



HAL
open science

Purification catalytique du CO issu de l'oxycombustion

Joudia Akil

► **To cite this version:**

Joudia Akil. Purification catalytique du CO issu de l'oxycombustion. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale, 2017. Français. NNT: 2017DUNK0471 . tel-01973840

HAL Id: tel-01973840

<https://theses.hal.science/tel-01973840>

Submitted on 8 Jan 2019

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
pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU LITTORAL - CÔTE
D'OPALE

Secteur de Recherche : Chimie

Présentée par :

Joudia AKIL

Purification catalytique du CO₂ issu de l'oxycombustion.

Directeur de Thèse : Stéphane SIFFERT

Co-Encadrant de Thèse : Christophe POUPIN

Soutenue le 24 novembre 2017 devant la Commission d'Examen

JURY

Mme. S. IVANOVA	Maître de Conférences-HDR Université de Séville, Espagne	Rapporteur
Mme D. THOMAS	Professeure Université de Mons, Belgique	Rapporteur
M. S. ROYER	Professeur Université de Lille 1	Examineurs
Mme L. PIRAULT-ROY	Professeure Université de Poitiers	
M. C. POUPIN	Maître de Conférences Université du Littoral - Côte d'Opale	
M. S. SIFFERT	Professeur Université du Littoral - Côte d'Opale	

A mes parents...

Pour les valeurs que vous m'avez apprises et inculquées

A ma mère, pour sa persévérance

A la mémoire de mon père

Recevez ce mémoire en guise de remerciement et témoignage de reconnaissance

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans l'équipe Traitement Catalytique et Energie Propre (TCEP) de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) à Dunkerque.

Je tiens dans un premier temps à remercier Monsieur Dominique COURCOT, professeur à l'ULCO et directeur de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), pour m'avoir accueillie au sein de cette unité de recherche.

Je tiens aussi à manifester ma reconnaissance à Monsieur Stéphane SIFFERT, professeur et chef de l'équipe TCEP au sein de l'UCEIV, pour avoir dirigé mes recherches et participé au bon déroulement de ce travail.

Je voudrais également exprimer mes profonds remerciements à Monsieur Christophe POUPIN, maître de conférences à l'ULCO, pour son encadrement pendant ces trois années, sa sympathie, sa disponibilité, son effort pour fournir tous les moyens nécessaires, ses conseils qui m'ont permis de mener à bien mon travail ainsi que sa confiance en mes initiatives et mes propositions. Je lui suis infiniment reconnaissante de son investissement dans ce travail.

Je voudrais également exprimer mes profonds remerciements aux Professeures Diane THOMAS, Professeure à l'Université de Mons et Svetlana IVANOVA maître de conférences-HDR à l'Université de Séville pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs auprès de l'Université du Littoral Côte d'Opale.

Je suis très honorée de la présence de Madame Laurence PIRAULT-ROY, Professeure à l'Université de Poitiers et Monsieur Sébastien ROYER Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 en tant qu'examineurs de thèse.

Je remercie également Monsieur Edmond ABI-AAD, premier vice-président de l'ULCO et professeur au sein de l'équipe TCEP et UCEIV, pour sa sympathie et son grand soutien tout au long de ce parcours.

Un grand merci à Messieurs Renaud COUSIN, Frédéric LEDOUX et Cédric GENNEQUIN pour leur sympathie ainsi que tous les membres du laboratoire.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de différents financeurs qui ont permis l'acquisition du montage expérimental, ont reconnu mon travail et m'ont fait confiance : Dunkerque LNG, Innocold, la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) ainsi que l'Université du Littoral - Côte d'Opale.

Bien entendu, je ne saurais terminer sans remercier ma famille qui m'a toujours soutenu, et qui m'a encouragé dans tous ce que j'ai fait et qui m'a réconforté quand il le fallait.

Enfin, je remercie mon chéri d'amour pour son soutien quotidien indéfectible à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Notre couple a grandi en même temps que mon projet scientifique, le premier servant de socle solide à l'épanouissement du second. Merci aussi pour les nombreux moments inoubliables passés avec toi et ta famille!

