catalytique semble donc une bonne alternative à la combustion homogène pour réaliser un procédé « propre ». Ce sujet a commencé à être étudié dans le début des années 90 et le mouvement s'est accéléré depuis les années 2000. Parmi les catalyseurs étudiés deux grandes familles se distinguent, les métaux nobles et les oxydes métalliques. Les métaux nobles sont beaucoup plus actifs que les oxydes métalliques et sont donc les plus intéressants pour réaliser une combustion à basse température. Principalement dans le cas du méthane qui est l'hydrocarbure le plus difficile à activer.

V.1.1 Les métaux nobles

Les métaux nobles les plus actifs en combustion du méthane sont le ruthénium, le rhodium, le platine, l'iridium, le palladium ainsi que l'or et l'argent. Les plus étudiés dans la littérature sont le platine et le palladium. Une rapide revue des études réalisées sur ces catalyseurs est reportée ci-après.

Le palladium est très actif en combustion du méthane en milieu riche en oxygène. Le platine est beaucoup moins actif dans un milieu oxydant mais est plus actif que le palladium en milieu pauvre en oxygène en combustion du méthane [7-9].

L'effet de la nature des sites actifs en oxydation du méthane a été étudiée par diverses équipes. Il est admis que le degré d'oxydation du palladium a une grande influence sur l'activité catalytique. Fujimoto et al ont réalisé une étude de combustion du méthane à l'aide d'un catalyseur à base de palladium totalement réduit qui est progressivement oxydé [10]. Ils ont ainsi remarqué que l'activité augmentait avec l'augmentation du rapport PdO/Pd. Une étude similaire a été effectuée mais en utilisant un catalyseur totalement oxydé qu'ils ont réduit progressivement. Ils ont observé une baisse de l'activité. Ils ont aussi remarqué que pour des rapports PdO/Pd équivalents le catalyseur totalement réduit au départ était le plus actif (celui contenant une couche de PdO sur du Pd).

Farrauto et al ont réalisé des ATD-ATG sur des catalyseurs à base de palladium supporté sur alumine. Ils ont montré que PdO se décompose entre 800 et 850°C mais qu'il ne peut se réoxyder que pour une température inférieure à 650 °C. Ils ont montré également que plus le palladium est sous la forme oxydé et plus il est actif en oxydation du méthane [11].

Par ailleurs, Burch et Loader ont montré que moins la surface du platine est oxydée plus celui-ci est actif, ce qui explique pourquoi le platine présente une activité supérieure à celle du palladium en milieu pauvre en oxygène [7].

La cinétique de la réaction de combustion du méthane sur des catalyseurs de platine ou de palladium supportés sur de l'alumine a été étudiée, dans l'intervalle de température [600, 700 K], un ordre 1 pour le méthane et un ordre 0 pour l'oxygène ont été obtenus. Les valeurs obtenues avec les catalyseurs à base de palladium [12, 13] et à base de platine [14-16] sont comparables.

Par ailleurs l'influence de la taille des particules de palladium sur l'activité catalytique de celui-ci a également été étudiée [7, 14, 17-19]. Baldwin et Burch ainsi que Hicks et al ont remarqué que l'activité par site est plus importante pour des petites particules bien dispersées [17, 18]. Ils ont donc conclu que la réaction était sensible à la structure du catalyseur. Cependant cette conclusion est controversée car les études ont été réalisées sur des catalyseurs

préparés à partir d'un précurseur chloré, ce qui inhibe l'activité du catalyseur. En outre, la détermination du TOF (Turn-Over Frequency) sur le catalyseur de palladium est très imprécise car le nombre de PdO accessible au méthane lors de la réaction peut être différent du nombre de sites mesuré (déterminé par adsorption d'hydrogène sur le catalyseur réduit).

En revanche, d'autres études similaires sur des catalyseurs ne contenant pas de chlore ont montré qu'il n'y a pas d'influence de la taille des particules de palladium du catalyseur sur son activité [7, 14, 19]. Cullis et Willat ont étudié le catalyseur 2,7% Pd/Al₂O₃ qu'ils ont fait fritté pendant 40 jours à 550 °C sous oxygène. Ils n'ont observé aucune variation de l'activité en comparant les performances du catalyseur avant et après le frittage [14]. Par ailleurs Burch et Loader ont étudié des catalyseurs à base de platine sur alumine avec des tailles de particules de platine variables [7]. Aucune influence de la taille des particules de platine sur l'activité n'a pu être mise en évidence. Hoyos et al ont observé une augmentation de l'activité d'un catalyseur Pd/SiO₂ malgré une baisse de la dispersion du palladium de 34 à 17 % [19].

L'eau est un produit de la réaction mais elle peut également être présente dans le flux réactionnel. Son influence a été largement étudiée dans la bibliographie [13, 14, 20-24]. Sur le palladium il est admis que l'eau réagit avec PdO en surface pour former Pd(OH)₂. Ce dernier n'est pas actif en combustion du méthane et il inhibe la réaction. D'après Burch et al, en présence d'eau, l'étape limitante n'est plus l'activation de la liaison C-H du méthane mais la perte d'eau issue de Pd(OH)₂ [20].

La stabilité sous flux réactionnel du catalyseur a également été étudiée. Différents auteurs ont observé une augmentation de l'activité des catalyseurs à base de palladium sous flux réactionnel [17, 18, 25, 26]. Ces études ont été faites avec des catalyseurs préparés à partir de précurseurs chlorés. Le chlore inhibe la réaction mais s'évacue sous flux réactionnel. L'empoisonnement par le chlore est donc de plus en plus faible et entraîne une augmentation de l'activité en combustion du méthane [27, 28]. Roth et al ont observé la désactivation d'un catalyseur de palladium sans chlore à 350 °C [28]. Une chute de l'activité de 90 à 66 % est obtenue après 3 heures de réaction. La baisse d'activité est attribuée à une transformation lente de PdO en Pd(OH)₂ inactif en combustion du méthane. Cependant une régénération du catalyseur est possible par chauffage à une température supérieure à 550 °C sous flux de gaz

anhydre. Une étude de Marceau et al montre une désactivation des catalyseurs Pt/Al₂O₃ sous flux réactionnel à 600 °C. Il l'attribue à un frittage des particules de platine [29].

Le palladium présente une forte activité en combustion du méthane mais ses performances sont instables à haute température à cause de la réduction de PdO en Pd. De plus il se désactive sous flux réactionnel. Une méthode pour améliorer l'activité de ce catalyseur est d'introduire un second métal. Persson et al ont testé différents catalyseurs bimétalliques à base de palladium et d'un métal issu des colonnes 9-11 du tableau périodique [30]. L'ordre décroissant de l'activité observé pour les catalyseurs à l'état frais est le suivant : Pd > Pd-Ni > Pd-Co > Pd-Rh > Pd-Ag > Pd-Pt > Pd-Ir > Pd-Au > Pd-Cu. Cependant les auteurs, après avoir effectués des tests catalytiques de longues durées à température constante, notent que le catalyseur Pd-Pt/Al₂O₃ présente une grande stabilité et une activité contrairement au catalyseur à base de palladium. Le catalyseur à base de Pd-Ag est également très stable mais moins actif.

Stöbel et al ont aussi observé l'effet stabilisant du platine sur des catalyseurs à base de palladium [31]. Le catalyseur bimétallique étant moins performant à l'état frais, devient plus actif que le catalyseur monométallique après un passage sous mélange réactionnel à 1000 °C. Les auteurs attribuent cet effet à l'habileté du platine à augmenter la résistance au frittage des particules de palladium.

Lapisardi et al ont également étudié des catalyseurs bimétalliques Pd-Pt supportés sur alumine dans lesquels ils ont fait varier le rapport massique de Pd/Pt (teneur total en métal de 2%) [32]. Ils ont observé un effet promoteur du platine et plus particulièrement en présence d'eau. De plus cet effet bénéfique est conservé même après vieillissement du catalyseur (12 heures en présence de 10 % d'eau à 800 °C). Cette amélioration a été attribuée à une interaction entre le palladium et le platine. Les auteurs notent également que pour des teneurs en platine supérieures à 0,45 la baisse d'activité par rapport au catalyseur monométallique à base de palladium est très importante.

Par ailleurs, Persson et al ont également observé dans une étude sur l'influence du rapport Pd/Pt sur l'activité catalytique que les catalyseurs Pd_{0,5}Pt_{0,5} et Pd_{0,67}Pt_{0,33} sont les plus intéressants en terme d'activité et de stabilité [33]. De nombreuses autres études ont également montré que l'ajout du platine permet d'augmenter la stabilité des catalyseurs à base de palladium [34-37]. Cette augmentation de la stabilité est souvent attribuée au fait que le platine empêche le frittage des particules de PdO. D'autre part, Castellazzi et al ont préparé

des catalyseurs bimétalliques palladium-platine avec une teneur de 2% en palladium et avec rapport platine/palladium compris entre 0 et 1 [38]. Ils ont remarqué que l'ajout de platine permet à PdO de se réduire plus facilement (mise en évidence par OTP et RTP). Cependant ils notent que si la teneur en platine est trop importante la réoxydation du palladium métallique en PdO n'est plus possible.

Il est généralement admis que le mécanisme de la réaction d'oxydation du méthane est du type Mars van Krevelen (red-ox). Dans une première étape le méthane réduit PdO en Pd puis le métal est réoxydé par de l'oxygène. Cependant pour des températures de réaction élevées ce mécanisme n'est plus possible car le palladium ne peut plus être réoxydé.

V.1.2 Les oxydes métalliques

Le coût et la rareté des métaux nobles ont poussé les chercheurs à se tourner vers d'autres matériaux (pour les applications de combustions). Les oxydes métalliques sont peu chers et sont connus pour éviter la formation des NO_x. Cependant ils sont moins actifs et leur température d'allumage est plus élevée. D'après les travaux de Arnone et al les catalyseurs à base d'oxyde de Cr, Co, et Mn présentent une activité similaire en oxydation du méthane tandis que l'oxyde de fer est moins actif [39].

Les pérovskites de type ABO₃ ont également été largement étudiées en combustion du méthane. Les propriétés catalytiques de ces matériaux peuvent aisément être modifiées car un large choix d'éléments métalliques peut être employé. Le manganèse et le cobalt dans le site B ont été particulièrement étudiés car ils présentent une activité importante en oxydation du méthane, tandis que le lanthane est le plus étudié pour les sites A [40-44]. La substitution partielle des cations A ou B ou des deux peut également être réalisée pour exalter l'activité catalytique de ces catalyseurs.

V.1.3 Catalyseurs examinés dans cette étude

V.1.3.a Métaux nobles

Différents catalyseurs à base de platine et de palladium supportés sur alumine ont été préparés (contenant 2% en masse de métal). Un ajout de bore a également été réalisé, avec des teneurs variables, entre 0,2 et 1%, dans le but d'augmenter la résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés de ces catalyseurs. Cette imprégnation a été réalisée sur les catalyseurs vieillis à hautes températures en présence de vapeur d'eau. Des catalyseurs bimétalliques contenant du platine et du palladium ont également été testés avec un rapport massique Pd/Pt de 0,7/0,3 (rapport choisi d'après des études précédentes réalisées au laboratoire). Ces catalyseurs ont été préparés par un mélange mécanique des catalyseurs monométalliques précédent et aussi par imprégnations successives.

V.1.3.b Oxydes métalliques

Les catalyseurs à base d'oxydes mixtes Cu-Cr (chromite de cuivre) dopés ou non par Ag et / ou Mn ont été préparés par le procédé sol gel et caractérisés par différentes méthodes physicochimiques. L'activité de ces solides a été mesurée en combustion du méthane dans l'intervalle de température 200-850°C. Le chromite de cuivre commercial a été testé à titre de comparaison.

V.2 Mesures de l'activité catalytique en combustion du méthane

V.2.1 *Activité en absence de catalyseur ; choix du réacteur*

Les tests catalytiques ont été réalisés à l'aide d'un réacteur muni d'un fritté sur lequel est déposé le catalyseur. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du réacteur et affleure le lit catalytique. Cependant le fritté et le thermocouple peuvent avoir une influence sur la réaction de combustion du méthane.

Afin de mesurer l'importance de ces phénomènes, des tests avec des réacteurs vides (blanc) ont été réalisés. La Figure 1 présente l'activité catalytique d'un réacteur tubulaire en quartz (tube en U vide ou avec fritté avec un thermocouple à l'intérieur (tube in), (fritté in) et / ou à l'extérieur (fritté out)).

La conversion du CH₄ en présence du support alumine SPH 569 utilisée pour la préparation des catalyseurs a également été mesurée.

Le réacteur sous la forme d'un tube en U, sans fritté, présente une faible conversion du méthane, celle-ci débute vers 650 °C mais reste inférieure à 0,3 % dans l'intervalle de température étudié. Le réacteur vide avec fritté, en revanche, présente une activité non négligeable en combustion du méthane dans l'intervalle de température étudié. La combustion débute vers 700 °C et est complète dès 780 °C.

Les courbes d'activité du réacteur avec fritté avec le thermocouple à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur sont identiques. On en conclut que le thermocouple n'a pas d'incidence sur la réaction de combustion du méthane.

En revanche le fritté permet la conversion du méthane à partir de 700 °C et ne conduit pas à une combustion complète de celui-ci car du CO est également formé.

La combustion du méthane en présence d'alumine débute dès 410 °C, cependant celle-ci reste très faible. Une température de 730 °C est nécessaire pour obtenir une conversion de l'ordre de 10 %. L'activité de l'alumine augmente ensuite plus rapidement et la combustion du méthane est totale à partir de 805 °C.

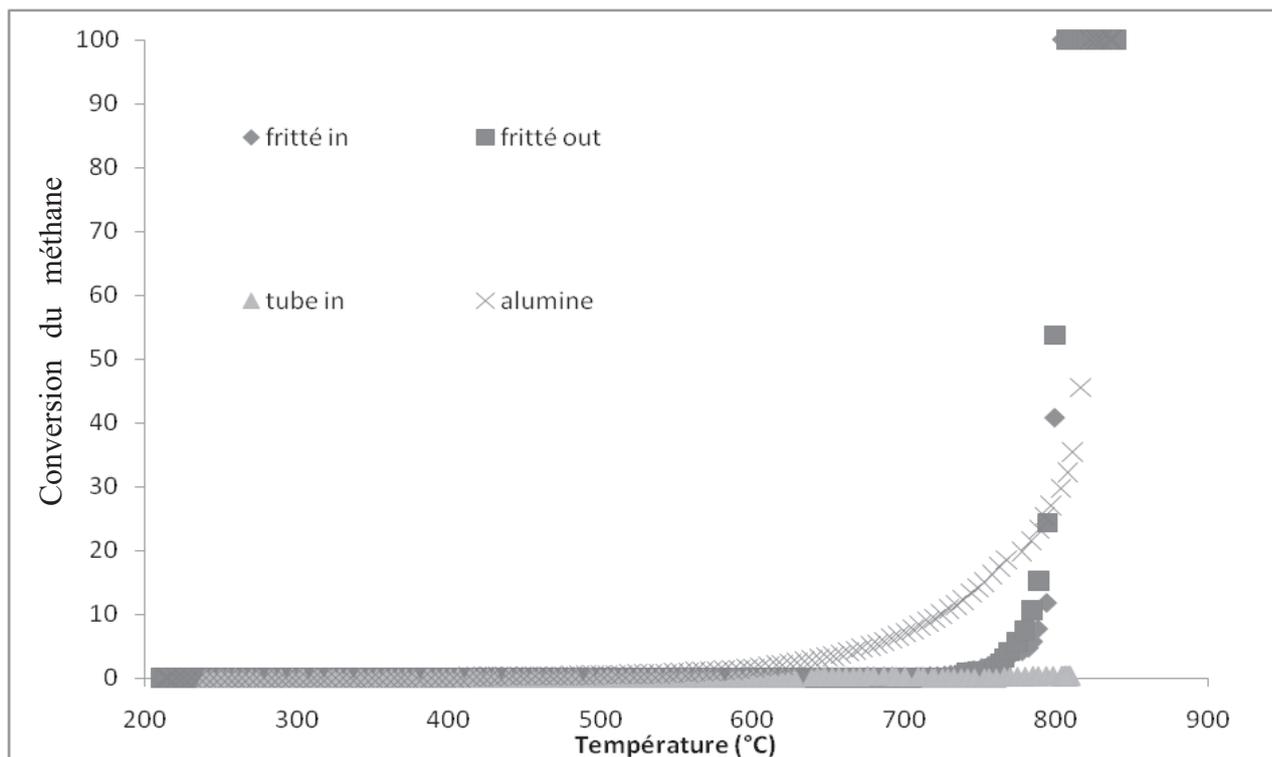


Figure 1 : blanc de réacteur avec et sans fritté, avec le thermocouple à l'intérieur ou à l'extérieur et activité du support Al_2O_3 SPH 569 en combustion du méthane

V.2.2 Catalyseurs monométalliques

V.2.2.a Catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais

L'activité en combustion du méthane du catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ est présentée sur la Figure 2.

Lors de la première montée en température, la combustion du méthane débute dès 210°C et devient complète vers 560 °C. Lors de la descente en température une baisse importante de l'activité du catalyseur est observée entre 780 et 650 °C.

La phase active n'est plus la même que lors de la montée. En effet, à l'état oxydé, le palladium est sous la forme PdO. Lors de la montée en température un changement de phase a lieu vers 800 °C et PdO se réduit en palladium métallique ($\text{PdO} \rightarrow \text{Pd} + \frac{1}{2} \text{O}_2$). Lors de la descente en température, c'est l'activité catalytique du palladium métallique qui est observée. Cette phase est beaucoup moins active en combustion du méthane que PdO et explique donc la chute d'activité [11].

A partir de 650 °C une ré-augmentation de l'activité est observée lors de la descente en température. Elle est attribuée à la réoxydation du palladium métallique en PdO [11]. Lors de la deuxième montée une perte d'activité du catalyseur est observée, le T₅₀ est augmenté de 30°C et une température de 700 °C devient nécessaire pour obtenir une combustion totale du méthane.

L'énergie apparente d'activation calculée aux faibles conversions de CH₄ est de l'ordre de 95 kJ.mol⁻¹. Des valeurs comprises entre 70 et 100 kJ.mol⁻¹ ont été reportées dans la littérature [17, 22, 45].

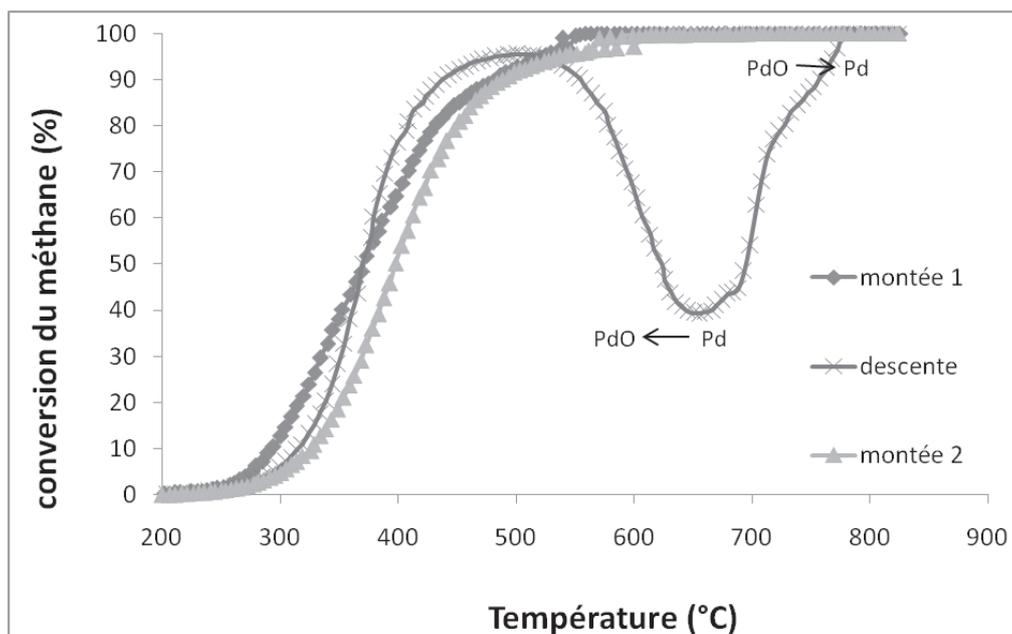


Figure 2 : conversion du méthane en fonction de la température pour le solide 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais

V.2.2.b Catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli

L'activité catalytique en combustion du méthane du catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli est présentée sur la Figure 3.

Par comparaison avec l'activité du catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais, une diminution de l'activité est observée lors de la première montée en température pour le catalyseur à l'état vieilli. En effet une augmentation de 45 °C du T₅₀ est observée entre le catalyseur à l'état frais et à l'état vieilli.

En revanche, lors de la descente les catalyseurs à l'état frais et à l'état vieilli présentent des courbes d'activités tout à fait comparables. Le catalyseur à l'état vieilli s'active après une montée en température sous mélange réactionnel. Ce dernier devient plus actif que le catalyseur à l'état frais lors de la deuxième montée. Les catalyseurs à l'état frais et à l'état vieilli présentent respectivement des T₅₀ de 400°C et 370°C et des T₁₀₀ de 700 et 600°C.

L'énergie apparente d'activation (97 kJ.mol⁻¹) calculée pour la seconde montée est comparable à celle obtenue pour le catalyseur à l'état frais signifiant des étapes identiques dans le mécanisme réactionnel.