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	11
Chapitre I. Etude bibliographique	14
I. Généralités sur les gaz à effet de serre (GES).....	15
I.1. Définition des GES.....	15
I.2. Origines et sources des GES.....	15
I.3. Impact des GES sur l'environnement.....	17
II. CO ₂ , principal gaz à effet de serre.....	21
II.1. Principales sources d'émissions de CO ₂ en France	23
II.2. Techniques de capture du CO ₂	25
III. Comment purifier catalytiquement le CO ₂ ?	28
III.1. Propriété et intérêt d'un catalyseur pour la purification du CO ₂	28
III.2. Influence de la nature du réducteur	29
III.3. Catalyseurs utilisés pour la réaction NO-CO	31
IV. Conclusion.....	48
Chapitre II. Partie expérimentale.....	56
I. Synthèse des catalyseurs étudiés.....	57
I.1. Catalyseurs à base de métaux nobles supportés	57
I.2. Catalyseurs à base de métaux de transition	59
II. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	63
II.1. Diffraction des rayons X.....	63
II.2. Mesure de la surface spécifique.....	65

II.3.	Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène .	66
II.4.	Microscopie électronique en transmission.....	69
II.5.	Réduction en Température Programmée (RTP-H ₂).....	70
III.	Test d'activité catalytique	71
III.1.	Présentation de l'étude	71
III.2.	Description du montage réactionnel et déroulement des tests catalytiques.....	72
III.3.	Conditions et exploitation des analyses.....	76
III.4.	Validation du montage	79
Chapitre III.	Purification du CO ₂ par des métaux nobles supportés.....	88
I.	Introduction.....	89
II.	Caractérisation des catalyseurs.....	90
II.1.	Caractérisation des supports	90
II.2.	Caractérisation de la phase métallique.....	92
III.	Etude de la réactivité des catalyseurs	97
III.1.	Effet de la nature du métal.....	97
III.2.	Effet de la présence d'eau dans le flux d'alimentation.....	109
IV.	Conclusion générale	122
Chapitre IV.	Etude de catalyseurs déposés sur différents supports.....	128
I.	Introduction.....	129
II.	Caractérisation des catalyseurs.....	130
II.1.	Caractérisation des supports	130

II.2. Caractérisation de la phase métallique.....	131
III. Etude de la réactivité des catalyseurs	136
III.1. Effet de la nature du support	136
III.2. Effet de la présence d'eau dans le flux d'alimentation.....	146
III.3. Sélectivité	154
IV. Conclusion générale	155
Chapitre V. Purification du CO ₂ par des oxydes de métaux de transition	160
I. Introduction.....	161
II. Caractérisation des catalyseurs.....	162
II.1. Diffraction des rayons X.....	162
II.2. Mesure de la surface spécifique des matériaux	165
II.3. Etude de la réductibilité des matériaux.....	167
III. Etude de la réactivité des oxydes mixtes.....	169
III.1. Evaluation de la performance des catalyseurs pour la purification du CO ₂	169
III.2. Effet de la présence d'eau dans le flux réactionnel	177
IV. Conclusion générale	182
CONCLUSION GENERALE.....	183
ANNEXE I.....	183

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes liés à l'environnement tels que le changement climatique et la pollution de l'air prennent, depuis plusieurs années, de plus en plus d'importance dans notre société. Ils sont devenus l'une des priorités actuelles des pouvoirs publics, en particulier avec l'apparition de phénomènes tels que l'effet de serre et l'appauvrissement de la couche d'ozone. Ce changement climatique est attribué aux gaz à effet de serre (GES) parmi lesquels le dioxyde de carbone (CO₂) est le principal responsable de par son taux important d'émission.

La communauté internationale a pris des mesures pour lutter contre ce phénomène par la signature du protocole de Kyoto 1 (1997) sollicitant la réduction des GES issus des activités humaines avec comme objectif une réduction de 5% des émissions des GES entre 2008 et 2012 par rapport à 1990. En 2011, il a été décidé de prolonger ce protocole pour une deuxième période (2013-2020). Puis la COP21 (2015), tenue à Paris, a donné naissance à un nouvel engagement pour la réduction des GES. L'objectif est de contenir la hausse de la température moyenne de la planète en-dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels. Récemment, lors de la COP22 (2016) tenue à Marrakech, 111 pays représentant plus de 77% des émissions des GES ont confirmé l'accord de Paris et se sont mis d'accord sur l'accélération de la mise en œuvre de cet accord.

Aujourd'hui, différentes solutions techniques, développées ou en voie de développement, sont envisagées pour réduire de telles émissions. Les techniques consistant à capter et transporter le CO₂ depuis les sources industrielles émettrices vers des sites de stockage souterrain ou encore de le valoriser (méthane, méthanol...) sont les solutions les plus pertinentes. Néanmoins, de telles solutions nécessitent du CO₂ le plus pur possible.

Parmi les trois techniques de captation du CO₂, l'oxycombustion paraît assez prometteuse pour réduire les émissions des polluants notamment les oxydes d'azotes grâce à l'utilisation de l'oxygène pur comme comburant permettant ainsi d'éviter l'oxydation de l'azote présent dans l'air en oxydes d'azotes (N₂O, NO, NO₂...) à haute température (combustion classique). Cette technologie est utilisée dans l'industrie sidérurgique, l'industrie de verre, l'industrie métallurgique et récemment en cimenterie. Toutefois, selon la nature du combustible et la pureté de l'oxygène, certains polluants peuvent toutefois apparaître tels que le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azotes,

Malgré une efficacité avérée de purification du CO₂, cette technique, nécessite la mise en place de techniques additionnelles pour traiter ces polluants afin de pouvoir valoriser ce déchet industriel. La catalyse pourrait donc être une technologie performante pour la réduction des émissions polluantes restantes dans les fumées d'oxycombustion telles que le CO et les NO_x. En effet, le monoxyde de carbone présent dans ces gaz est un réducteur qui peut être utilisé pour la réduction catalytique sélective des NO_x. Au cours de cette réaction, le monoxyde d'azote sera réduit par le monoxyde de carbone (CO) qui s'oxydera simultanément. Cependant, les gaz issus de l'oxycombustion sont riches en oxygène, et constitués d'une forte teneur en eau, ce qui en fait un défi de réduire les NO_x dans ces conditions et peut entraîner une désactivation des catalyseurs.

Ce travail s'insère dans ce contexte, et plus spécialement sur la purification du CO₂ issu de l'oxycombustion. Il s'agit d'étudier plus particulièrement la réduction des NO_x avec le CO en milieu oxydant, en présence d'une quantité importante de CO₂ et de H₂O. Pour cela, le manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Le second chapitre présente les différents protocoles de synthèse des matériaux, les différentes techniques d'analyses mises en œuvre pour la caractérisation de ces solides, ainsi que le montage expérimental qui a permis d'évaluer leurs performances catalytiques.

Enfin, les résultats obtenus sont exposés en trois chapitres relatifs aux axes suivants :

- Etude de la performance des matériaux constituant les catalyseurs trois voies utilisés en dépollution automobile pour des réactions quasi-similaires (Pd, Pt et Rh).
- Etude des catalyseurs à base de métaux nobles les plus performants du chapitre précédent déposés sur différents supports oxydes commerciaux.
- Etude de la performance de catalyseurs moins coûteux formés d'oxydes mixtes issus de la synthèse hydrotalcite.

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettront de dégager les principales avancées présentées en conclusion et orienteront les futures études à entreprendre.



Chapitre I.
Etude bibliographique

I. Généralités sur les gaz à effet de serre (GES)

I.1. Définition des GES

Les rayons solaires fournissent de l'énergie à la Terre. Une partie de cette énergie solaire est reflétée vers l'espace tandis que la majorité est absorbée par l'atmosphère ou la surface du globe. La température relativement clémente à la surface de la Terre est due à la présence dans l'atmosphère de gaz comme le CO₂ ou le H₂O appelés gaz à effet de serre (GES) qui renvoient vers le sol la majorité du rayonnement de surface [1].

Les gaz reconnus par le protocole de Kyoto comme responsables de l'effet de serre sont : le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux (N₂O), les hydrofluorocarbones (HFC), les hydrocarbures perfluorés (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF₆) (Kyoto 1) [2]. Récemment, un nouveau polluant, le trifluorure d'azote (NF₃) a été pris en compte pour la seconde période du Protocole de Kyoto (Kyoto 2 : 2013-2020) en plus des six autres gaz à effet de serre du protocole de Kyoto 1 (source : CITEPA / Format SECTEN - avril 2017). Cependant, il existe bien d'autres GES, comme la vapeur d'eau (H₂O) et l'ozone (O₃).