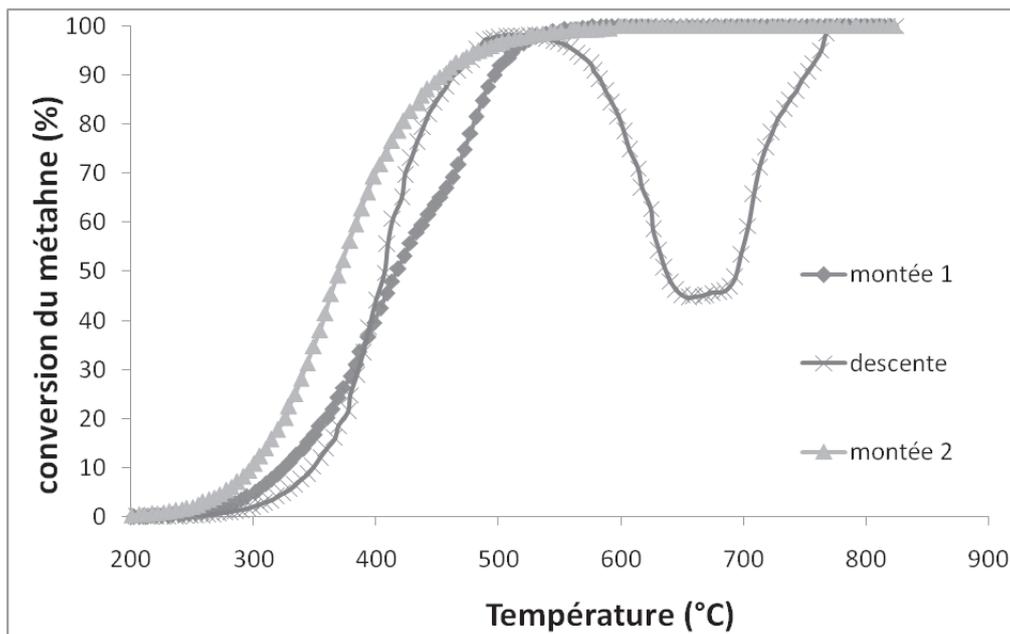


Figure 3 : conversion du méthane en fonction de la température pour le solide 2%Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli

V.2.2.c Catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais et à l'état vieilli

Les courbes d'activité en combustion du méthane des catalyseurs 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais et à l'état vieilli sont présentées sur la figure 4. Seule la première montée et la descente en température sont présentées. Les secondes montées en température sont superposables à la première.

Le platine est beaucoup moins actif que PdO en combustion du méthane. La combustion débute à une température de 330 °C sur le catalyseur à l'état frais et à 385 °C sur le catalyseur à l'état vieilli. Une température voisine de 800 °C est nécessaire pour obtenir une combustion totale du méthane dans les conditions de l'expérience. Le vieillissement sous vapeur d'eau du catalyseur entraîne une perte notable de l'activité. De plus contrairement au palladium aucune exaltation de l'activité en combustion du méthane du catalyseur n'est observée après activation sous flux réactionnel car la deuxième montée en température est superposable à la première.

Par ailleurs, on remarque que les catalyseurs 2% Pt/Al₂O₃ présentent différentes espèces de platine caractérisés par des pentes différentes sur la courbe d'activité (figure 4). Pour une température inférieure à 550 °C on observe une espèce de platine peu active en combustion du méthane. Dans l'intervalle de température 550-650 °C, une espèce de platine plus active est observée. Pour une température supérieure à 650 °C une espèce de platine peu active est à nouveau présente. On remarque que lors de la descente en température, les courbes d'activité de descente et de montée en température ne sont pas superposables. L'espèce de platine peu active observée lors de la montée en température ne se reforme pas.

La perte d'activité du catalyseur à l'état vieilli s'accompagne d'une augmentation de l'énergie apparente d'activation de 180 kJ.mol⁻¹ à 213 kJ.mol⁻¹ à l'état vieilli. Ces valeurs sont très importantes par rapport à celles observées dans la littérature, où des valeurs d'énergie apparente d'activation deux fois moins importantes ont été obtenues [7]. Cependant les catalyseurs [7] n'ont pas été préparés à partir du même précurseur que celui que nous avons utilisé. En outre, les auteurs n'ont pas observé l'espèce de platine peu active qui se forme à des températures inférieures à 550°C.

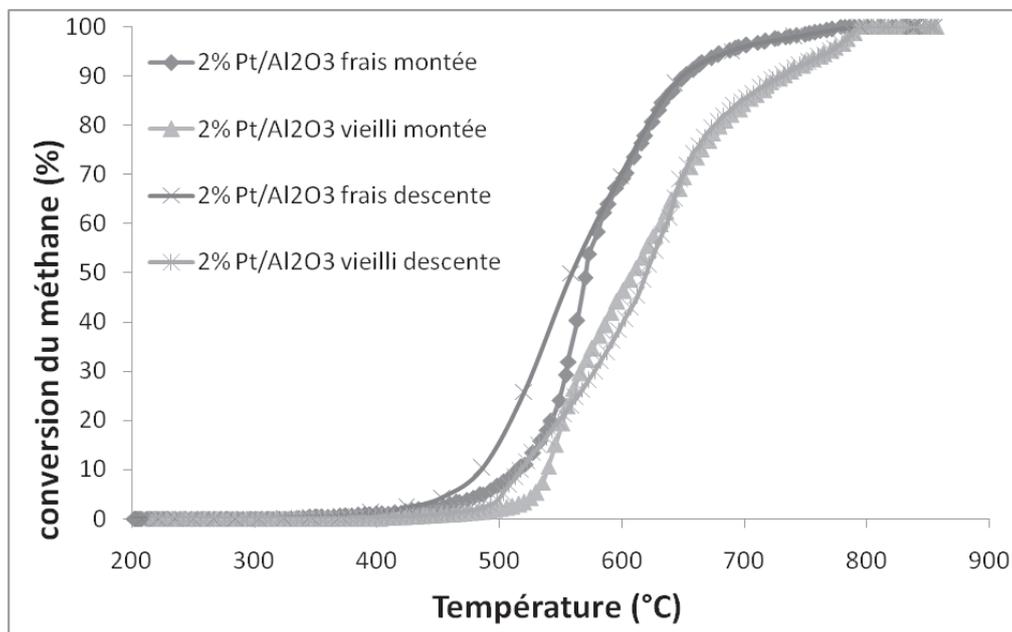


Figure 4 : conversion du méthane en fonction de la température pour le solide 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais et à l'état vieilli

V.2.3 Catalyseur bimétallique Pd-Pt supporté sur alumine

V.2.3.a Catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ ($n_{Pd} / n_{Pt} = 0,7 / 0,3$) préparé par mélange mécanique.

La Figure 5 présente l'activité en combustion du méthane d'un mélange mécanique des catalyseurs 2% Pd/Al₂O₃ et 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais. Le platine est beaucoup moins actif que l'oxyde de palladium PdO, cependant il est plus actif que le palladium métallique. Il peut donc permettre d'éviter la perte d'activité du palladium lors de la descente de température.

La combustion catalytique du méthane en présence du catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par mélange mécanique débute à 210 °C, soit 10 °C de plus qu'avec le catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais (figure 2 page 130) lors de la première montée. Une augmentation de 35 °C du T₅₀ et de 40 °C du T₁₀₀ est également observée. La faible teneur en palladium dans le catalyseur bimétallique par rapport au catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ entraîne une légère perte d'activité lors de la première montée en température.

Lors de la descente, le catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par mélange mécanique, est plus actif entre 830°C et 640 °C que le catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais de référence. Cependant, pour des températures inférieures à 640 °C, l'activité du catalyseur bimétallique est plus faible que celle du catalyseur de référence.

Lors de la deuxième montée le catalyseur est très légèrement moins actif que lors de la première montée pour des températures inférieures à 450°C.

L'énergie apparente d'activation calculée du catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par mélange mécanique est de l'ordre de 105 kJ.mol⁻¹.

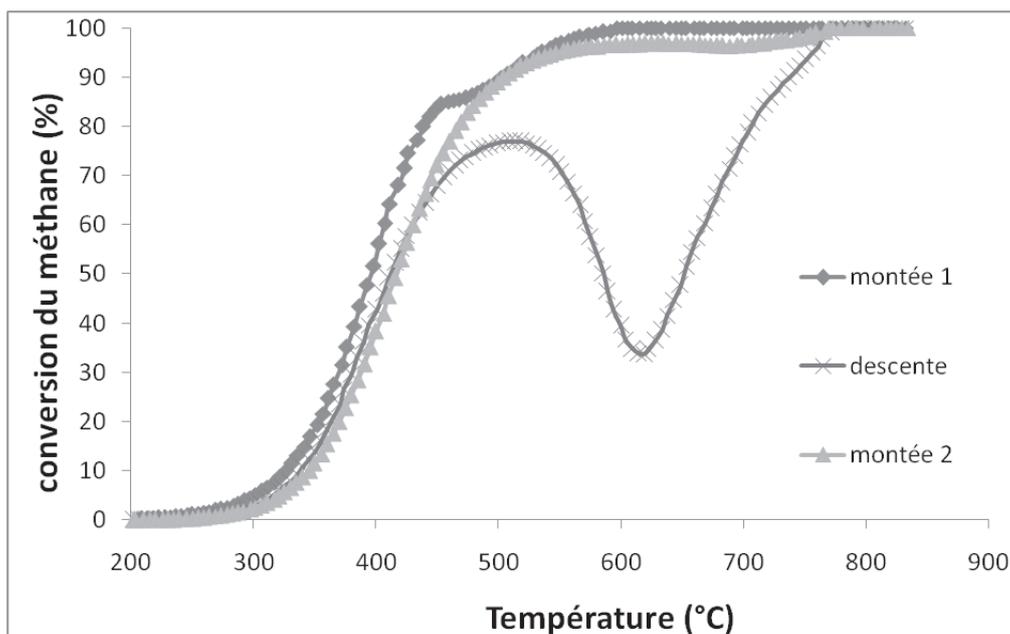


Figure 5 : conversion du méthane en fonction de la température du catalyseur bimétallique 2%Pd-Pt/Al₂O₃ ($n_{Pd} / n_{Pt} = 0,7/0,3$) préparé par un mélange mécanique (2% Pd/Al₂O₃-2% Pt/Al₂O₃)

V.2.3.b Catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ ($n_{Pd} / n_{Pt} = 0,7 / 0,3$) préparé par imprégnations successives (IS)

La Figure 6 présente l'activité catalytique du catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ IS.

Ce catalyseur est moins actif que le catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ (figure 2 page 161). Il s'avère également moins performant que le catalyseur équivalent préparé par mélange mécanique (figure 5 page 165).

L'activité catalytique de ce catalyseur en combustion du méthane est plus importante lors de la seconde montée en température pour des températures inférieures à 550 °C.

En revanche, une forte chute de l'activité est observée lors de la descente en température. La réoxydation de Pd en PdO se fait moins rapidement et la réaugmentation de la conversion du méthane en présence du catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ IS est moins importante que celle observée en présence du catalyseur bimétallique préparé par mélange mécanique.

L'énergie apparente d'activation calculée de 2% Pd-Pt/Al₂O₃ est de l'ordre de 108 kJ.mol⁻¹, valeur en accord avec les données de la littérature.

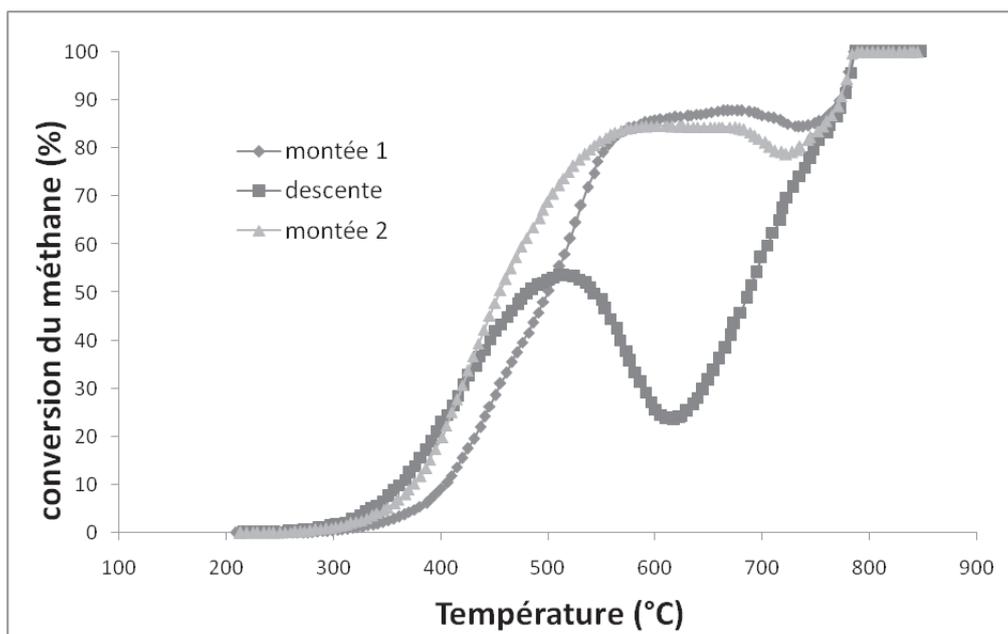


Figure 6 : conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour le catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ IS

V.2.4 Promotion par le bore des catalyseurs à base de Pd et à base de Pt

V.2.4.a Catalyseur x% B-2% Pd/Al₂O₃ (0,2 ≤ x ≤ 1)

Une promotion par le bore des catalyseurs à base de métaux nobles à l'état vieilli a été réalisée dans le but d'augmenter leur résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés. La teneur en bore a été variée entre 0,2 et 1 %. Les figures 7, 8 et 9 présentent la première montée, la descente et la deuxième montée en température des catalyseurs x% B-2% Pd/Al₂O₃ (0,2 ≤ x ≤ 1) et 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli en combustion du méthane.

Le catalyseur contenant la plus faible teneur de bore (0,2 %) présente une courbe d'activité quasi identique à celle du catalyseur sans bore, alors que les catalyseurs contenant 0,6 et 1 % de bore sont moins actifs que le catalyseur non dopé. La perte d'activité par rapport au catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ de référence augmente avec la teneur en bore. Le catalyseur 0,6% B-2% Pd /Al₂O₃ présente une chute d'activité entre 400 et 500 °C lors de la première montée en température (figure 7). Celle-ci est probablement due à un changement de structure de la surface du catalyseur. Lors de la seconde montée en température (figure 9) cette perte d'activité n'est plus observée et le catalyseur se montre plus actif dans le même domaine de

température. Contrairement au catalyseur 0,6% B-2% Pd/Al₂O₃ le catalyseur 1% B-2% Pd/Al₂O₃ ne présente pas, lors de la première montée, de baisse d'activité dans l'intervalle de température 400-500 °C mais plutôt un point d'inflexion vers 500 °C. Une augmentation de son activité est également observée lors de la seconde montée en température. Entre 700 et 800 °C une baisse de l'activité des catalyseurs contenant 0,6 et 1 % de bore est observée. Cette baisse, est due à la décomposition de PdO en Pd qui est moins actif. Ce phénomène est observé lors des deux montées en température (figures 7 et 9).

Les énergies apparentes d'activation calculées de ces catalyseurs ont également été déterminées en utilisant la seconde montée en température. Le catalyseur contenant 0,2% de bore a une énergie d'activation apparente de 86 kJ.mol⁻¹ valeur inférieure à celle calculée pour le catalyseur de référence (97 kJ.mol⁻¹). Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en bore entraîne une augmentation de l'énergie apparente d'activation. Elles sont respectivement de 94 et 98 kJ.mol⁻¹ pour les catalyseurs contenant 0,6 et 1 % de bore.

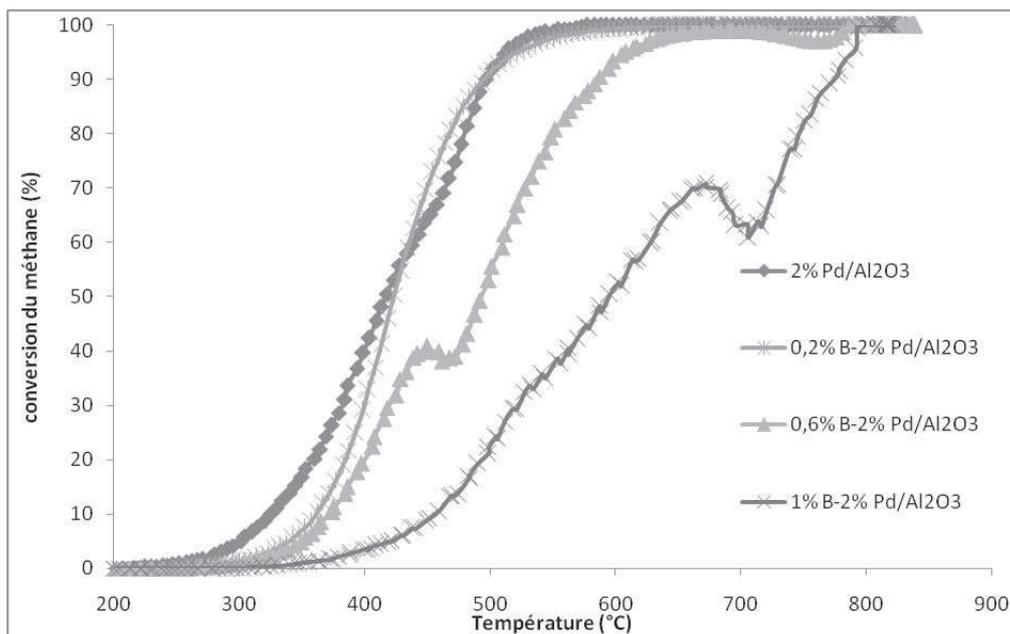


Figure 7 : conversion du méthane en fonction de la température pour les catalyseurs 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli et x% B-2% Pd/Al₂O₃ (0,2 ≤ x ≤ 1) lors de la première montée

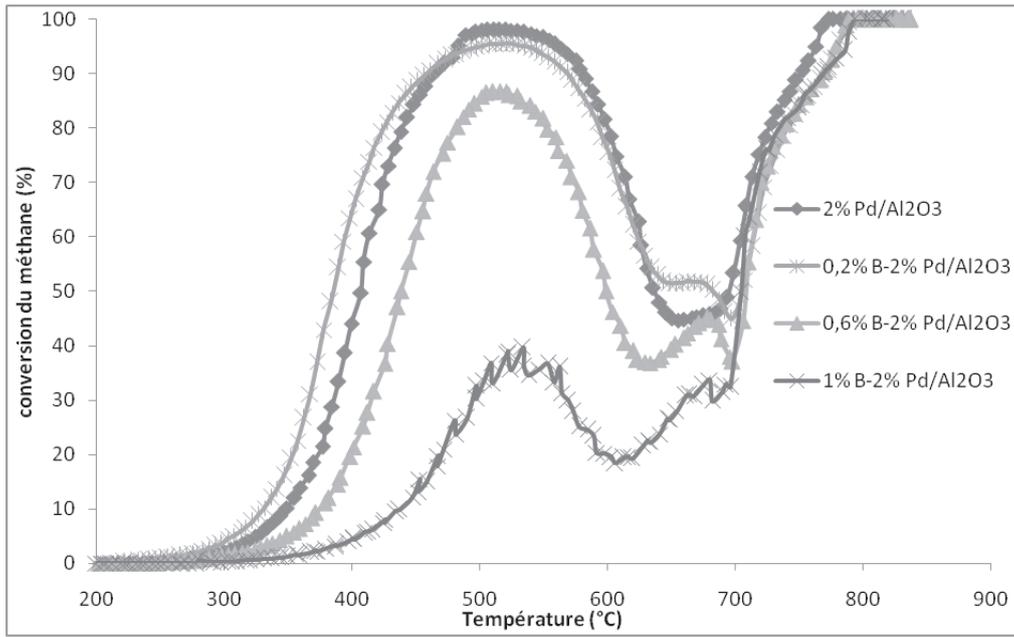


Figure 8 : conversion du méthane en fonction de la température pour les catalyseurs 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli et x% B-2% Pd/Al₂O₃ (0,2 ≤ x ≤ 1) lors de la descente

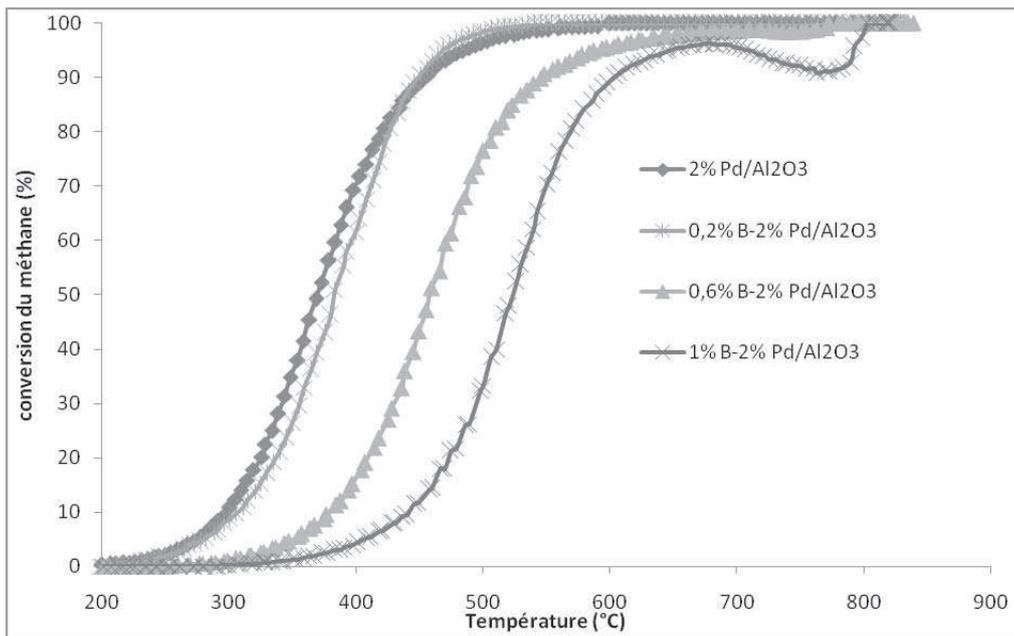


Figure 9 : conversion du méthane en fonction de la température pour les catalyseurs 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli et x% B-2% Pd/Al₂O₃ (0,2 ≤ x ≤ 1) lors de la seconde montée

V.2.4.b Catalyseur 0,5% B-2% Pt/Al₂O₃

Le catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ à l'état vieilli a également été dopé par du bore (0,5%), sa courbe d'activité est présentée sur la Figure 10.

Contrairement au catalyseur Pd/Al₂O₃ la promotion de Pt/Al₂O₃ par le bore ne modifie pas l'activité du catalyseur en combustion du méthane.

L'énergie apparente d'activation calculée est de 85 kJ.mol⁻¹.

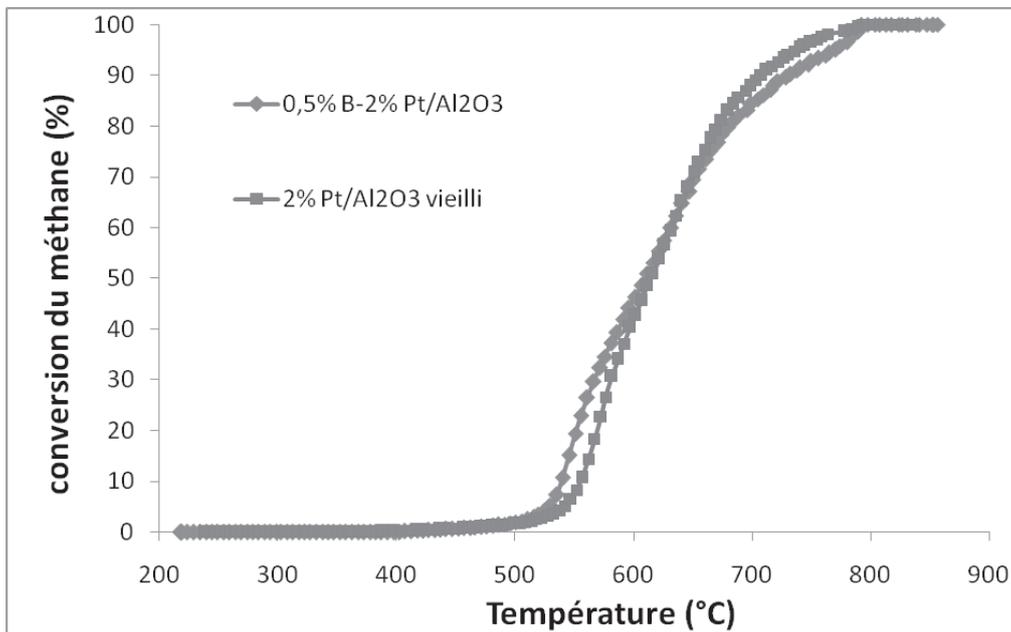


Figure 10 : activité catalytique en combustion du méthane du catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ à l'état vieilli et 0,5% B-2% Pt/Al₂O₃ lors de la première montée

V.2.5 Catalyseurs de type chromite de cuivre ($\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$)

Le chromite de cuivre commercial ainsi que les différents chromites de cuivre préparés au laboratoire par la méthode sol gel ont également été testés en combustion du méthane. Le protocole opératoire est identique à celui utilisé pour les catalyseurs à base métaux nobles excepté la masse de solide utilisée qui est de 500 mg au lieu de 35 mg.

V.2.5.a Catalyseur Chromite de cuivre commercial (Aldrich)

Le profil de conversion du méthane en présence du chromite de cuivre commercial est présenté sur la Figure 11.

Ce catalyseur se montre actif dès 250 °C, Cependant il ne parvient pas à convertir totalement le méthane même à 800 °C. La descente et la seconde montée en température sont superposables. Le catalyseur est donc stable après une montée en température sous mélange réactionnel. Il reste néanmoins moins actif après un passage à 800 °C, température à laquelle la conversion du méthane n'est plus que de 50 %.

L'énergie d'activation apparente a été déterminée lors de la seconde montée en température. Une valeur de $108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été obtenue.

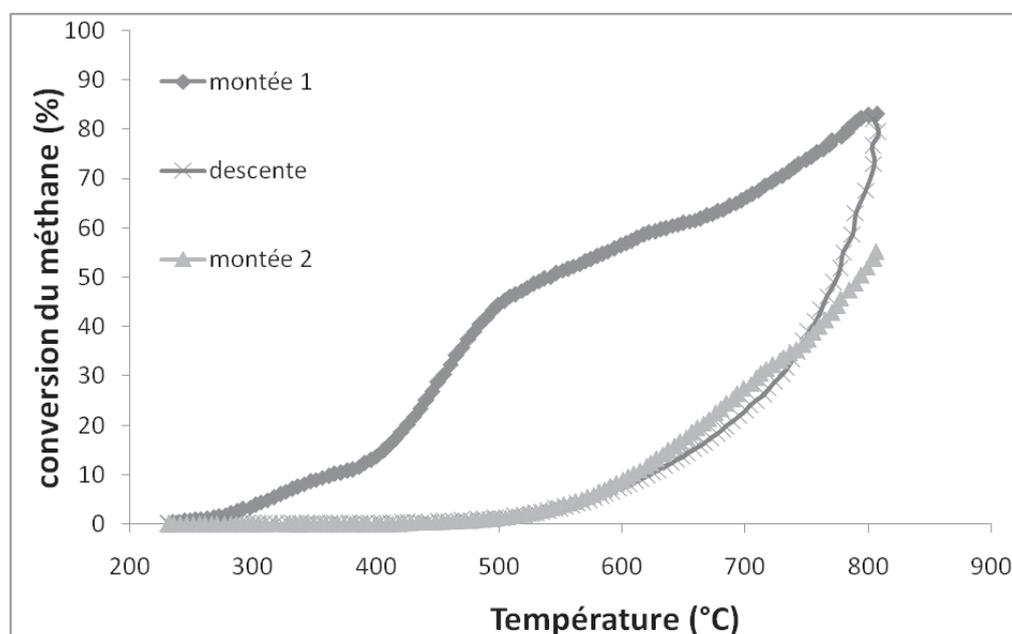


Figure 11 : conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour le chromite de cuivre commercial (Aldrich)

V.2.5.b Catalyseur chromite de cuivre préparé par la méthode sol gel ($\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ « sol gel »).

L'activité catalytique du chromite de cuivre « sol gel » en combustion du méthane est présentée sur la Figure 12.

Lors de la première montée en température, le catalyseur $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ « sol gel » se modifie sous mélange réactionnel. Deux maximums de conversions sont observés à 260 et 390 °C. Comme pour le catalyseur commercial la descente et la seconde montée en température sont superposables. Ce qui indique que le catalyseur est stabilisé après un traitement sous mélange réactionnel (première montée en température). Après stabilisation le chromite de cuivre préparé par le procédé sol gel est beaucoup plus actif que le chromite de commercial. La température de demi-conversion du catalyseur sol gel est de 520 °C (contre 790 °C pour le catalyseur commercial).

L'énergie apparente d'activation calculée lors de la seconde montée en température, est de 85 kJ.mol^{-1} . Cette valeur, plus faible que celle observée pour le catalyseur commercial, explique son activité plus importante.

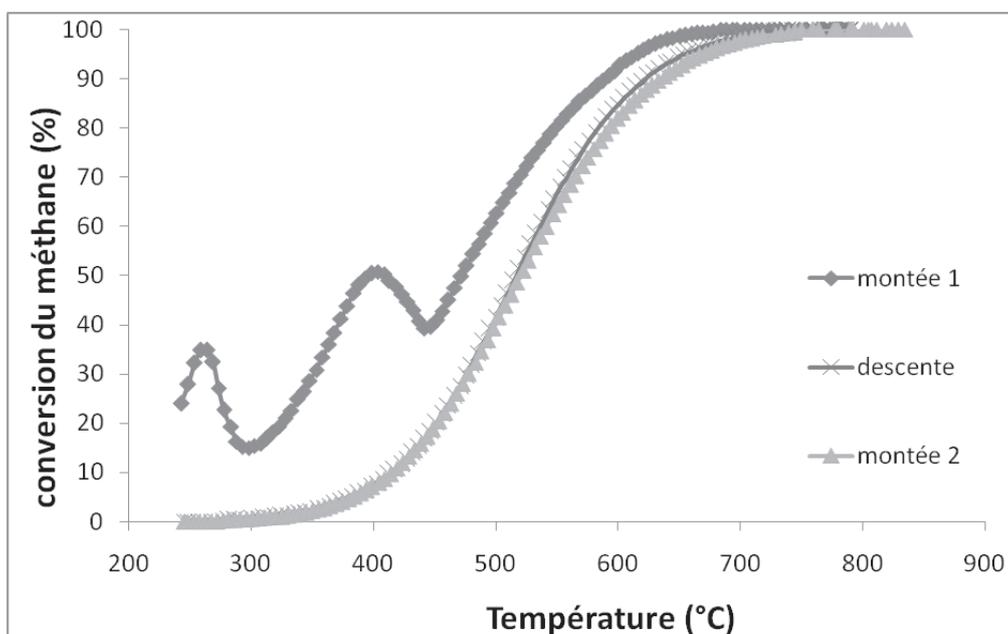


Figure 12 : conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour le catalyseur $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ « sol gel »

V.2.5.c Catalyseur chromite de cuivre sol gel dopé à l'argent (Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »).

L'activité en combustion du méthane du catalyseur chromite de cuivre « sol gel » promu avec l'argent est présentée sur la Figure 13.

Ce catalyseur se montre très actif lors de la première montée en température, un maximum de conversion de 40 % du méthane est observé à 390 °C. L'activité catalytique chute ensuite avant de réaugmenter à partir de 450°C. On observe une inflexion de l'activité à 650°C qui augmente ensuite plus lentement avec la température. Ceci peut être dû à une modification de la structure du catalyseur sous mélange réactionnel. Ce dernier se montre ensuite stable (la descente et la seconde montée en température sont superposables) mais son activité est beaucoup plus faible que lors de la première montée en température (augmentation de 90°C du T₅₀) (figures 12 et 13).

L'ajout d'argent au chromite de cuivre ne semble pas bénéfique pour la réaction de combustion du méthane, une augmentation de 150°C du T₅₀ est observée.

L'énergie apparente d'activation calculée lors de la seconde montée en température est de 97 kJ.mol⁻¹.

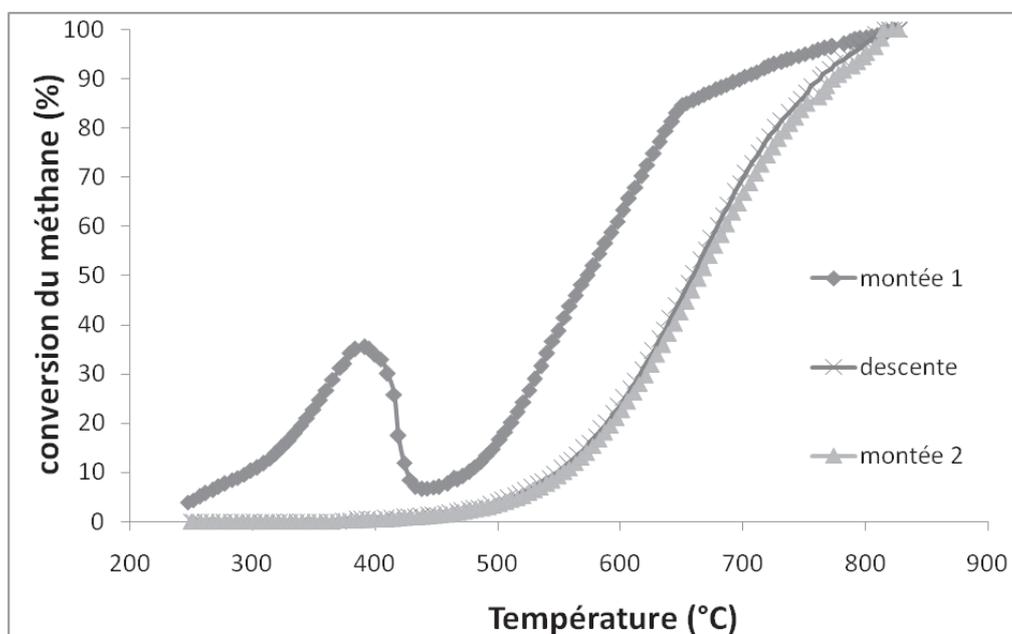


Figure 13 : conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »

V.2.5.d Catalyseur chromite de cuivre sol gel dopé au manganèse (Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »)

L'activité du catalyseur Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » en combustion du méthane est présentée sur la Figure 14.

Comme les autres chromites de cuivre (CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » et Ag-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel ») le catalyseur dopé au manganèse est beaucoup plus actif lors de la première montée. Il se stabilise ensuite (la descente et la seconde montée en température sont superposables).

L'addition du manganèse entraîne une perte de l'activité du catalyseur en combustion du méthane. Le T₅₀ augmente de 60°C par rapport au catalyseur CuO-CuCr₂O₄ « sol gel » de référence.

L'énergie d'activation apparente calculée lors de la seconde montée en température est de 92 kJ.mol⁻¹.

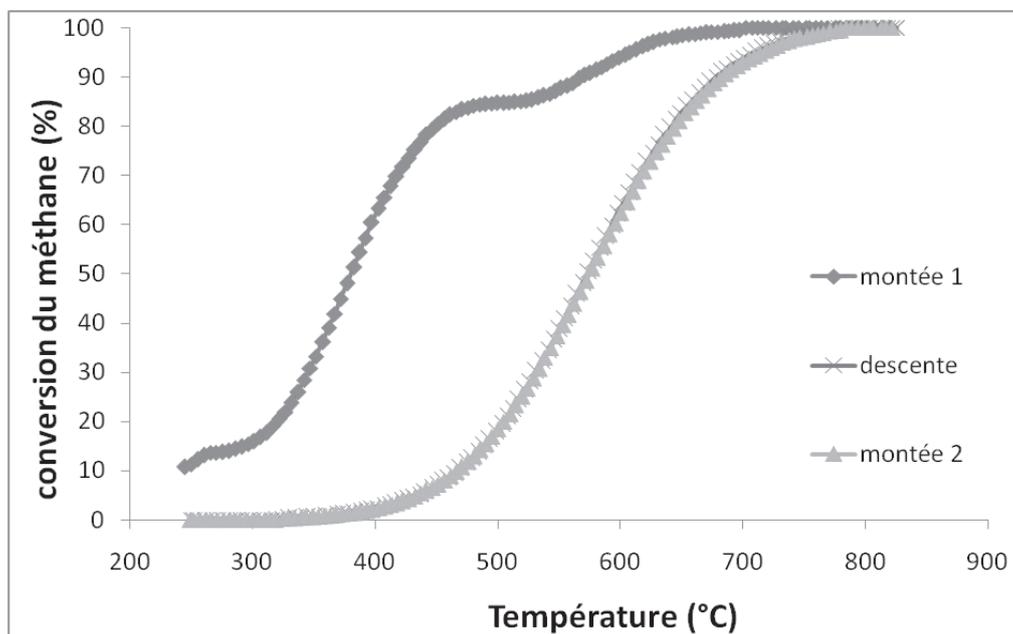


Figure 14 : conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »

V.2.5.e Catalyseur chromite de cuivre dopé au manganèse et à l'argent (Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »)

L'activité en combustion du méthane du chromite de cuivre dopé simultanément avec le manganèse et l'argent est présentée sur la Figure 15.

Ce catalyseur est le moins actif de toute la série des chromites de cuivre testés en combustion du méthane. Comme pour les catalyseurs précédents une forte désactivation est observée après la première montée sous mélange réactionnel. Celui-ci se stabilise ensuite dès la descente.

L'ajout d'argent et de manganèse inhibe l'activité du catalyseur, une augmentation de 160°C du T₅₀ est observée par rapport au catalyseur de référence.

L'énergie d'activation apparente calculée lors de la seconde montée en température est de 102 kJ.mol⁻¹.

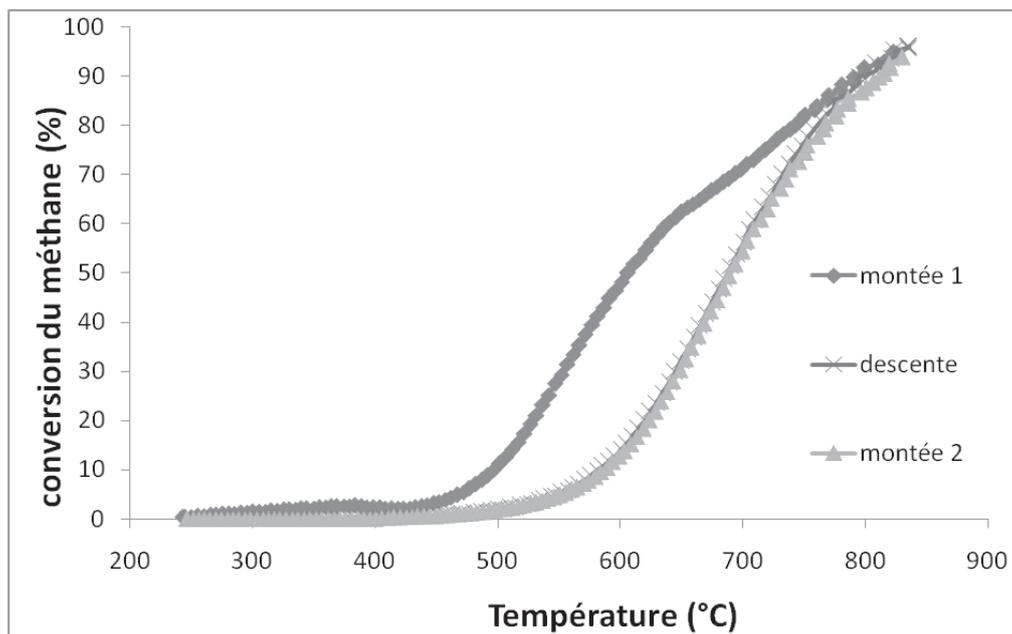


Figure 15 : conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ « sol gel »

V.2.5.f Comparaison des différents chromites de cuivre testés

La figure 16 reporte l'activité en combustion du méthane des catalyseurs de type chromite de cuivre lors de la première montée en température. On remarque que parmi les catalyseurs préparés par le procédé sol gel, seul le $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ « sol gel » présente une espèce très active en combustion du méthane à basse température ($T \approx 260$ °C, conversion du méthane ≈ 35 %). On observe ensuite un maximum d'activité vers 390 °C (conversion du méthane $\approx 50\%$) suivi d'une chute importante vers 440 °C. Le même phénomène est observé avec $\text{Ag-CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ préparé par le procédé sol gel. En revanche l'ajout du manganèse au chromite de cuivre « sol gel » semble empêcher la désactivation du catalyseur dans cet intervalle de température tout en restant le catalyseur le plus actif de la série. On remarque également que lors de la première montée en température le catalyseur dopé à la fois par l'argent et le manganèse $\text{Ag-Mn-CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ « sol gel » est beaucoup moins actif.

La figure 17 montre une comparaison de l'activité en combustion du méthane des catalyseurs chromites de cuivre « sol gel » après activation sous mélange réactionnel (2^{ème} montée). On remarque que le catalyseur $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ « sol gel » est le plus actif de toute la série des chromites de cuivre testée. La promotion par le manganèse et / ou l'argent entraîne une baisse de l'activité du catalyseur après activation sous flux réactionnel.

Le catalyseur commercial (à l'état frais ou à l'état activé) est beaucoup moins performant que le catalyseur préparé par le procédé sol gel.

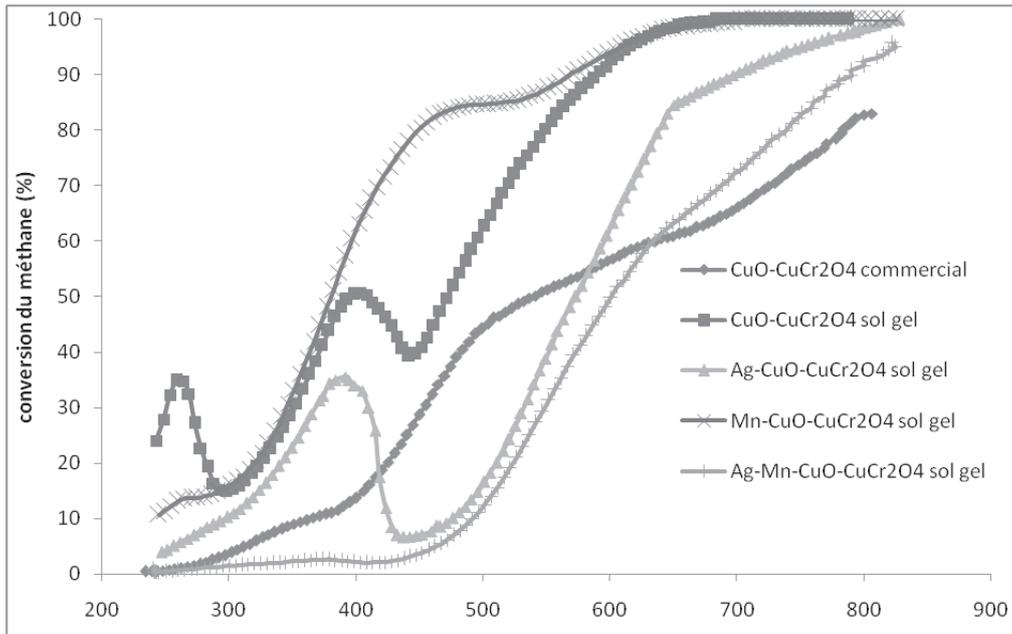


Figure 16 : conversion du méthane lors de la première montée en température des différents catalyseurs chromites de cuivre « sol gel » et commercial dopés ou non avec Ag et / ou Mn

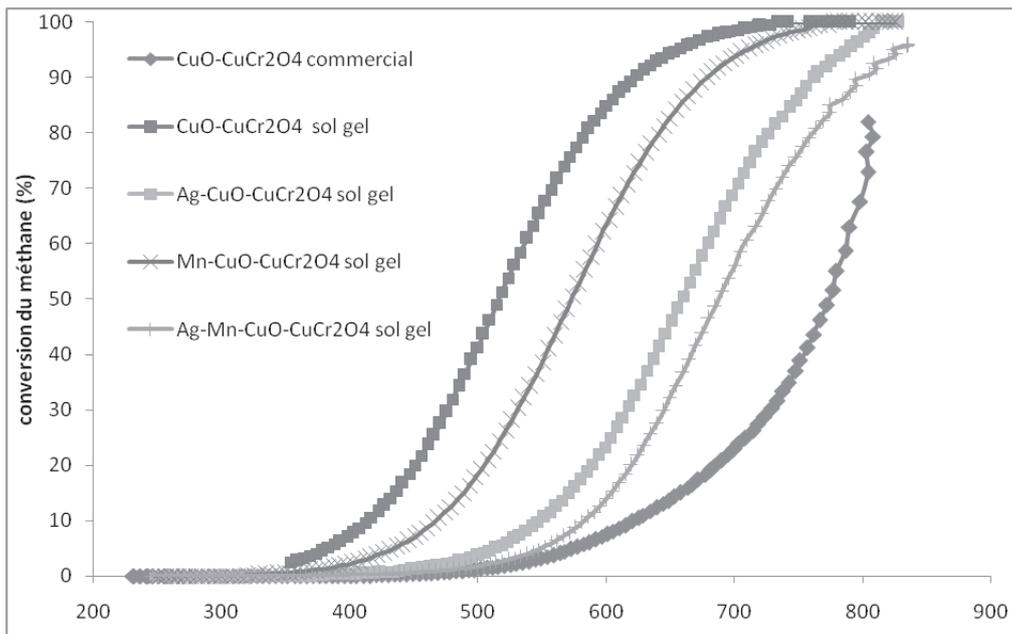


Figure 17: conversion du méthane après activation sous mélange réactionnel des différents catalyseurs chromites de cuivre « sol gel » et commercial dopés ou non avec Ag et / ou Mn

V.3 Conclusion

Le catalyseur à base de palladium à l'état frais ou vieilli est plus actif que le catalyseur à base de platine pour des températures inférieures à 750°C. Le vieillissement des ces catalyseurs en présence de vapeur d'eau à 800°C entraîne une baisse de l'activité des deux catalyseurs, comme observée par Gélina et al [46]. Cependant cette baisse d'activité est réversible dans le cas du palladium mais pas dans le cas du platine. Les catalyseurs à base de palladium à l'état frais et à l'état vieilli présentent des courbes d'activité identiques lors de la seconde montée en température.