Depuis le 19^{ème} siècle, ces GES sont en accroissement continu. Ils sont produits dans plusieurs secteurs d'activités avec des concentrations différentes.

I.2. Origines et sources des GES

Les émissions des GES sont à la fois d'origine naturelle et anthropique (issues des activités humaines) [3]. Cependant, la quantité produite naturellement est bien minoritaire par rapport à celle émise par les activités humaines. Les différentes sources naturelles et anthropiques des différents GES sont représentées dans le tableau I-1.

Tableau I-1: sources naturelles et anthropiques des GES [4,5]

GES	Source naturelle	Source anthropique
Le dioxyde de carbone (CO₂)	Respiration des êtres vivants Feux de forêts Volcans....	Utilisation massive d'énergies fossiles pour les transports, les bâtiments et l'agriculture
Le méthane (CH₄)	Digestion des herbivores Décomposition des végétaux Volcans	Décharge d'ordures Intensification des élevages (bovin) et des cultures (riz)
L'oxyde nitreux (N₂O)	Marécages	Utilisation d'engrais azotés Intensification des élevages
Les gaz fluorés (HFC, PFC, SF₆)	N'existent pas	Réfrigération Gaz des bombes aérosols et des climatiseurs Procédés industrialisés Fabrication de procédés électroniques
Le trifluorure d'azote (NF₃)	N'existent pas	Fabrication de composants électroniques

Plusieurs secteurs contribuent et sont à l'origine de ces émissions des GES. En ce qui concerne la France métropolitaine et sur l'année 2013 :

- ✚ Le CO₂ est essentiellement émis dans l'atmosphère par de la combustion d'énergie et plus précisément dans le secteur du transport (34% des émissions) et le secteur résidentiel-tertiaire (24%) [6].
- ✚ Pour le méthane et l'oxyde nitreux, la principale source d'émissions de ces gaz est le secteur de l'agriculture, représentant ainsi 67% des émissions pour le CH₄ dû essentiellement à la fermentation entérique et les déjections animales, et 70% des émissions pour le N₂O provenant principalement de l'utilisation d'engrais

azotés sur les sols cultivés. Le deuxième secteur le plus important pour ces deux gaz à effet de serre est l'industrie manufacturière avec 28% pour le CH₄ et 5% pour le N₂O dû principalement au sous-secteur des traitements des déchets [6].

- ✚ Les gaz fluorés contribuant à l'effet de serre sont 100% d'origine anthropiques. Pour les HFC, le principale secteur émetteur est le secteur résidentiel/tertiaire avec 58% provenant majoritairement de la réfrigération commerciale et la climatisation. Ce secteur a connu une forte croissance depuis 1993 dû au remplacement des CFC (interdits de production et d'utilisation par le protocole de Montréal) par les HFC-134a. Le deuxième secteur le plus important est l'industrie manufacturière avec 23% dû à l'industrie chimique principalement [6].
- ✚ Pour les PFC, seuls deux secteurs sont responsables de leurs émissions : l'industrie manufacturière, majoritairement avec 99% et le secteur résidentiel tertiaire avec une très faible part (1%). La contribution de l'industrie manufacturière provient de trois activités [6] :
 - La production d'aluminium
 - La production du trifluoroacétique (TFA)
 - La fabrication de semi-conducteurs et de panneaux photovoltaïques
- ✚ Les émissions de SF₆, sont quant à elles engendrées principalement par l'industrie manufacturière (60%) ; essentiellement causée lors de la production de magnésium, de la fabrication des câbles et des disjoncteurs/interrupteurs haute tension. Le second secteur émetteur est la transformation d'énergie (34%) [6].
- ✚ Pour le NF₃, l'intégralité de ses émissions est attribuée au secteur de l'industrie manufacturière. (source : CITEPA / Format SECTEN - avril 2017)

I.3. Impact des GES sur l'environnement

Les GES ne captent pas tout le rayonnement infra-rouge de la même manière, ce qui fait que leurs influences sur l'effet de serre (appelé : Pouvoir de Réchauffement Global PRG) changent. Ce pouvoir de réchauffement global dépend de la concentration et de la durée de

vie du GES considéré. Il est exprimé en équivalent CO₂ du fait que, par définition, l'effet de serre attribué au CO₂ a été fixé à 1.