Sur les catalyseurs 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais et à l'état vieilli, on a observé trois espèces de platine actives en combustion du méthane différentes, contrairement aux données de la littérature où une seule espèce de platine a été observée [7, 46]. Pour des températures inférieures à 550°C on observe une espèce de platine peu active en combustion du méthane. Entre 550 et 650°C, une autre espèce plus active se forme. Enfin pour des températures supérieures à 650°C une espèce de platine peu active est à nouveau observée.

Le catalyseur préparé par mélange mécanique de Pd/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃ ne présente pas d'intérêt en combustion du méthane en mélange propre. L'activité du catalyseur bimétallique Pd-Pt/Al₂O₃ est plus faible que celle observée avec Pd/Al₂O₃. Cette baisse d'activité peut être expliquée par la faible teneur en Pd dans le catalyseur bimétallique et à l'absence d'interaction Pt-Pd.

Le catalyseur bimétallique préparé par imprégnations successives s'est révélé être encore moins actif. Cette baisse d'activité peut probablement être due à une forte interaction entre Pd et Pt. Cependant les catalyseurs de ce type sont généralement moins actifs en début de réaction que le catalyseur Pd/Al₂O₃ mais sont beaucoup plus stables [31-37].

L'ajout de bore aux catalyseurs à base de palladium et à base de platine entraîne une baisse de l'activité des catalyseurs. Cette baisse d'activité augmente avec la teneur en bore introduite. La FME des catalyseurs diminue avec l'augmentation de la teneur en bore, elle est de 13% pour le catalyseur Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli mais diminue à 5,3% pour le catalyseur 0,2% B-2% Pd/Al₂O₃ et n'est plus que de 3,5% pour le catalyseur 1% B-2% Pd/Al₂O₃. La perte d'activité peut donc être attribuée à une quantité de palladium accessible beaucoup plus restreinte en présence de bore. Le catalyseur contenant la plus faible quantité de bore présente

tout de même une activité quasi similaire au catalyseur à base de palladium de référence malgré la forte diminution de la fraction de palladium accessible.

Les catalyseurs chromites de cuivre présentent tous une forte baisse d'activité en combustion du méthane après une montée sous flux réactionnel. Cependant ils sont ensuite très stables. La descente et la seconde montée en température sont superposables pour tous les solides. La méthode sol gel permet donc d'obtenir un catalyseur beaucoup plus performant en combustion du méthane à la fois par rapport au catalyseur commercial testé dans les mêmes conditions (Aldrich) et celui reporté dans la littérature (Engelhard) [47]. Ce dernier ne permet pas d'obtenir une conversion complète du méthane dans l'intervalle de température étudié.

La promotion du catalyseur $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$ par l'argent et / ou le manganèse entraîne une baisse de l'activité des chromites de cuivre en combustion du méthane.

Références bibliographiques

1. H. Bosch, and F. Janssen, *Formation and control of nitrogen oxides*. Catalysis Today, 1988. **2** (4): p. 369-379.
2. L.D. Pfefferle, and W.C. Pfefferle, *Catalysis in Combustion*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1987. **29** (2): p. 219-267.
3. K. Eguchi and H. Arai, *Recent advances in high temperature catalytic combustion*. Catalysis Today, 1996. **29** (1-4): p. 379-386.
4. H. Arai and H. Fukuzawa, *Research and development on high temperature catalytic combustion*. Catalysis Today, 1995. **26** (3-4): p. 217-221.
5. H. Arai, and M. Machida, *Recent progress in high-temperature catalytic combustion*. Catalysis Today, 1991. **10** (1): p. 81-94.
6. D.L. Trimm, *Catalytic combustion (review)*. Applied Catalysis, 1983. **7**(3): p. 249-282.
7. R. Burch, and P.K. Loader, *Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations*. Applied Catalysis B: Environmental, 1994. **5** (1-2): p. 149-164.
8. S.H. Oh, P.J. Mitchell, and R.M. Siewert, *Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives*. Journal of Catalysis, 1991. **132** (2): p. 287-301.
9. P. Gélin, and M. Primet, *Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39** (1): p. 1-37.
10. K. Fujimoto, *Reaction pathways and structural requirements in the catalytic oxidation of methane at low temperatures*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1996. **211**: p. 79-COLL.
11. R.J. Farrauto, R.J., M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane*. Applied Catalysis A: General, 1992. **81** (2): p. 227-237.
12. A.F. Ahlström-Silversand and C.U.I. Odenbrand, *Combustion of methane over a Pd---Al₂O₃/SiO₂ catalyst, catalyst activity and stability*. Applied Catalysis A: General, 1997. **153** (1-2): p. 157-175.

13. J.C. van Giezen, F. R. van den Berg, J. L. Kleinen, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane*. Catalysis Today, 1999. **47** (1-4): p. 287-293.
14. C.F. Cullis and B.M. Willatt, *Oxidation of methane over supported precious metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1983. **83** (2): p. 267-285.
15. L. Ma, D.L. Trimm, and C. Jiang, *The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General, 1996. **138** (2): p. 275-283.
16. M. Niwa, K. Awano, and Y. Murakami, *Activity of supported platinum catalysts for methane oxidation*. Applied Catalysis, 1983. **7**(3): p. 317-325.
17. T.R. Baldwin and R. Burch*, *Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts: II. Support and possible morphological effects*. Applied Catalysis, 1990. **66** (1): p. 359-381.
18. R.F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, R. G. *Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina*. Journal of Catalysis, 1990. **122** (2): p. 295-306.
19. L.J. Hoyos, H. Praliaud, and M. Primet, *Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide*. Applied Catalysis A: General, 1993. **98** (2): p. 125-138.
20. R. Burch, F.J. Urbano, and P.K. Loader, *Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity*. Applied Catalysis A: General, 1995. **123** (1): p. 173-184.
21. D. Ciuparu, N. Katsikis, and L. Pfefferle, *Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion*. Applied Catalysis A: General, 2001. **216** (1-2): p. 209-215.
22. D. Ciuparu and L. Pfefferle, *Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2001. **209** (1-2): p. 415-428.
23. C.F. Cullis and B.M. Willatt, *The inhibition of hydrocarbon oxidation over supported precious metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1984. **86** (1): p. 187-200.
24. F.H. Ribeiro, M. Chow, and R.A. Dallabetta, *Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts*. Journal of Catalysis, 1994. **146** (2): p. 537-544.

25. P. Briot and M. Primet, *Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina : Effect of aging under reactants*. Applied Catalysis, 1991. **68** (1): p. 301-314.
26. N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, *Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Influence of the oxygen-to-methane ratio*. Applied Catalysis A: General, 1992. **87** (1): p. 129-144.
27. R. Burch, *Low NOx options in catalytic combustion and emission control*. Catalysis Today, 1997. **35** (1-2): p. 27-36.
28. D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena, *Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane at low temperature*. Applied Catalysis A: General, 2000. **203** (1): p. 37-45.
29. E. Marceau, H. Lauron-Pernot, and M. Che, *Influence of the Metallic Precursor and of the Catalytic Reaction on the Activity and Evolution of Pt(Cl)/[delta]-Al₂O₃ Catalysts in the Total Oxidation of Methane*. Journal of Catalysis, 2001. **197** (2): p. 394-405.
30. K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Järås, *Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion*. Journal of Catalysis, 2005. **231** (1): p. 139-150.
31. R. Strobel, J.D. Grunwaldt, A. Camenzind, S.. E. Pratsinis and A. Baiker, *Flame-made alumina supported Pd-Pt nanoparticles: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion*. Catalysis Letters, 2005. **104** (1-2): p. 9-16.
32. G. Lapisardi, L. Urfels, P. Gélin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena, *Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature*. Catalysis Today, 2006. **117**(4): p. 564-568.
33. K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J.L.G. Fierro, S.G. Järås, *Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion*. Journal of Catalysis, 2006. **243** (1): p. 14-24.
34. A. Ersson, H. Kušar, R. Carroni, T. Griffin, S. Järås, *Catalytic combustion of methane over bimetallic catalysts a comparison between a novel annular reactor and a high-pressure reactor*. Catalysis Today, 2003. **83** (1-4): p. 265-277.
35. K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Effects of addition of Pt to PdO/Al₂O₃ catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles*. Applied Catalysis A: General, 1999. **179** (1-2): p. 165-173.

36. Y. Ozawa, Tochihara, A. Watanabe, M. Nagai, S. Omi, *Deactivation of Pt-PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane*. Applied Catalysis A: General, 2004. **259** (1): p. 1-7.
37. H. Yamamoto and H. Uchida, *Oxidation of methane over Pt and Pd supported on alumina in lean-burn natural-gas engine exhaust*. Catalysis Today, 1998. **45** (1-4): p. 147-151.
38. P. Castellazzi, G. Groppi, and P. Forzatti, *Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion*. Applied Catalysis B: Environmental. 2010. **95** (3-4): p. 303-311.
39. S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, L. Lisi, G. Russo, M. Turco, *Catalytic combustion of methane over transition metal oxides*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998, Elsevier. p. 65-70.
40. P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, G. Russo, M. Turco, *AMnO₃ (A=La, Nd, Sm) and Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskites as combustion catalysts: structural, redox and catalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **24** (3-4): p. 243-253.
41. S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, E. Garbowski, D. Leonard, *Microwaves-assisted synthesis of La_{1-x}Ag_xMnO_{3+δ} (0<=x<=0.2) perovskites with high surface area: Application to catalytic combustion of methane*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2006, Elsevier. p. 705-712.
42. R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane: Preparation by flame-hydrolysis and characterisation by TPD-TPR-MS and EPR*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **28** (1): p. 55-64.
43. L. Marchetti and L. Forni, *Catalytic combustion of methane over perovskites*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **15** (3-4): p. 179-187.
44. S. Ponce, M.A. Peña, and J.L.G. Fierro, *Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **24** (3-4): p. 193-205.
45. M. Lyubovsky and L. Pfefferle, *Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on [alpha]-alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity*. Catalysis Today, 1999. **47** (1-4): p. 29-44.

46. P. Gélin, P., Urfels L., Primet M., Tena E., *Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds.* Catalysis Today, 2003. **83**(1-4): p. 45-57.
47. G. Comino, G., Gervasini A., Ragaini V., Ismagilov Z.R., *Methane combustion over copper chromite catalysts.* Catalysis Letters, 1997. **48**(1): p. 39-46.

**Chapitre VI : combustion catalytique du
méthane, empoisonnement par H₂S**

Sommaire

VI.1	Introduction	185
VI.2	Mesures de l'activité catalytique en combustion du méthane en présence de H ₂ S.....	187
VI.2.1	Catalyseurs monométalliques.....	187
VI.2.1.a	Catalyseur 2% Pd/Al ₂ O ₃ à l'état frais	187
VI.2.1.b	Catalyseur 2% Pd/Al ₂ O ₃ à l'état vieilli	189
VI.2.1.c	Catalyseur 2% Pt/Al ₂ O ₃ à l'état frais.....	190
VI.2.1.d	Catalyseur 2% Pt/Al ₂ O ₃ à l'état vieilli	191
VI.2.2	Catalyseur bimétallique Pd-Pt supporté sur alumine	192
VI.2.2.a	Catalyseur 2% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (n _{Pd} / n _{Pt} = 0,7 / 0,3) préparé par mélange mécanique.....	192
VI.2.2.b	Catalyseur 2% Pd-Pt/Al ₂ O ₃ (n _{Pd} / n _{Pt} = 0,7 / 0,3) préparé par imprégnations successives.....	193
VI.2.3	Dopage des catalyseurs à base de métaux nobles avec le bore	194
VI.2.3.a	Catalyseurs x% B-2% Pd/Al ₂ O ₃ (0,2 ≤ x ≤ 1).....	194
VI.2.3.b	Catalyseur 0,5% B-2% Pt/Al ₂ O ₃	197
VI.3	Conclusion.....	198

VI.1 Introduction

L'influence des composés soufrés sur l'activité des catalyseurs à base de métaux nobles (Pd et Pt) utilisés pour la combustion du méthane a été étudiée [1-9]. Il est clairement établi que les composés soufrés empoisonnent plus fortement les catalyseurs à base de palladium que ceux à base de platine.

Par ailleurs, Hoyos et al se sont intéressés à l'influence de la nature du support et l'empoisonnement des catalyseurs par les composés soufrés [3]. Des catalyseurs à base de palladium supportés sur Al₂O₃ ou SiO₂ ont été testés en combustion du méthane en présence de 100 ppm de H₂S. Une forte désactivation est observée sur les deux catalyseurs. Les auteurs n'ont pas observé de variation de l'énergie d'activation ni de la taille des particules des catalyseurs sulfatés. Les auteurs expliquent la désactivation des catalyseurs par une diminution du nombre de site actifs sans changement de leur nature. La désactivation observée est plus forte sur les catalyseurs supportés sur silice que sur alumine. Cet effet est attribué au fait que l'alumine peut agir comme un piège pour les espèces sulfates. Dans le cas de Pd/SiO₂, des espèces sulfates de palladium, peu actives en combustion du méthane, sont formées directement sur la phase active et pas sur le support silice.

Lampert et al ont également étudié l'influence d'un support sulfatant (alumine) ou pas (SiO₂ et ZrO₂)[4]. Comme dans l'étude de Hoyos les auteurs suggèrent que l'alumine permet de piéger le soufre et évite ainsi l'empoisonnement des sites actifs.

Colussi et al ont étudié l'empoisonnement d'un catalyseur à base de palladium supporté sur alumine et l'ont analysé par infra rouge avant et après empoisonnement. Ils n'ont pas observé de bande caractéristique de PdSO₄ [2]. L'absence de PdSO₄ est attribuée par les auteurs à la fois à la faible charge du catalyseur en palladium (2%) et au caractère sulfatant de l'alumine. Mowery et al ont utilisé un catalyseur avec une teneur de Pd de 6% et observé par infrarouge une bande caractéristique de la présence de PdSO₄ dans le catalyseur [6].

Par ailleurs, Yu et Shaw proposent une autre explication au phénomène de la désactivation du palladium en présence de composés soufrés [7]. Les tests d'activité en présence du catalyseur 4% Pd/Al₂O₃ utilisé en combustion du méthane montrent une forte désactivation en présence de 80 ppm de H₂S. Une diminution de l'aire BET due à la formation des espèces sulfates d'aluminium est également observée. Les auteurs attribuent la

désactivation du catalyseur à un bouchage des pores de l'alumine plutôt qu'à la formation de sulfate de palladium.

Par ailleurs, Meyoo et al ont étudié l'influence de 20 ppm de H₂S ou de SO₂ sur des catalyseurs à base de palladium et / ou de platine [5]. Ils observent que le catalyseur Pd/Al₂O₃ se désactive de la même façon en présence de H₂S ou de SO₂. Cela peut s'expliquer par le fait que le palladium oxyde H₂S dès 350°C. Une augmentation de l'activité est observée sur le catalyseur à base de platine en présence de composés soufrés. Cette augmentation d'activité a également été observée par Burch et Loader [1]. L'auteur indique que la formation de sulfate d'aluminium entraîne une augmentation de l'acidité du catalyseur qui exalte l'activité du platine.

Afin de déterminer la résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine (testés en mélange propre dans le chapitre V), la thiorésistance a été mesurée en ajoutant 35 ppm de H₂S au mélange réactionnel.

VI.2 Mesures de l'activité catalytique en combustion du méthane en présence de H₂S.

VI.2.1 Catalyseurs monométalliques

VI.2.1.a Catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais

La figure 1 présente l'activité de 2% Pd/Al₂O₃ (à l'état frais) en combustion du méthane en présence et en absence de H₂S.

En absence de composés soufrés la conversion du méthane débute dès 210 °C. En revanche, en présence de H₂S lors de la première montée le catalyseur ne commence à être actif qu'à partir de 300 °C. Cette activité peut être due au fait que PdO n'est pas totalement empoisonné par H₂S. La conversion augmente de manière notable à partir de 400°C. Elle peut être attribuée à une décomposition de PdSO₄ en PdO qui a lieu à partir de 400°C [3].

La conversion augmente ensuite rapidement pour être totale vers 700 °C contre environ 550 °C en absence de H₂S.

Lors de la descente en température le catalyseur présente une conversion similaire jusqu'à 720 °C en absence et en présence de H₂S. Une exaltation de l'activité est ensuite observée en présence de soufre dans le domaine de température 680-720 °C avec un maximum à 680 °C. En absence de H₂S une température inférieure à 650 °C est nécessaire pour permettre la réoxydation du palladium et ainsi permettre la réaugmentation de l'activité. Une tentative d'explication de ce phénomène serait que les espèces sulfates d'aluminium présentes à haute température permettent de réoxyder le palladium à une température plus élevée qu'en absence de soufre. Cette exaltation de l'activité pourrait également être due à la présence d'une espèce d'oxyde de palladium métastable mais très active qui se forme dans un intervalle de température relativement court en présence de H₂S. En dessous de 680°C l'activité diminue à nouveau. La conversion redevient ensuite plus faible à partir de 620°C. Enfin on note que l'activité est plus faible lors de la montée en température que lors de la descente.

Lors de la seconde montée en température la combustion du méthane en présence de H₂S ne débute que vers 400 °C. Cela peut être attribué au fait que le palladium est totalement empoisonné. Lors de la première montée en température la quantité d'H₂S ayant réagi avec le

catalyseur n'était probablement pas suffisante pour l'empoisonner totalement. Les deux montées en température sont ensuite superposables pour des conversions supérieures à 70%.

L'énergie apparente d'activation a été déterminée lors de la première et seconde montée en température. Elle est de 123 kJ.mol⁻¹ lors de la première montée et de 161 kJ.mol⁻¹ lors de la seconde montée. Elle est donc beaucoup plus importante en présence de H₂S. Cette augmentation est due à l'empoisonnement du catalyseur par les composés soufrés qui rend la réaction de combustion du méthane plus difficile.

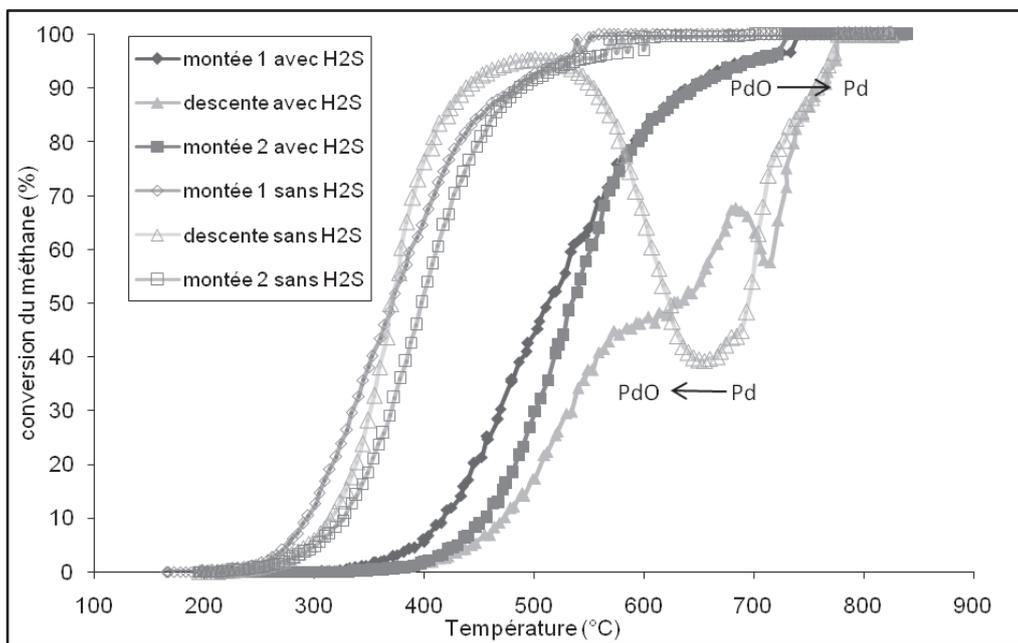


Figure 1 : activité catalytique en combustion du méthane, en absence et en présence de 35 ppm de H₂S, de 2% Pd/Al₂O₃ à l'état frais

VI.2.1.b Catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli

La figure 2 présente l'activité de 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli en combustion du méthane en présence et en absence de H₂S.

Lors de la première montée en présence de H₂S la combustion débute vers 350 °C. Par rapport au catalyseur à l'état frais (figure 1, page 188) le catalyseur à l'état vieilli est légèrement plus actif pour des conversions inférieures à 70 % mais devient un peu moins actif que le catalyseur frais aux hautes conversions. La conversion totale du méthane a lieu dès 700 °C sur le catalyseur à l'état vieilli contre 670°C sur le catalyseur à l'état frais.

Les profils de conversion du méthane lors de la descente en température sont superposables quelque soit l'état du catalyseur (état vieilli et état frais) testé en présence de H₂S (figure 1, page 188 et figure 2).

Le catalyseur est légèrement moins actif lors de la seconde montée en température. Les catalyseurs à l'état frais et l'état vieilli présentent une activité catalytique similaire en combustion du méthane lors de la seconde montée en température (figure 1, page 188 et figure 2).

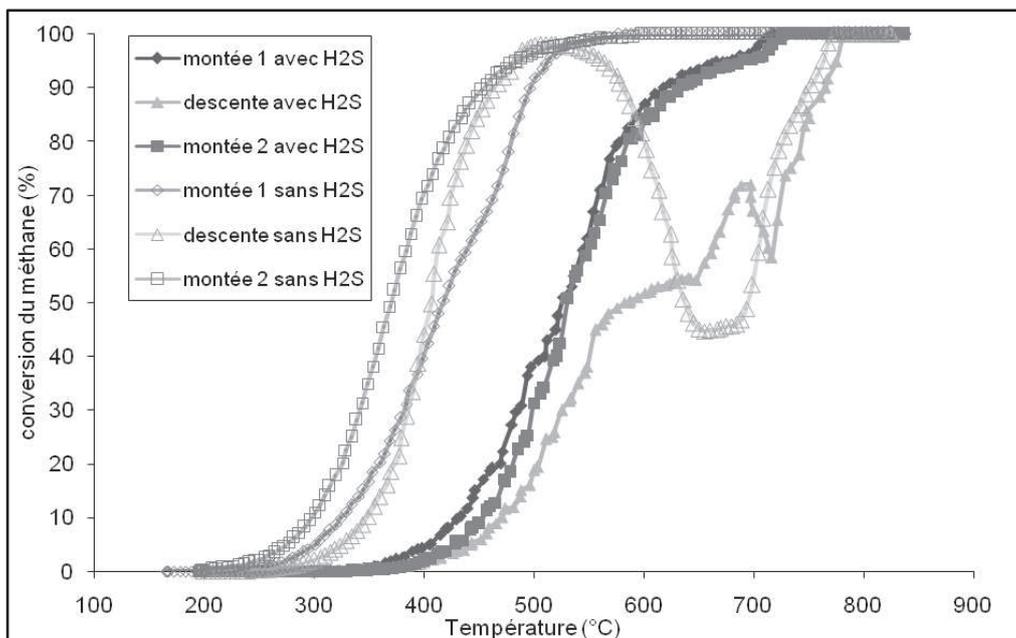


Figure 2 : activité catalytique en combustion du méthane, en absence et en présence de 35 ppm de H₂S, de 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli

VI.2.1.c Catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais

La figure 3 présente l'activité de 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais en combustion du méthane en présence et en absence de H₂S.

La présence de H₂S entraîne une augmentation de l'activité du catalyseur à base de platine supporté sur alumine. Cet effet peut être attribué à la formation de sulfate d'aluminium qui augmente l'acidité du catalyseur et augmente donc l'activité du platine [1].

Le catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ est moins actif lors de la descente en température en présence de H₂S dans le milieu réactionnel. Cela peut être attribué à un bouchage des pores de l'alumine qui entraîne une diminution du nombre de sites actifs en les rendant inaccessibles au méthane [1]. Cependant le catalyseur reste plus actif en mélange pollué par H₂S lors de la descente en température qu'en mélange propre (figure 3).

Deux espèces de platine différentes caractérisées par des pentes différentes sur la courbe d'activité peuvent être observées en présence de H₂S lors de la première montée en température. Une espèce très active pour à température inférieure à 500 °C et une autre moins active pour une température plus importante. Lors de la descente en température, deux espèces sont de nouveau observées. En revanche, l'espèce de platine observée à des températures inférieures à 500 °C est moins active.

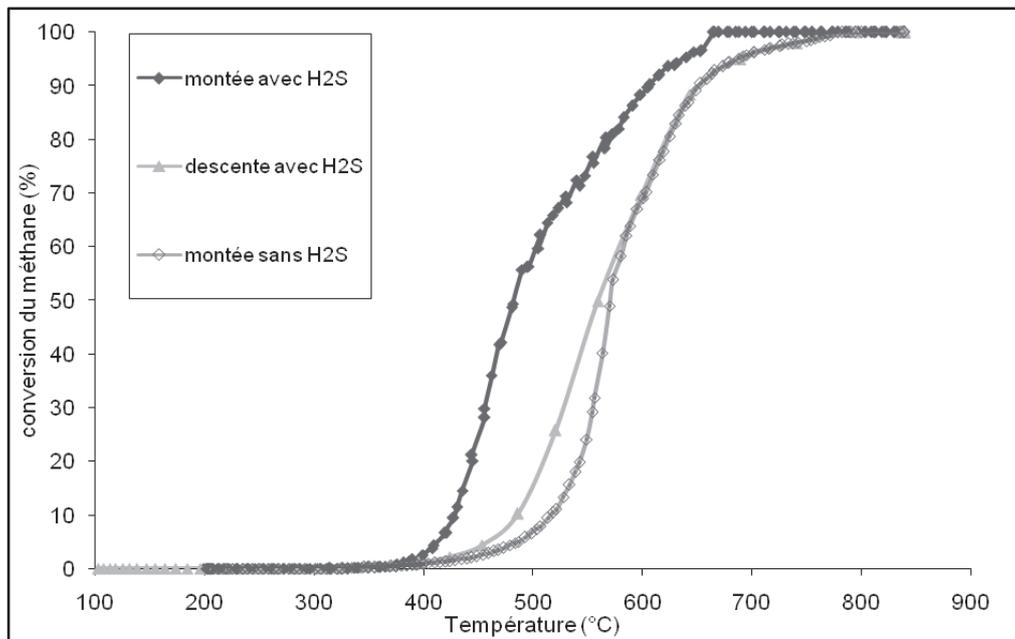


Figure 3 : activité catalytique en combustion du méthane, en absence et en présence de 35 ppm de H₂S, de 2% Pt/Al₂O₃ à l'état frais.

VI.2.1.d Catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ à l'état vieilli

La figure 4 présente l'activité de 2% Pt/Al₂O₃ à l'état vieilli en combustion du méthane en présence et en absence de H₂S.

Comme dans le cas du catalyseur à l'état frais une exaltation de l'activité du catalyseur est observée en présence de H₂S. Cependant le catalyseur à l'état vieilli pour des conversions inférieures à 35% (écart de température d'environ 30°C à iso conversion) est légèrement moins actif que le catalyseur à l'état frais. Entre 500 et 540°C la conversion du méthane reste constante. Elle augmente ensuite et devient totale vers 760°C.

Le profil de conversion du méthane lors de la descente en température est similaire à celui observé lors de la montée. Le catalyseur est cependant légèrement moins actif. Par rapport au catalyseur à l'état frais la désactivation est similaire aux hautes conversions. En revanche pour des températures inférieures à 540°C le catalyseur à l'état vieilli reste plus performant.

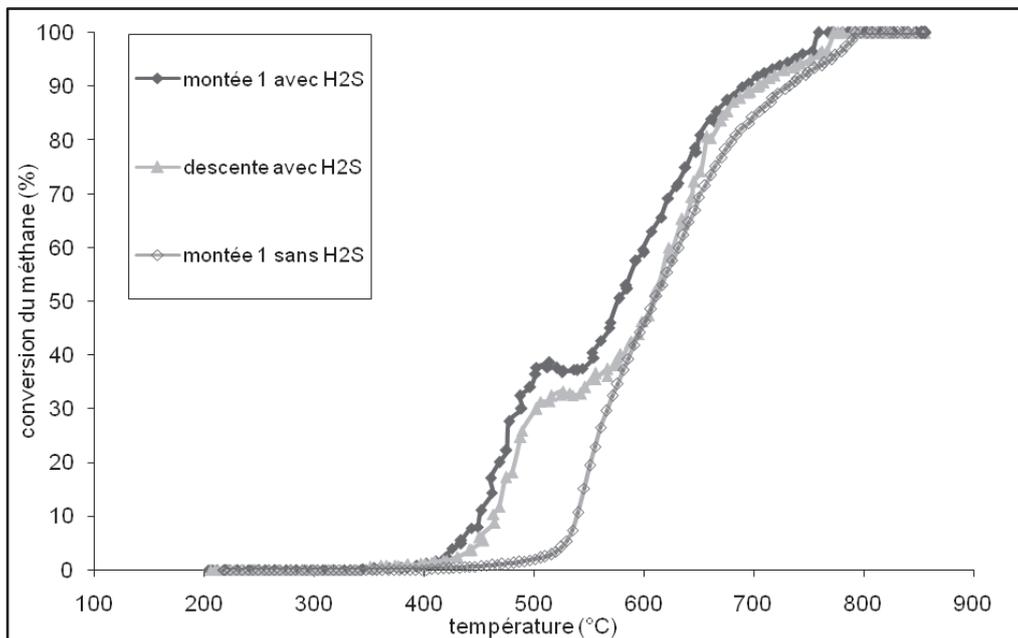


Figure 4 : activité catalytique en combustion du méthane, en absence et en présence de 35 ppm de H₂S, de 2% Pt/Al₂O₃ à l'état vieilli

VI.2.2 Catalyseur bimétallique Pd-Pt supporté sur alumine

VI.2.2.a Catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ ($n_{Pd}/n_{Pt} = 0,7 / 0,3$) préparé par mélange mécanique

La figure 5 présente l'activité en combustion du méthane en présence et en absence de H₂S de 2% Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par mélange mécanique.

Une forte désactivation du catalyseur est observée en présence de H₂S. L'activité de ce catalyseur est similaire à celle du catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ à l'état vieilli. On peut donc conclure que l'introduction du platine via le mélange mécanique de Pd/Al₂O₃ et de Pt/Al₂O₃ ne permet pas d'améliorer la thiorésistance du catalyseur Pd/Al₂O₃.

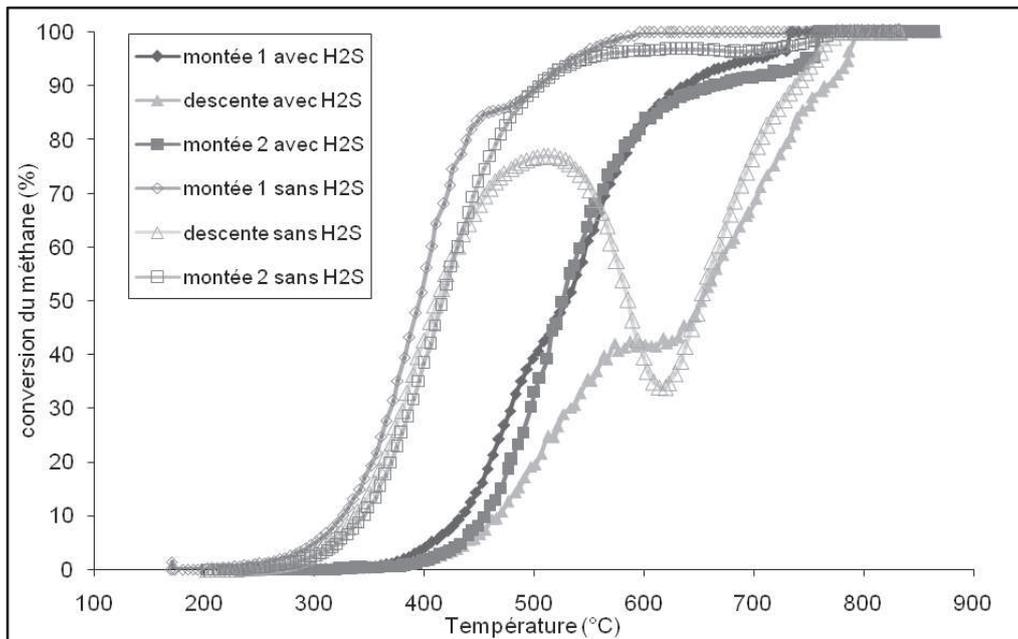


Figure 5 : activité catalytique en combustion du méthane, en absence et en présence de 35 ppm de H₂S, du catalyseur 2%Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par mélange mécanique

VI.2.2.b Catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ ($n_{Pd} / n_{Pt} = 0,7 / 0,3$) préparé par imprégnations successives

La figure 6 présente l'activité de 2% Pd-Pt/Al₂O₃ (préparé par imprégnations successives), en combustion du méthane en présence et en absence de H₂S.

Une forte désactivation du catalyseur est à nouveau observée. Une augmentation de 25°C du T₅₀ est observée lors de la première montée en température. Ce catalyseur s'active après une montée en température sous réactif en absence de H₂S (figure 6) mais pas en sa présence. Les courbes de conversion du CH₄ en présence de H₂S lors des deux montées en température sont identiques pour des températures inférieures à 600 °C. Un déplacement du T₅₀ de 100 °C est observé lors des tests en présence de H₂S.

Lors de la descente en température le catalyseur reste plus performant à haute température (T > 600 °C). En effet l'activité ne commence à chuter qu'à partir de 730 °C en présence de H₂S au lieu de 780 °C en son absence. Les courbes deviennent ensuite superposables dans l'intervalle de température 720-680 °C. L'activité en présence de H₂S décroît ensuite moins rapidement. Cet effet peut être expliqué par la présence de particules de platine dont l'activité est exaltée en présence de composés soufrés.

Par rapport au même catalyseur préparé par un mélange mécanique, les imprégnations successives de l'alumine par le palladium puis par le platine permettent d'obtenir un catalyseur plus résistant à l'empoisonnement par les composés soufrés.

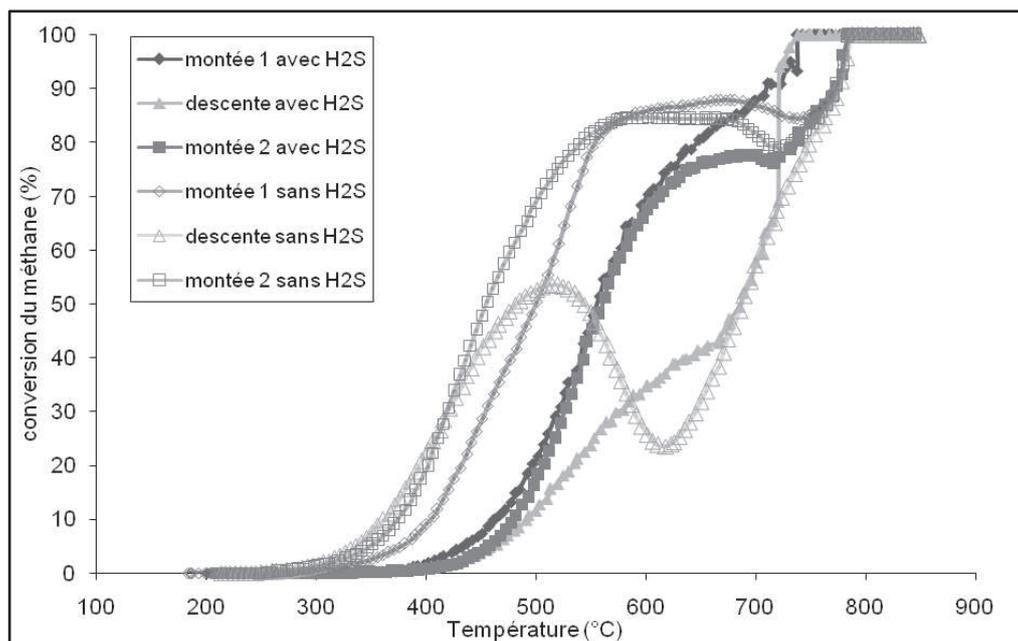


Figure 6 : activité catalytique en combustion du méthane, en absence et en présence de 35 ppm de H₂S, du catalyseur 2% Pd-Pt/Al₂O₃ préparé par imprégnations successives

VI.2.3 Dopage des catalyseurs à base de métaux nobles avec le bore

VI.2.3.a Catalyseurs x% B-2% Pd/Al₂O₃ (0,2 ≤ x ≤ 1)

Afin d'améliorer la résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés des catalyseurs de palladium une promotion de ces derniers par le bore a été réalisée. Les quantités de bore utilisées varient entre 0,2 et 1 % massique.

Les deux montées en températures et la descente sont représentées sur les figures 7 à 9. L'ajout de bore sur le catalyseur de palladium entraîne une baisse de l'activité catalytique. Lors de la première montée on remarque que plus la quantité de bore introduite est importante et plus la désactivation est forte.

On constate que le catalyseur contenant 0,2 % de bore a la même activité que le catalyseur de référence non dopé Pd/Al₂O₃. On remarque également que la présence de bore dans le catalyseur empêche la chute de l'activité observé habituellement vers 700 °C avec le catalyseur de Pd/Al₂O₃. Les catalyseurs contenant 0,6 et 1 % de bore présentent une activité similaire lors de la descente en température (figure 8).

A l'exception du catalyseur le plus chargé en bore (1% B-2% Pd/Al₂O₃) qui devient plus actif pour des températures supérieures à 550 °C ($T_{50 \text{ montée } 1} = 605 \text{ °C}$, et $T_{50 \text{ montée } 2} = 570 \text{ °C}$), tous les catalyseurs sont légèrement moins actifs lors de la seconde montée en

température (figure 9) (augmentation de 20 et 40°C respective pour les catalyseurs 0.2% B-2% Pd/ Al_2O_3 et 0,6% B-2% Pd/ Al_2O_3).

Montée 1 :

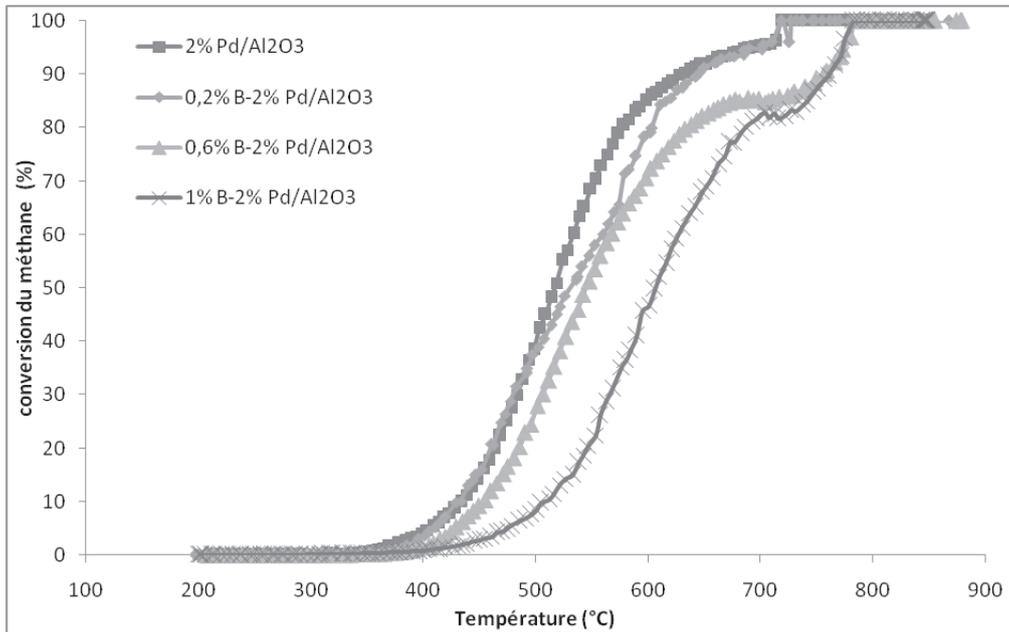


Figure 7 : activité catalytique en combustion du méthane lors de la première montée en température des catalyseurs $x\%$ B-2% Pd/ Al_2O_3 ($0,2 \leq x \leq 1$)

Descente :

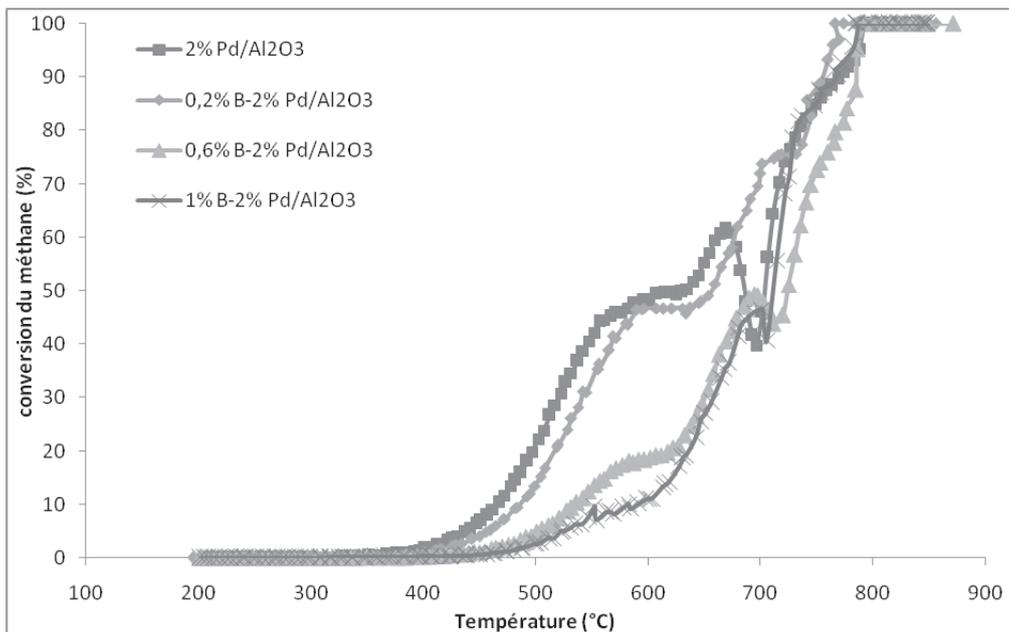


Figure 8 : activité catalytique en combustion du méthane lors de la descente en température des catalyseurs $x\%$ B-2% Pd/ Al_2O_3 ($0,2 \leq x \leq 1$)

Montée 2 :

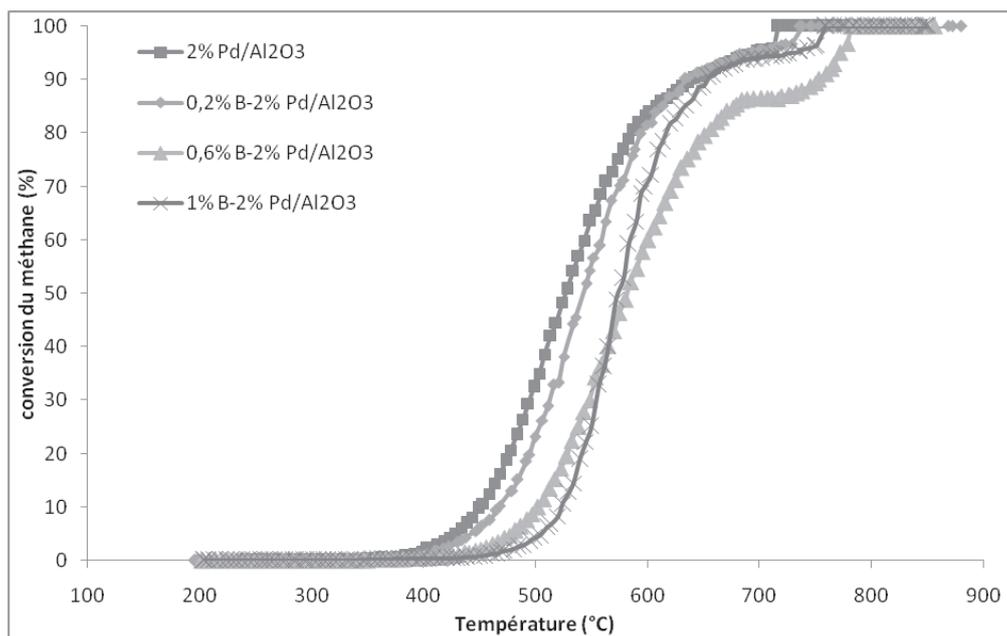


Figure 9 : activité catalytique en combustion du méthane lors de la seconde montée en température des catalyseurs $x\%$ B-2% Pd/Al₂O₃ ($0,2 \leq x \leq 1$)

VI.2.3.b Catalyseur 0,5% B-2% Pt/Al₂O₃

La figure 10 présente l'activité de 0,5% B-2% Pt/Al₂O₃ en combustion du méthane en présence de H₂S.