Le tableau I-2 présente le pouvoir de réchauffement global des gaz à effet de serre reconnus par le protocole de Kyoto.

Tableau I-2: Pouvoir de réchauffement global des GES (source : CITEPA / Format SECTEN - avril 2017 et [1])

GES	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	HFC	PFC	SF ₆	NF ₃
PRG cumulé sur 100 ans (éq CO ₂)	1	28-30	265	[1,4 ; 14 800]	[6 630 ; 11 100]	23 500	17 200

Les énormes émissions de GES produites par les activités humaines, provoquent une augmentation de la concentration de GES dans l'atmosphère engendrant ainsi des changements climatiques, en particulier l'augmentation de la température mondiale. Au rythme actuel d'émissions de GES, une hausse de température de 4,6 °C est prévue pour la fin du siècle par rapport à la période pré-industrielle (17–18^{ème} siècle). Ces changements climatiques engendrent des conséquences importantes sur la fonte des glaces et la hausse du niveau moyen de la mer, des conséquences qui peuvent être au final difficiles à maîtriser. Au cours de ces deux dernières décennies la fonte des glaciers de montagne a contribué à une hausse de 0,76 mm/an du niveau des océans. La 1^{ère} décennie du 21^{ème} siècle a été reconnue comme la plus chaude depuis 1850 [7] avec une hausse de 0,21 °C par rapport à la décennie précédente 1991-2000 [1]. L'année 2015, se situe en tête du classement des années les plus chaudes depuis 1850 [1,7]. En France, les années 2011, 2014 et 2015 ont été les plus chaudes depuis 1990 [1].

Ces effets se font déjà ressentir dans tous les secteurs et milieux (la santé, l'agriculture, l'énergie, l'alimentation, l'écosystème terrestre et océanique...). Les petites îles pourraient disparaître, les surfaces cultivables vont diminuer....

Selon le Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) en 2014, ce changement climatique, en absence d'adaptation aurait un effet négatif sur la production des principales cultures (blé, riz, maïs et soja) dans les régions tropicales et tempérées. Cette probabilité s'accroît avec le temps et l'intensité du réchauffement climatique [1]

En ce qui concerne la France, et selon des prévisions à l'horizon de 2050 et au-delà (figure I-1) le réchauffement climatique serait plus marqué dans le sud-est du pays avec une diminution des ressources d'eau pour l'agriculture et par conséquent, une diminution des rendements agricoles ainsi qu'un risque de feux de forêts considérablement augmenté. Pour les grandes villes, ce réchauffement climatique serait traduit par une intensification de vagues de chaleur et un accroissement des risques d'inondations urbaines. Les montagnes quant à elles seront affectées. En effet, les espaces skiabiles seront réduits. En ce qui concerne les littoraux, comme celui de Dunkerque, une augmentation des risques de submersion est prévue, les ports et les industries associées seront à leurs tours menacés par des inondations marines [1].



Figure I-1 : Carte schématisée des impacts potentiels du changement climatique en France métropolitaine à l'horizon 2050 et au-delà [1]

Tenant compte de toutes ses conséquences, la communauté internationale a pris conscience du danger que court la planète à cause de ce réchauffement climatique et a pris des mesures pour lutter contre ce phénomène (figure I-2). Le premier traité international à cet effet est la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) à Rio de Janeiro en 1992 qui s'est basée sur trois principes : la précaution, la responsabilité commune différenciée (les pays les plus industrialisés portent une grande responsabilité de la concentration des GES actuelle) et le droit au développement économique [1]. Cinq ans plus tard, il y a eu la signature du protocole de Kyoto [2] qui est un programme international sollicitant la réduction des GES issus des activités humaines, lors duquel il a été fixé pour objectif une réduction de 5% des émissions des GES entre 2008 et 2012 par rapport à 1990. Actuellement, les pays membres de la CCNUCC se réunissent tous les ans pour la conférence des parties (COP). En 2011, et lors de la COP17, les parties ont décidé de prolonger le protocole de Kyoto pour une deuxième période (2013-2020) [1]. En 2015 et lors de la COP21 qui s'est tenue à Paris, les pays dits « parties », ont signés après 12 jours d'intenses négociations un accord pour engager la réduction des GES. L'objectif est de contenir la hausse de la température moyenne de la planète en-dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels afin de limiter les risques liés aux conséquences du changement climatique. En 2016, lors de la COP22 qui s'est déroulée à Marrakech au Maroc, les 111 pays qui représentent plus de 77 % des émissions des GES ont confirmé l'accord de Paris et se sont mis d'accord sur l'accélération de la mise en œuvre de cet accord.