On peut remarquer que l'ajout de 0,5 % de bore au catalyseur 2% Pt/Al₂O₃ ne permet pas d'augmenter sa résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés. Le catalyseur dopé avec du bore est moins actif que le catalyseur de référence 2% Pt/Al₂O₃ de référence (figure 4).

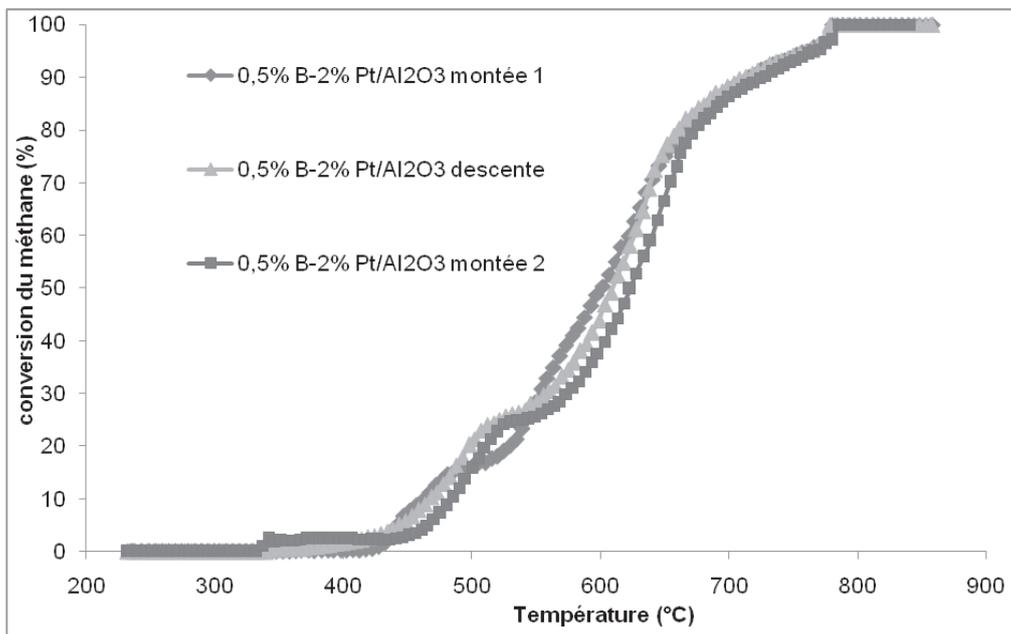


Figure 10 : activité catalytique en combustion du méthane du catalyseur 0,5% B-2% Pt/Al₂O₃

VI.3 Conclusion

L'empoisonnement par H₂S (100ppm) des catalyseurs à base de palladium tests dans cet étude entraîne une diminution de l'activité catalytique [2-7, 9]. Cet effet est provoqué par la formation d'espèces PdSO₄ peu actives en combustion du méthane [2, 6].

Les catalyseurs à base de platine supporté sur alumine présentent une augmentation de l'activité catalytique en présence de H₂S [1, 5]. La présence de composés soufrés entraîne la formation d'une espèce de platine très active en combustion du méthane dans l'intervalle de température 400-500°C [1]. Pour des températures de réaction plus importantes, le gain d'activité est plus faible.

Les catalyseurs bimétalliques à base de palladium et de platine préparés par imprégnations successives ou par mélange mécanique ne sont pas plus résistants à l'empoisonnement par H₂S que le catalyseur 2% Pd/Al₂O₃ [10].

La promotion par le bore des catalyseurs à base de platine et à base de palladium ne permet pas d'augmenter leur thiorésistance. Cependant le dopage du catalyseur Pd/Al₂O₃ avec 0,2% de bore permet d'éviter la baisse d'activité observé vers 700°C sur le catalyseur non dopé. On remarque également que le catalyseur avec 1% de bore s'active aux hautes températures après une montée en température sous mélange réactionnel en présence de H₂S. Ce phénomène peut être dû à la présence d'espèces sulfates d'aluminium qui permettrait de réoxyder le palladium à plus hautes température que dans le cas du mélange propre. Cette exaltation d'activité pourrait également être due à la formation d'une espèce de palladium métastable très réactive qui existe dans un intervalle de température relativement court en présence de H₂S.

Références bibliographiques

1. R., Burch, and P.K. Loader, *Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations*. Applied Catalysis B: Environmental, 1994. **5** (1-2): p. 149-164.
2. S., Colussi, F. Arosio, T. Montanari, G. Busca, G. Groppi and A. Trovarelli., *Study of sulfur poisoning on Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ methane combustion catalysts*. Catalysis Today. 2009.
3. L.J., Hoyos, H. Praliaud, and M. Primet, *Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide*. Applied Catalysis A: General, 1993. **98** (2): p. 125-138.
4. J.K, Lampert, M.S. Kazi, and R.J. Farrauto, *Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **14** (3-4): p. 211-223.
5. V., Meeyoo, D.L. Trimm, and N.W. Cant, *The effect of sulphur containing pollutants on the oxidation activity of precious metals used in vehicle exhaust catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **16** (2): p. L101-L104.
6. D.L., Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, *Deactivation of PdO-Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **21** (3): p. 157-169.
7. T.-C. Yu and H. Shaw, *The effect of sulfur poisoning on methane oxidation over palladium supported on [gamma]-alumina catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **18** (1-2): p. 105-114.
8. P. Gélin, and M. Primet, *Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39** (1): p. 1-37.
9. Gélin, P., Urfels L., Primet M., Tena E., *Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds*. Catalysis Today, 2003. **83** (1-4): p. 45-57.

10. Lapisardi, G., L. Urfels, P. Gélín, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi, E. Tena, *Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature*. *Catalysis Today*, 2006. **117** (4): p. 564-568.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail fut de mettre au point des catalyseurs à base d'oxydes mixtes dopés ou non par l'argent (Ag) et/ou le manganèse (Mn) et des métaux nobles supportés dopés ou non par le bore (B) utilisés dans deux réactions différentes:

- la réaction d'oxydation à basse température de l'ammoniac en azote,
- la combustion catalytique à haute température du méthane pour la production d'énergie.

Le biogaz, énergie renouvelable, est constitué majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone contient, entre autres, des traces d'ammoniac ($\text{NH}_3 < 4000$ ppm) qu'il convient d'éliminer avant d'envisager son utilisation comme vecteur d'énergie.

Dans un premier temps, nous avons donc étudié des systèmes à base de cuivre (CuO- Al_2O_3 , CuO-Cu Al_2O_4 , CuO-Cu Cr_2O_4 , CuO-ZnO- Al_2O_3) dopés ou non par Ag et/ou Mn, de composition en cuivre variable et combinés avec d'autres oxydes.

Les catalyseurs utilisés en oxydation partielle de l'ammoniac en azote sont généralement soumis à des températures comprises entre 150 et 600°C en présence d'eau provenant de la réaction. Les catalyseurs classiques à base d'oxyde de cuivre déposée sur un support ne résistent pas à ces conditions qui provoquent un frittage de la phase active.

Afin d'éviter ces problèmes liés à la perte des centres actifs sur la surface des catalyseurs, nous avons essayé de préparer des solides dans lesquels la phase active est dispersée, stabilisée dans une structure définie (de type spinelle) et fait partie intégrante de la structure.

La méthode de préparation est connue pour avoir un effet très important sur les propriétés physico-chimiques des solides et par conséquent sur leur activité catalytique. Ceci nous a conduit à explorer différents modes de synthèse des catalyseurs à base de cuivre afin de moduler leurs propriétés texturales et de surface pour exalter leur activité catalytique.

Les catalyseurs 5%CuO/ Al_2O_3 et CuO-Cu Al_2O_4 ont été préparés par plusieurs méthodes de synthèses : méthode de co-précipitation à pression atmosphérique ou sous pression (conditions hydrothermales), en milieu basique (carbonate d'ammonium ou hydroxyde de sodium), procédé sol-gel.

Les solides CuO-Cu Cr_2O_4 ont été synthétisés par le procédé sol-gel, alors que le catalyseur CuO-ZnO- Al_2O_3 a été préparé en présence des micro-ondes à pression atmosphérique.

Conclusion générale

Pour les synthèses réalisées en milieux aqueux plusieurs paramètres ont été optimisés : choix de l'agent précipitant, temps de co-précipitation, lavage et séchage des précurseurs.

Pour les synthèses réalisées en milieu organique (procédé sol-gel) les paramètres clés de la synthèse ont été le choix du solvant et de l'agent chélatant (l'acide propionique), la vitesse d'hydrolyse, le temps de la gélification, le séchage et la calcination des précurseurs.

Une analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie a permis de définir les conditions de calcination des précurseurs (rampe de chauffe, atmosphère, température et durée de calcination).

La calcination a été effectuée, en présence d'air (pour 5%CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄) et sous azote (pour CuO-CuCr₂O₄ et CuO-ZnO-Al₂O₃) à différentes températures ce qui a permis de définir les meilleures conditions pour obtenir des solides à une température à laquelle les catalyseurs gardent une aire BET appréciable.

Le système à base d'oxydes de cuivre et d'aluminium existe sous différentes formes dont l'obtention dépend du mode de synthèse utilisé, de la teneur de cuivre et de la température de calcination.

Les catalyseurs dopés à l'argent (Ag) et au manganèse (Mn) ont été synthétisés soit par imprégnation soit par co-précipitation lors de la synthèse de la matrice de départ.

Nous avons observé que les catalyseurs à base de cuivre présentent des réductibilités différentes (mobilité des espèces oxygène variable) ce qui affecte leur activité en oxydation de l'ammoniac.

Les catalyseurs contenant des espèces de cuivre facilement réductibles se sont révélés plus performants.

L'ordre d'activité des catalyseurs CuO/Al₂O₃ (en absence de H₂S) suivant a été observé :

prop-600 > carb-800 > prop-800 > hydro Hy-600 > hydro Hy-800 > carb Hy-800 > hydro-800 > hydro-600 > imp-600 > carb-600 > carb HY-600 > imp-800 > sol gel-800.

Dans le cas des catalyseurs à base de cuivre, l'incorporation d'un ion cuivre dans une structure définie, permet d'obtenir un solide dont l'activité est exaltée par rapport à celle de la matrice. Toutefois, les analyses physico-chimiques de ce solide ont montré que les ions cuivre

Conclusion générale

occupent des positions tétraédriques des blocs spinelles, fait qui entraîne une accessibilité différente de ces ions aux réactifs.

L'ordre d'activité observé des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ (en absence de H₂S) est :

hydro-800 > hydro HY-600 > carb-800 > hydro 600 > imp 600 > hydro HY-800 > carb-600 > carb HY-600 > imp-800 > sol gel 600 > carb HY-800 > sol gel-800.

Une autre famille de catalyseurs CuO-CuCr₂O₄ de structure spinelle a été étudiée. Ces catalyseurs n'ont à notre connaissance jamais été testés en oxydation d'ammoniac en phase gaz. Nous avons donc synthétisés par la méthode sol gel des chromites de cuivre, dopés ou non avec Ag et/ou Mn, que nous avons comparés à la fois aux catalyseurs CuO/Al₂O₃ et CuO-CuAl₂O₄ et également au chromite de cuivre commercial testés dans les mêmes conditions.

Les catalyseurs chromites de cuivre se sont révélés être beaucoup plus actifs en oxydation de NH₃ mais aussi moins sélectifs en azote à basse température avec comme seul produit secondaire N₂O qui peut être facilement transformé en azote à température ambiante.

Des analyses XPS de la composition de surface et du degré d'oxydation des éléments constituant les catalyseurs ont été réalisées sur une partie des échantillons préparés (CuO/Al₂O₃ « carb » et sol gel et CuO-CuAl₂O₄ « carb », « hydro » et « hydro HY » calcinés à 800°C ainsi que sur CuO-CuCr₂O₄ sol gel et commercial) notamment ceux présentant des degrés de cristallisation (DRX) et des comportements catalytiques différents.

Nous avons observé une variation de la composition de surface selon le mode de synthèse utilisé. Cela peut être relié à la fois à la nature, la quantité et la mobilité des espèces oxygène qui jouent un rôle important en catalyse d'oxydation.

Dans le cas des catalyseurs à base de chromites de cuivre les analyses XPS montrent que le pourcentage de cuivre en surface du catalyseur sol gel est de moitié par rapport à celui du catalyseur commercial, alors que celui du chrome est nettement supérieur (23% par rapport à 17%). En outre, le rapport Cr⁶⁺/Cr³⁺ est plus élevé dans le catalyseur sol gel (0,56 par rapport à 0,39).

Les propriétés acido-basiques des chromites de cuivre ont également été étudiées à l'aide d'une molécule modèle (NH₃) qui est aussi le réactif. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur chromite de cuivre « sol-gel » possède une variété de sites acides relativement nombreux (forts, moyens et faibles) alors que le catalyseur commercial possède des sites acides très forts (en plus des sites acides forts, moyens et faibles) mais en nombre

Conclusion générale

très limité. La quantité de NH_3 adsorbée sur le catalyseur sol gel est 4 fois supérieure. Les performances catalytiques ainsi que celles d'adsorption d'un solide sont intimement liées à ses propriétés acido-basiques, on peut donc considérer que l'adsorption de NH_3 qui est fortement favorisée dans le cas des catalyseurs chromites de cuivre préparés par la méthode sol gel contribue fortement à l'exaltation de l'activité de ces solides en oxydation de l'ammoniac.

Nous avons également observé que l'ajout d'argent aux catalyseurs synthétisés entraîne une forte augmentation de l'activité mais au détriment d'une baisse de la sélectivité en azote et d'une production importante de N_2O . Ce dernier peut être transformé aisément en N_2 à température ambiante en présence de cuivre.

L'activité des catalyseurs utilisés en oxydation de NH_3 est affectée par l'empoisonnement par H_2S . Toutefois l'importance de la désactivation des catalyseurs à base de cuivre est fonction de la méthode de synthèse utilisée.

L'ordre d'activité des catalyseurs $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (en présence de H_2S) suivant a été observé :

prop-600 > hydro-800 > carb HY-800 > imp-600 > carb-800 > hydro-600 > prop-800 > hydro-800 > hydro HY-600 > carb-600 > imp-800 > sol gel-800 > carb HY-600. Le catalyseur sol gel 600 très peu actif au début devient très actif à haute température.

Celui de l'activité des catalyseurs $\text{CuO}-\text{CuAl}_2\text{O}_4$ (en présence de H_2S) est :

hydro HY-600 > hydro-600 > carb-800 > imp-600 > imp-800 > carb HY-800 > hydro-800 > carb-600 > hydro HY-800 > sol gel-600 > sol gel-800 > carb HY -600.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié une seconde famille de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine dopés ou non par le bore ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}-\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) en vue de leur utilisation en combustion du méthane pour produire de l'énergie.

Pour la production d'énergie les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement soumis à des températures supérieures à 1000°C en présence d'eau provenant de la réaction de combustion du méthane. Les catalyseurs classiques à base d'une phase active déposée sur un support ne résistent pas à ces conditions qui provoquent une diminution de l'aire spécifique du support et un frittage de la phase active.

Conclusion générale

En plus d'une activité intrinsèque en combustion du méthane, les catalyseurs à base de métaux nobles doivent donc conserver leur activité même après un traitement à haute température.

Les systèmes catalytiques, à base de métaux nobles, étudiés dans cette thèse ont été préparés par imprégnation du support alumine par un sel non chloré du métal noble. Une calcination puis un vieillissement à haute température en présence de vapeur d'eau ont été effectués pour stabiliser ces catalyseurs.

A l'état frais les catalyseurs monométalliques présentent une activité catalytique importante, due principalement à la présence d'une forte teneur en métal à la surface du support.

Le vieillissement a, par contre, des effets différents sur les deux types de solides. En fait l'activité du catalyseur à base de palladium à l'état vieilli est améliorée par rapport à celle du solide à l'état frais : un second traitement thermique à 850°C ne semble pas entraîner un frittage supplémentaire des particules du palladium. Une diminution importante de l'activité catalytique est par contre observée pour le catalyseur à base de platine. Celle-ci ne peut être due principalement à une diminution de l'aire spécifique (le même support a été utilisé dans le cas de Pd/Al₂O₃) mais plutôt à la perte d'une partie considérable des sites actifs, provoquée par le frittage du platine.

Vu la faible activité en combustion du méthane à haute température de Pd/Al₂O₃ (transition PdO → Pd) nous avons tenté des substitutions partielles du palladium par du Pt en utilisant deux méthodes de préparation : Le mélange mécanique et l'imprégnation successive.

L'ajout de platine à Pd/Al₂O₃ conduit au catalyseur de formule générale Pd_{0,7}Pt_{0,3}/Al₂O₃ (2% en poids en métal) mais ne permet pas d'obtenir un solide plus actif que le catalyseur de référence 2% Pd/Al₂O₃. L'ordre d'activité en combustion du méthane en mélange propre est le suivant :

$$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (mélange mécanique)} > \text{Pd}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (imprégnation successive)}.$$

On peut donc conclure que la synthèse des catalyseurs bimétalliques où le palladium est partiellement substitué par le platine n'a pas donné les résultats espérés.

En présence de H₂S l'activité des catalyseurs diminue progressivement avec la durée d'exposition à la fois pour le catalyseur de référence et pour les catalyseurs substitués > Pd_{0,7}Pt_{0,3}/Al₂O₃ (mélange mécanique) > Pd_{0,7}Pt_{0,3}/Al₂O₃ (imprégnation successive).

Conclusion générale

L'introduction d'une forte teneur de H₂S (100 ppm) entraîne probablement des problèmes de sulfatation du palladium qui déstabiliserait la structure de PdO par formation d'espèces PdSO₄ peu actives en combustion du méthane.

Des résultats différents ont été obtenus dans le cas des catalyseurs Pt/Al₂O₃ où la présence de H₂S conduit à une exaltation de l'activité à basse température (400-500°C). Cet effet est moins spectaculaire à haute température.

La promotion par le bore des catalyseurs à base de métaux nobles avait pour but d'augmenter leur résistance à l'empoisonnement par les composés soufrés. Aucune amélioration notable de la thiorésistance des catalyseurs n'a été obtenue malgré l'augmentation de la teneur (1% en poids). Néanmoins une teneur de bore de 0,2% permet d'éviter la baisse d'activité observée vers 700°C en présence du catalyseur Pd/Al₂O₃ non dopé.

Par ailleurs, le catalyseur dopé avec 1% de bore conduit à la formation d'une espèce très réactive, en combustion du méthane en présence de H₂S, mais seulement dans un intervalle de température très limité. L'activité diminue ensuite avec la température avant une réoxydation progressive du palladium métallique en PdO.

Quant à l'activité catalytique des chromites de cuivre les performances en combustion du méthane sont fonction de la composition de surface du catalyseur et de son aire BET qui sont eux-mêmes fonction de la méthode synthèse adoptée. Nous avons préparé des chromites de cuivre, dopés ou non avec de l'argent et/ou du manganèse, en utilisant le procédé sol gel et nous avons comparé ces performances à celles du catalyseur commercial (préparé par coprécipitation en milieu aqueux).

Les catalyseurs chromites de cuivre préparés par la méthode sol gel présentent une bonne activité, en combustion du méthane, seulement après stabilisation sous mélange réactionnel à haute température. Ils deviennent ensuite performants comparés aux catalyseurs du commerce testés dans les mêmes conditions. La promotion des chromites de cuivre par l'argent et/ou le manganèse a, par contre, un effet négatif sur les performances des catalyseurs non dopés.

Ce travail a fourni de nouvelles informations sur l'effet de la méthode de synthèse sur les caractéristiques physico-chimiques et catalytiques des solides utilisés en oxydation à basse température de l'ammoniac et en combustion à haute température du méthane en absence et

Conclusion générale

en présence de composés soufrés. De plus, il a permis d'ouvrir de nouvelles voies plus attractives qui permettraient d'obtenir un catalyseur stable durant les traitements en température, tout en gardant une appréciable activité catalytique. Il serait néanmoins intéressant d'approfondir ce travail par l'étude du mécanisme de l'empoisonnement par H₂S des catalyseurs les plus actifs et les plus résistants à l'empoisonnement par les composés soufrés afin de mieux caractériser les sites actifs.

Annexes

Sommaire

Annexe 1 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température, catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C	210
Annexe 2 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C	211
Annexe 3 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C.	212
Annexe 4 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C.	213
Annexe 5 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuCr ₂ O ₄	214
Annexe 6 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de et en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C	215
Annexe 7 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H ₂ S et en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al ₂ O ₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C	216
Annexe 8 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H ₂ S et en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C	217
Annexe 9 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H ₂ S et en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl ₂ O ₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C	218
Annexe 10 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H ₂ S et en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuCr ₂ O ₄	219
Annexe 11 : propriétés des différents métaux utilisés dans cette étude	220

Annexe 1 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température, catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

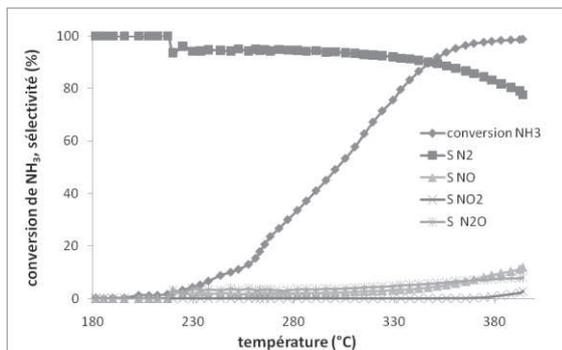


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « imp ».

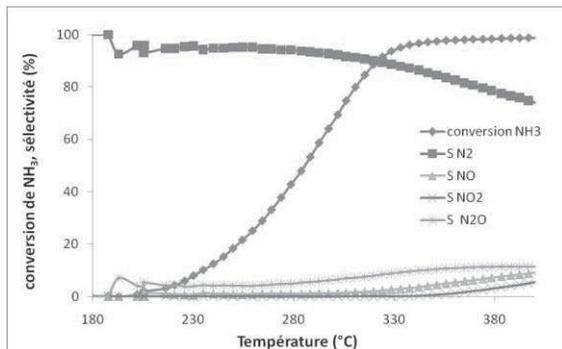


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « prop ».

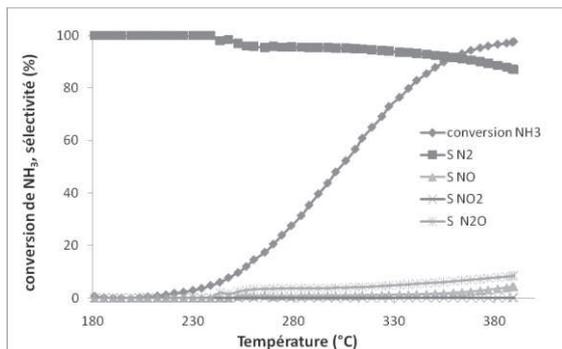


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb ».

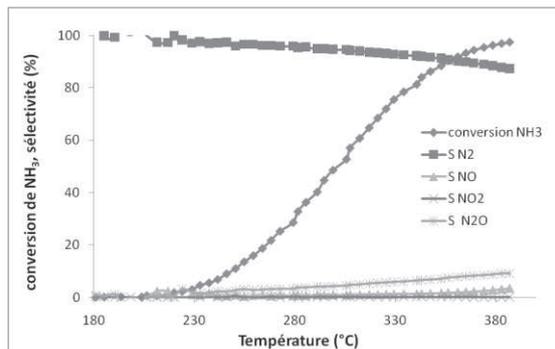


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro ».

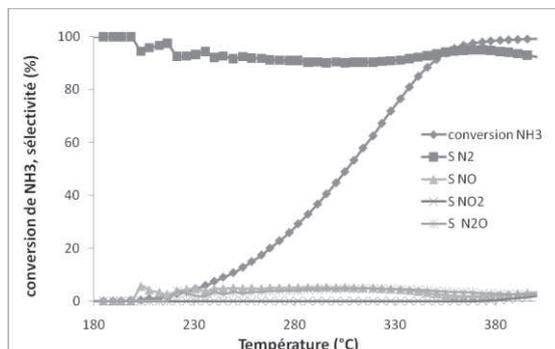


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb Hy ».

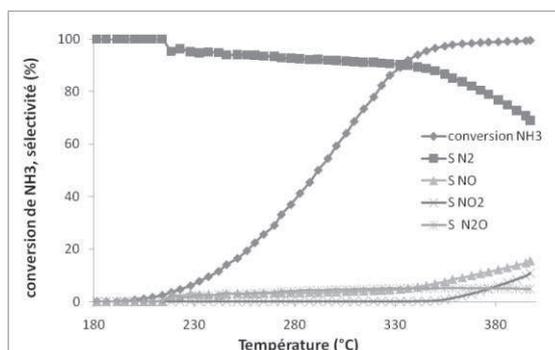


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro Hy ».

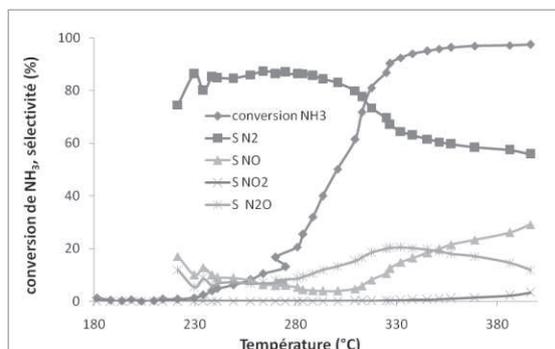


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 2 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

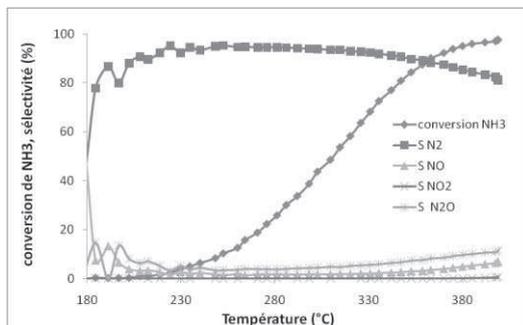


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « imp ».

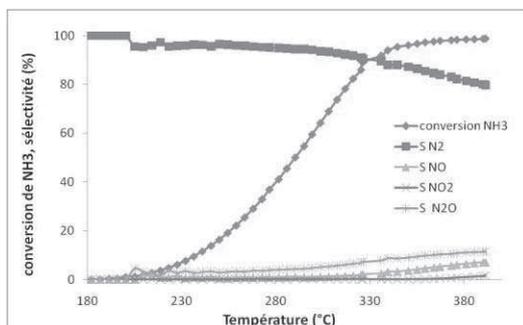


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « prop ».

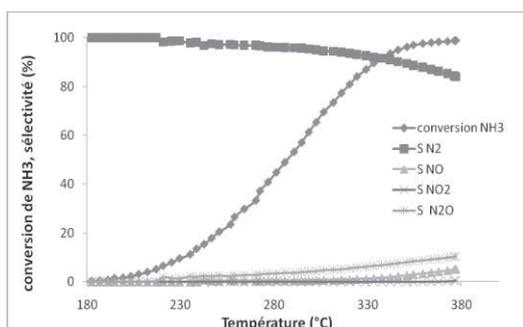


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb ».

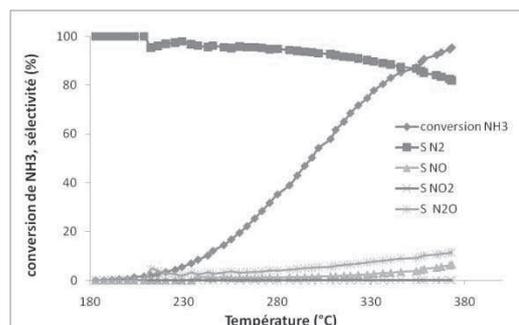


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro ».

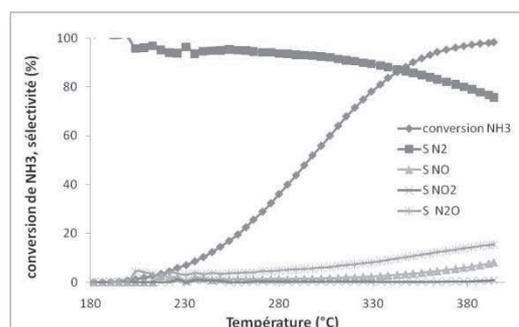


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb Hy ».

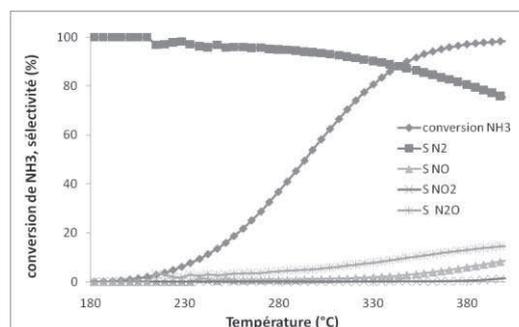


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro Hy ».

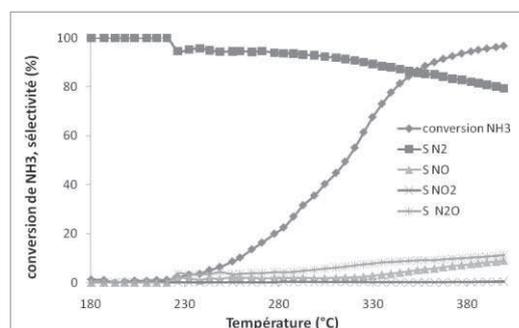


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 3 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C.

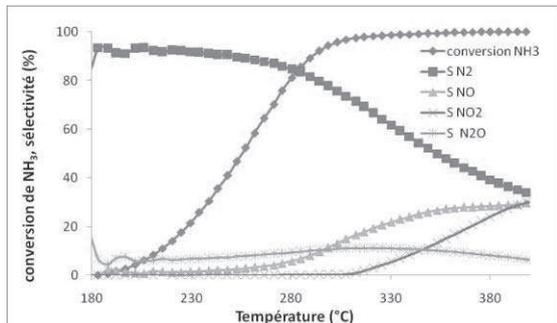


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « imp ».

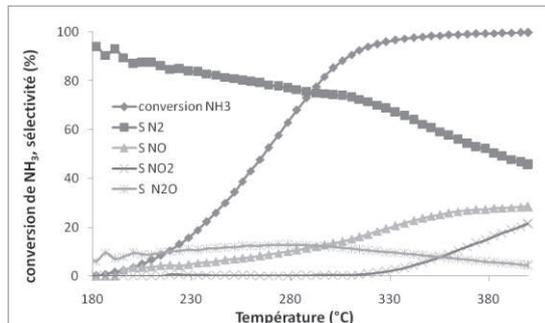


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb Hy ».

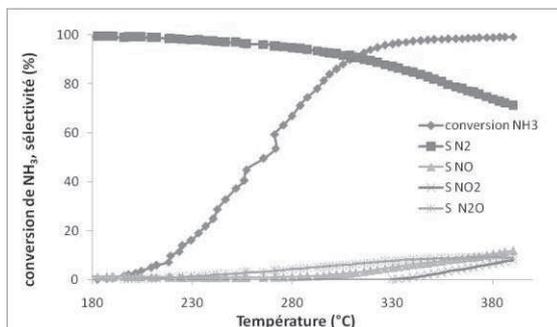


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb ».

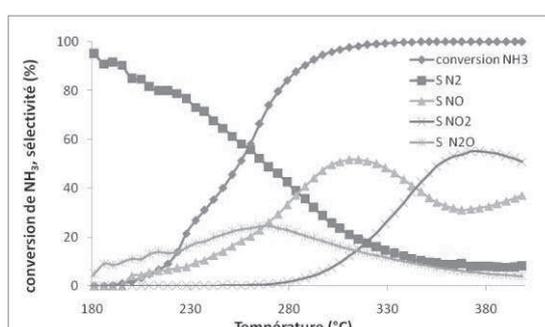


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro Hy ».

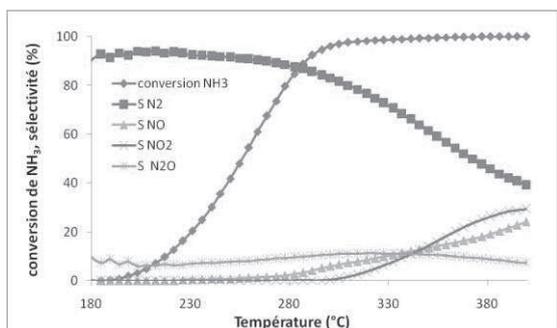


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro ».

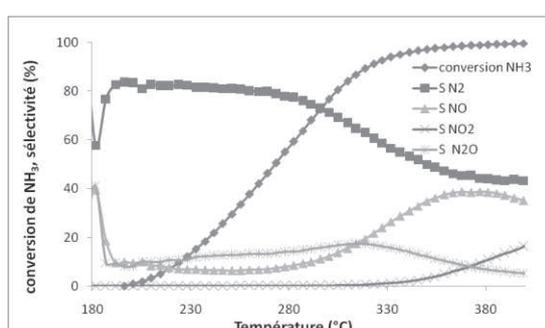


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 4 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C.

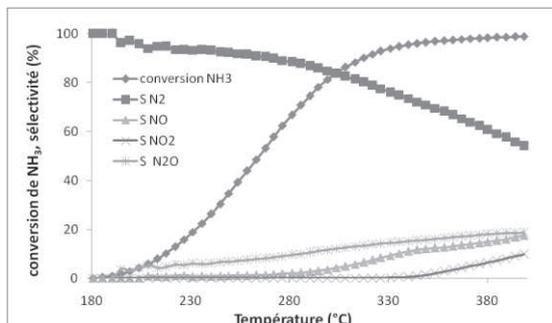


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « imp ».

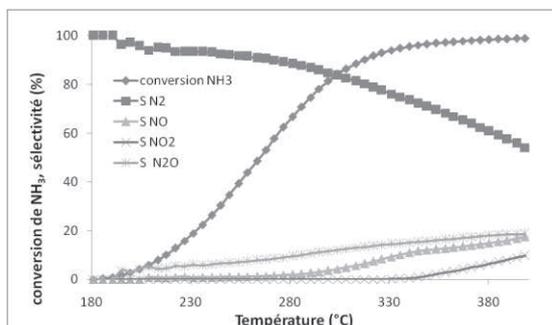


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb ».

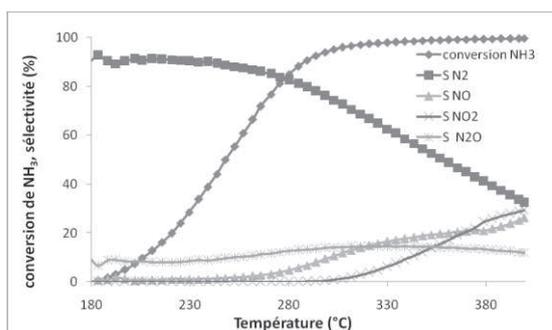


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro ».

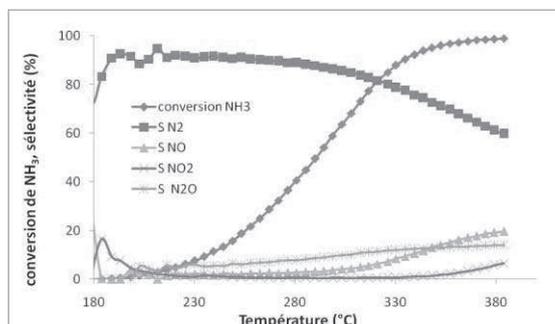


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb Hy ».

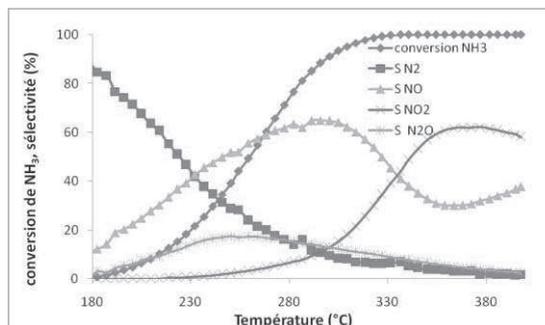


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro Hy ».

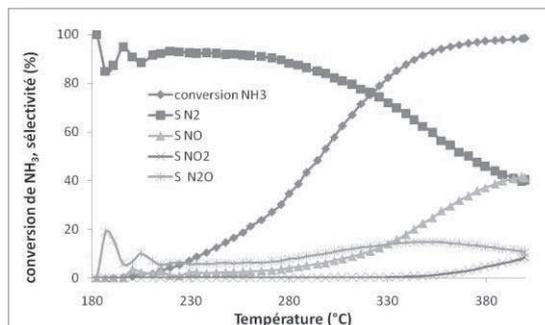


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 5 : conversion de l'ammoniac en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuCr₂O₄.

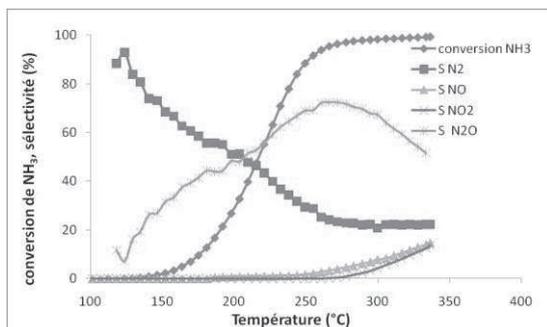


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ commercial.

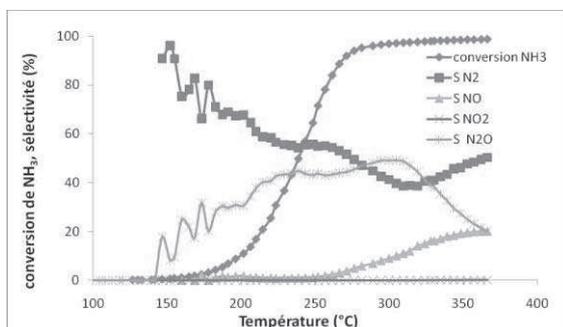


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ commercial.

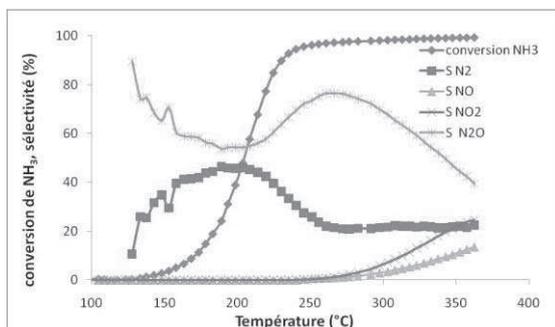


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ commercial lavé avec du carbonate d'ammonium.

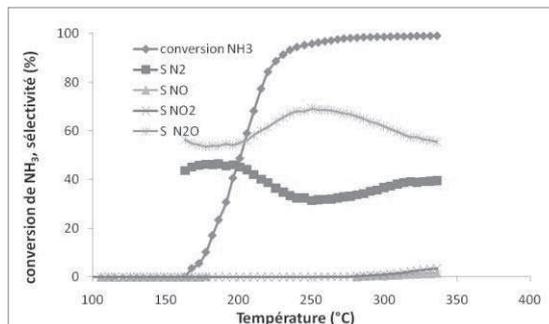


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

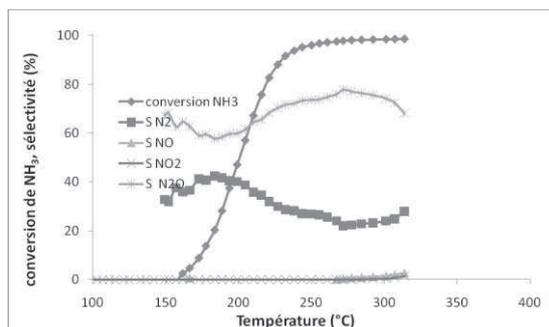


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

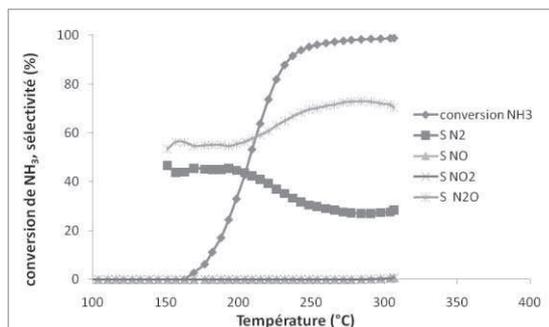


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Mn-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

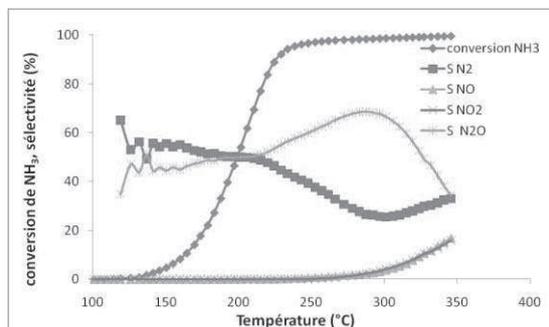


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 6 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de et en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

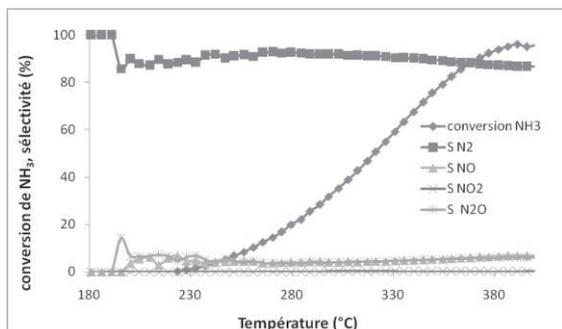


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « imp ».

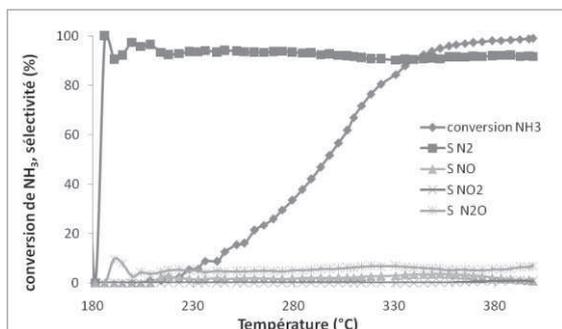


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « prop ».

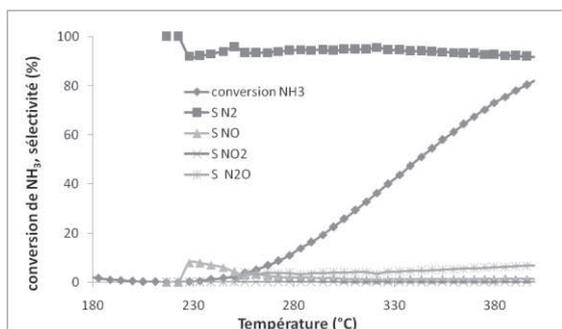


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb ».

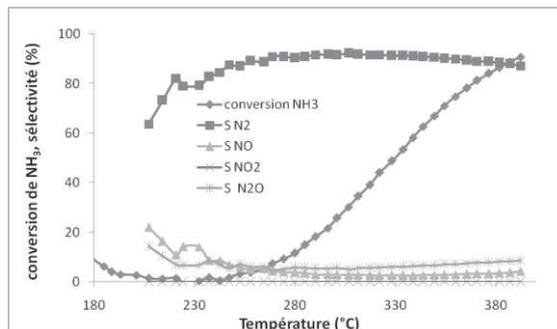


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro ».