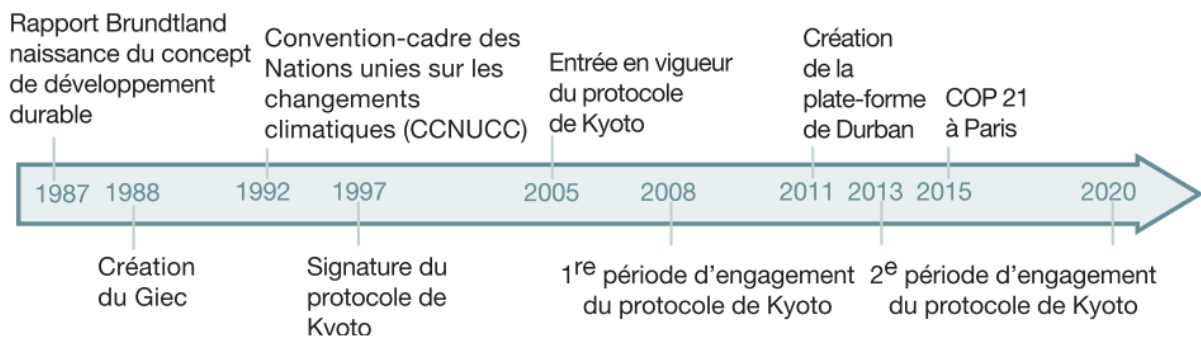


Figure I-2 : Traités internationaux visant à éviter les impacts dangereux pour le climat

Dans cette même optique, la France s'est fixée des objectifs [7] :

- En 2005, la France s'est engagée dans le cadre des recommandations du GIEC, qui ont pour but la limitation de la hausse de la température mondiale moyenne à 2°C, à réduire ses émissions de GES à un quart entre 1990 et 2050.
- En 2015, la France s'est engagée à l'abaissement de ses émissions en GES de 40% en 2030 par rapport à l'année 1990.

Actuellement, la France représente un peu plus de 1% des émissions mondiales de GES, mais elle a réussi à réduire ses émissions de plus de 10% par rapport à l'année 1990, dépassant ainsi son objectif dans le cadre du protocole de Kyoto [7].

II. CO₂, principal gaz à effet de serre

En 2014, le dioxyde de carbone représente à lui seul plus de trois quarts des émissions des GES (figure I-3) ce qui explique l'intérêt particulier qui lui est porté, malgré le fait qu'il possède un faible PRG.

En 2014, le continent le plus émetteur de CO₂ est l'Asie avec 54 % des émissions mondiales. La Chine, à elle seule, représente 30 % de ces émissions et est considérée comme le premier pays émetteur de CO₂ suivi par les Etats Unis (15%). L'Europe représente quant à elle 17% de ces émissions avec une contribution relativement faible de la France (5% des émissions européennes et 0,9% des émissions mondiales en CO₂).

Les émissions de CO₂ de l'Union Européenne Hors UTCF (L'Utilisation des Terres, leur Changement et la Forêt) en 2014 sont de 3467,9 Mt CO₂éq, soit 81% des émissions de GES. Les émissions de CO₂ en France sont de 336,3 Mt CO₂éq, soit 73% de ses émissions totales en GES, dont la grande majorité est liée à l'énergie.