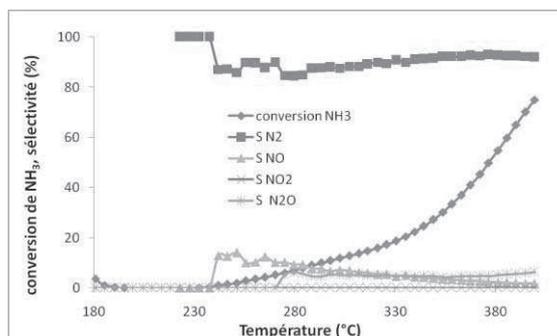


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb Hy ».

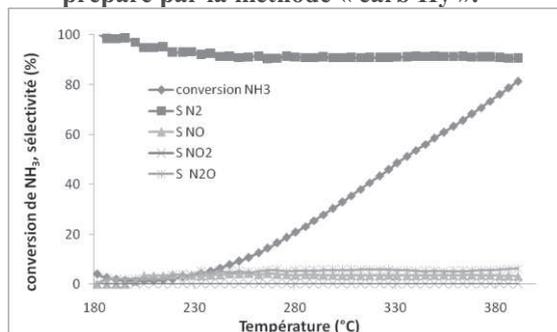


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro Hy ».

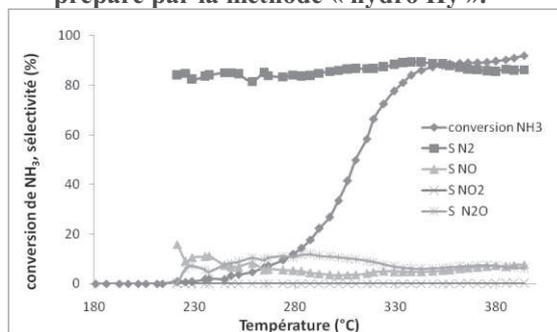


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 7 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H₂S et en fonction de la température des catalyseurs CuO/Al₂O₃ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

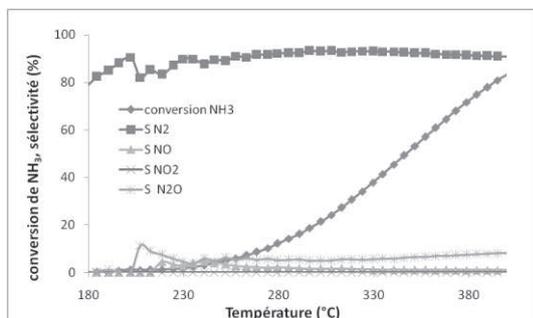


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « imp ».

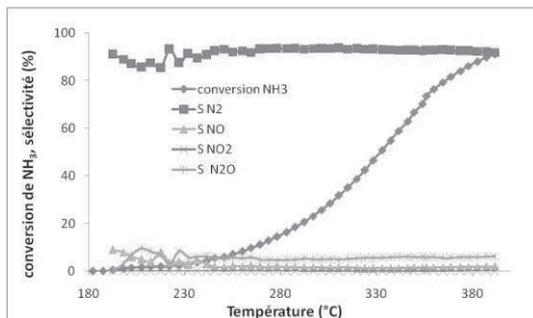


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « prop ».

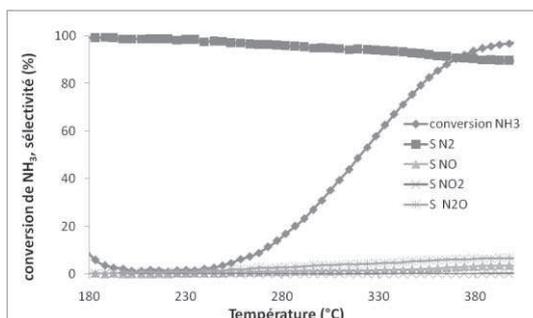


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb ».

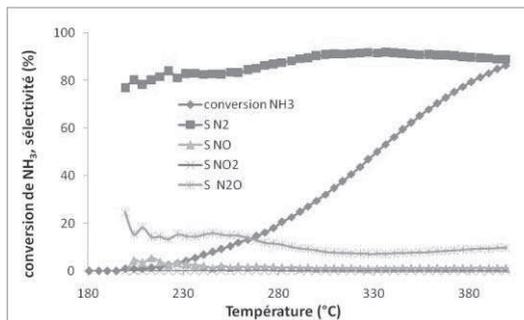


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro ».

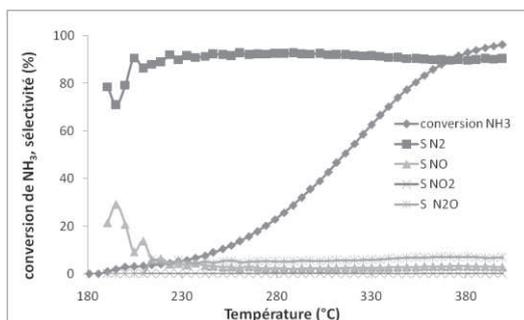


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « carb Hy ».

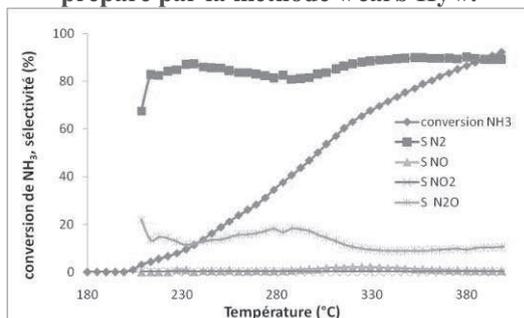


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par la méthode « hydro Hy ».

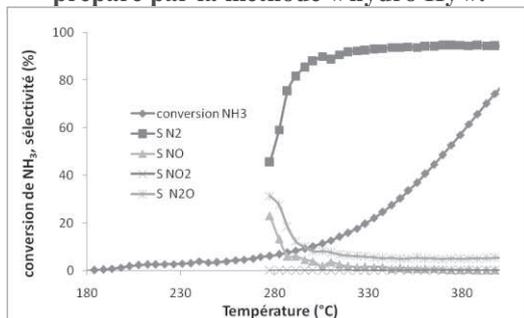


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 8 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H₂S et en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 600°C

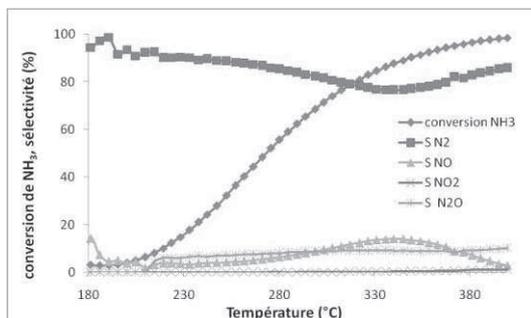


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « imp ».

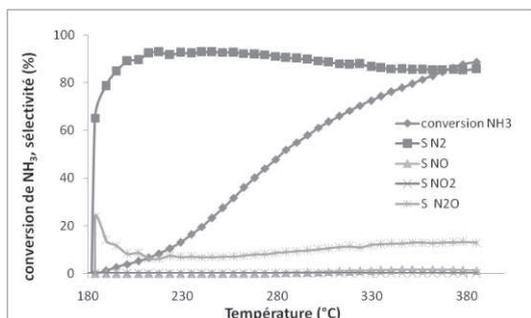


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb ».

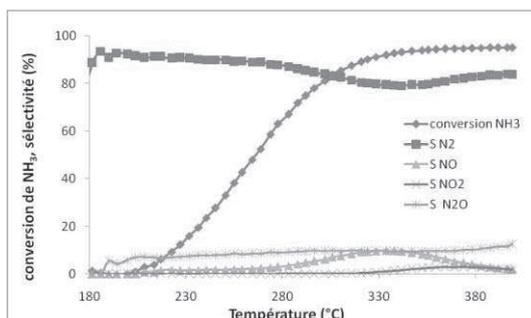


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro ».

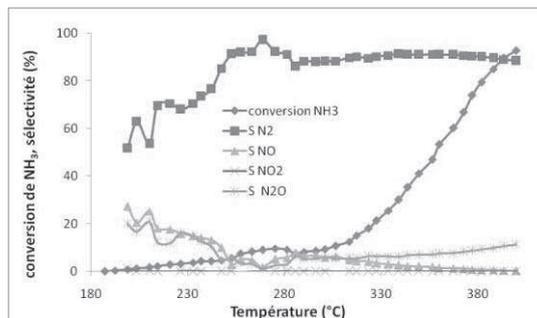


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb Hy ».

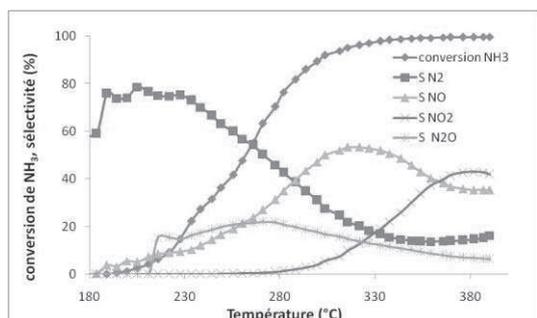


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro Hy ».

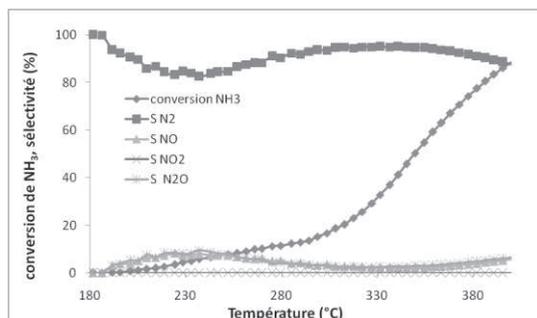


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 9 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H₂S et en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuAl₂O₄ préparés par différentes méthodes et calcinés à 800°C

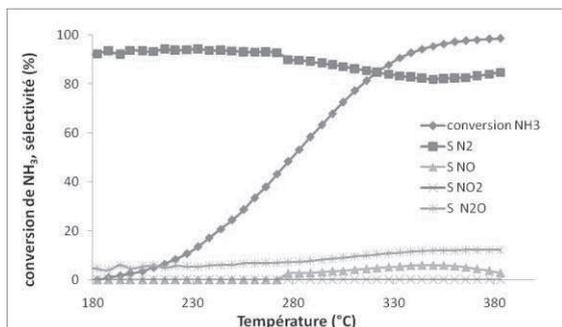


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « imp ».

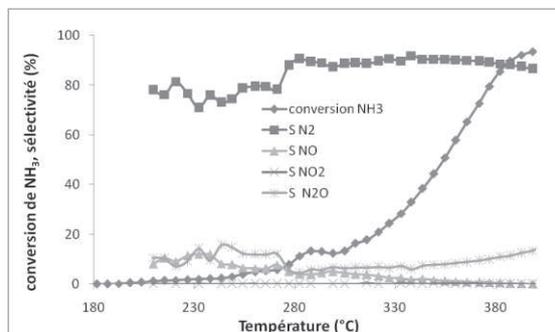


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb Hy ».

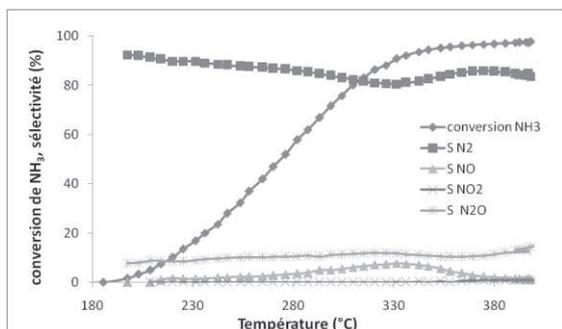


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « carb ».

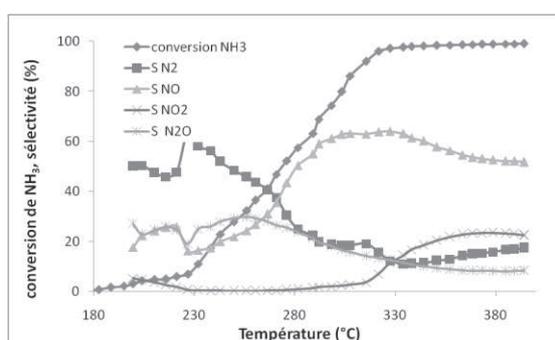


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro Hy ».

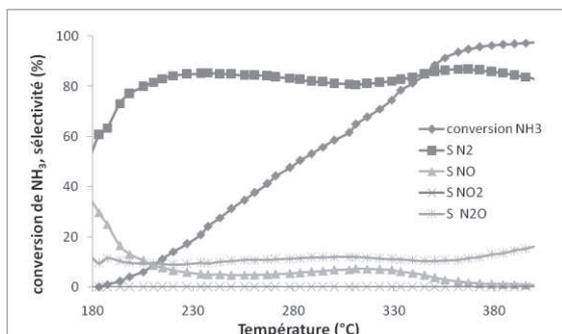


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuAl₂O₄ préparé par la méthode « hydro ».

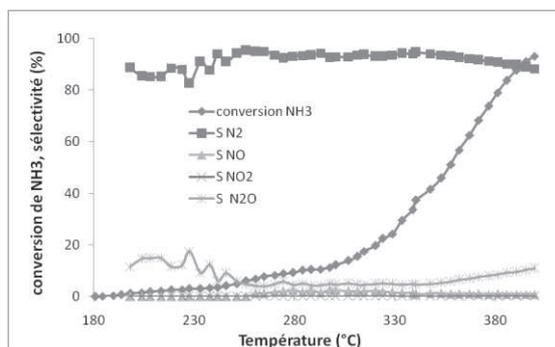


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO/CuAl₂O₃ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 10 : conversion de l'ammoniac en présence de 35 ppm de H₂S et en fonction de la température des catalyseurs CuO-CuCr₂O₄.

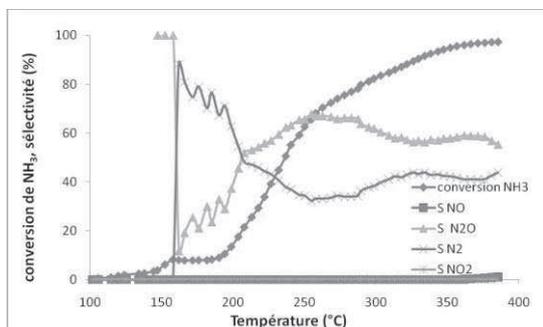


Figure 1 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ commercial.

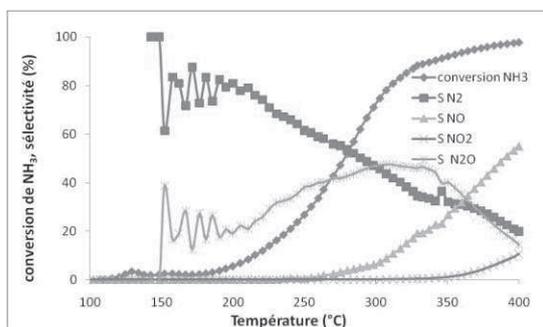


Figure 2 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ commercial.

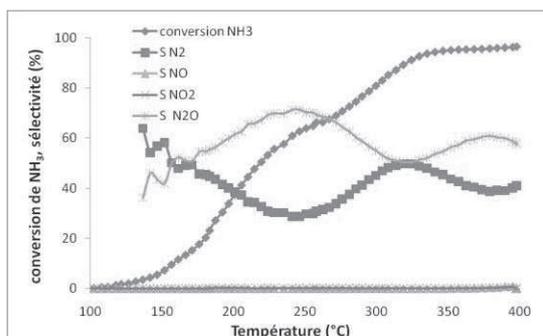


Figure 3 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ commercial lavé avec du carbonate d'ammonium.

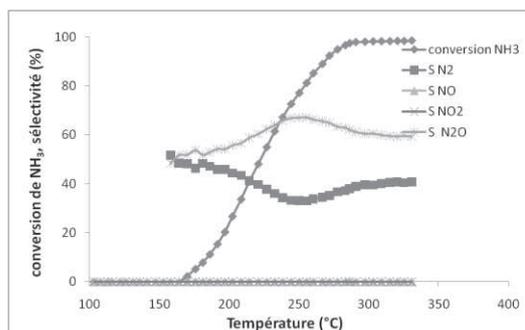


Figure 4 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

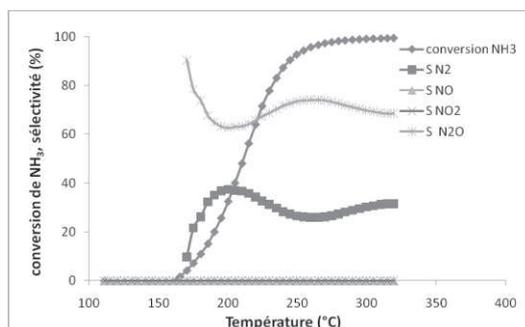


Figure 5 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Ag-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

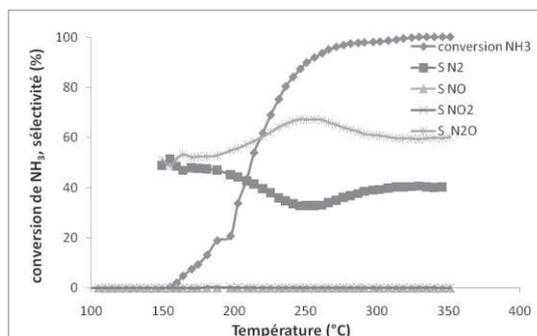


Figure 6 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Mn-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

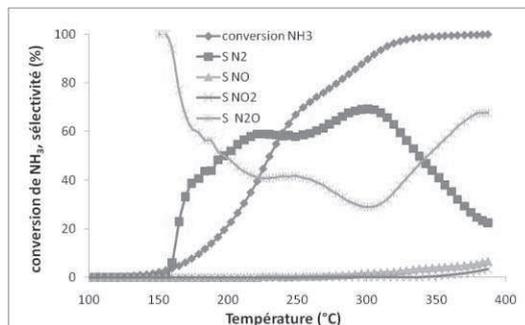


Figure 7 : conversion de l'ammoniac et sélectivité du catalyseur Ag-Mn-CuO-CuCr₂O₄ préparé par le procédé sol gel.

Annexe 11 : propriétés des différents métaux utilisés dans cette étude**Tableau 1 : propriétés des différents métaux utilisés**

métal	Symbole n° atomique	Masse atomique (g.mol ⁻¹)	couleur	Configuration électronique	Etats d'oxydation	Structure cristalline
Cuivre	Cu (29)	63,546	Orange cuivré	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	1, 2	Cubique face centré a = 3,61 Å
Chrome	Cr (24)	51,996	Blanc argenté	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	2, 3, 6	Cubique centré a = 2,88 Å
Zinc	Zn (30)	65,38	Gris bleuté	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	2	Hexagonal a = 2,66 Å c = 4,95 Å
Palladium	Pd (46)	106,42	Blanc argenté	[Kr] 4d ¹⁰	2, 3	Cubique face centré a = 3,89 Å
Platine	Pt (78)	195,084	Blanc-gris	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	2, 4	Cubique face centré a = 3,92 Å
argent	Ag (47)	107,868	Blanc argenté	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	1	Cubique face centré a = 4,08 Å
Bore	B (5)	10,811	noir	[He] 2s ² 2p ¹	3	Rhomboédrique a = 5,06 Å a = 58°4'

Tableau 2 : température de réduction des oxydes massiques sous hydrogène

Oxyde métallique	Température de réduction (°C)
CuO	340
ZnO	500-550
Cr ₂ O ₃	300

Résumé

L'objectif de ce travail concerne l'étude de deux classes de catalyseurs, les oxydes mixtes ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuAl_2O_4 , $\text{CuO}-\text{CuCr}_2\text{O}_4$, $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ dopés ou non par Ag et Mn) et les métaux nobles supportés ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}-\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopés ou non par B) utilisés dans deux réactions différentes: la réaction d'oxydation à basse température de l'ammoniac en azote et la combustion catalytique à haute température du méthane pour la production d'énergie.

Le biogaz, énergie renouvelable, est constitué majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone. Il contient, entre autres, des traces d'ammoniac ($\text{NH}_3 < 1000 \text{ ppm}$) qu'il convient d'éliminer avant d'envisager son utilisation comme vecteur d'énergie.

Nous avons synthétisé des systèmes catalytiques à base d'oxydes de cuivre par différentes méthodes. Ces catalyseurs existent sous différentes formes dont l'obtention dépend du mode de synthèse utilisé, de la teneur en cuivre et de la température de calcination. Ils présentent des propriétés physico-chimiques différentes ce qui affecte à la fois leur activité en oxydation de l'ammoniac et leur sélectivité en azote.

Des catalyseurs mono et bimétalliques à base de palladium et de platine ont été déposés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis stabilisés par un traitement à haute température en présence de vapeur d'eau. Ils ont été ensuite utilisés en combustion de CH_4 (200-800°C).

L'activité des catalyseurs utilisés en oxydation de NH_3 ou en combustion de CH_4 est affectée par l'empoisonnement par H_2S . Toutefois l'importance de la désactivation de ces catalyseurs est fonction de la méthode de synthèse utilisée.

Mots clés: biogaz, ammoniac, oxydation catalytique, oxydes mixtes, métaux nobles, thiorésistance.

Abstract

The objective of this work concerns the study of two classes of catalysts, mixed oxides ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}-\text{CuAl}_2\text{O}_4$, $\text{CuO}-\text{CuCr}_2\text{O}_4$, $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ undoped or doped with Ag and Mn) and noble supported metals ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}-\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ undoped or doped with B) used in two different reactions: low temperature gas phase ammonia oxidation into nitrogen and high temperature methane catalytic combustion for energy production.

Biogas, a renewable energy, is mainly constituted of methane and carbon dioxide. It contains, among others, traces of ammonia ($\text{NH}_3 < 1000 \text{ ppm}$) which has to be eliminated before its use as vector of energy.

We synthesized several catalytic systems based copper oxides by various methods. These catalysts exist under various forms the obtaining of which depends on preparative route used, copper content and calcination temperatures. They present different physico-chemical properties which affects both their activity in ammonia oxidation and their selectivity in nitrogen.

Mono- and bi-metallic palladium and platinum catalysts were deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ then were aged at high temperature in the presence of steam before use in CH_4 combustion (200- 800°C).

The activity of catalysts used in NH_3 oxidation or in CH_4 combustion was affected by H_2S poisoning. However the importance of the catalysts deactivation was function of the synthesis method used.

Keywords: biogas, ammonia, catalytic oxidation, mixed oxides, noble metals, propensity to poisoning