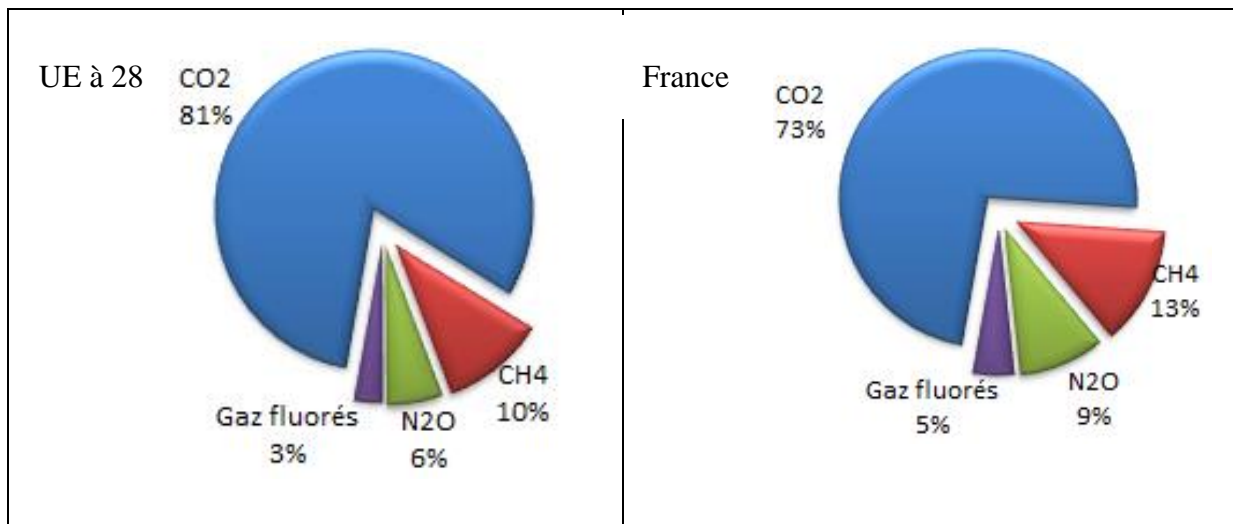


Figure I-3 : Emissions des GES hors UTCTF de l'Union Européenne à 28 et de la France métropolitaine en 2014 [1]

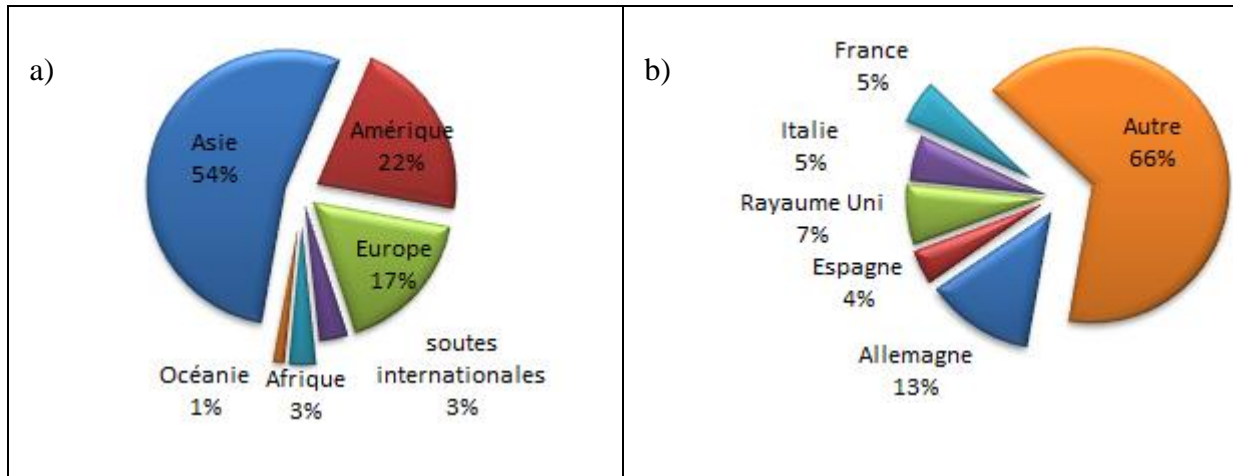


Figure I-4: Répartition géographique des émissions de CO₂ dans le monde (a) et en Europe (b) pour l'année 2014 (Hors UTCTF) [1].

Depuis 1990, une progression assez importante des émissions mondiales de CO₂ a été observée avec une augmentation de 58 % jusqu'à l'année 2014. Les principaux contributeurs de cette augmentation sont la Chine, l'Inde et les Etats Unis. Dans cette même période, les émissions de l'Union Européenne ont diminué de 21 % et celle de la France de 16 % [1].

II.1. Principales sources d'émissions de CO₂ en France

L'ensemble des secteurs d'activités en France contribue aux émissions de CO₂ avec des proportions différentes qui varient au cours des années (Figure I-5).

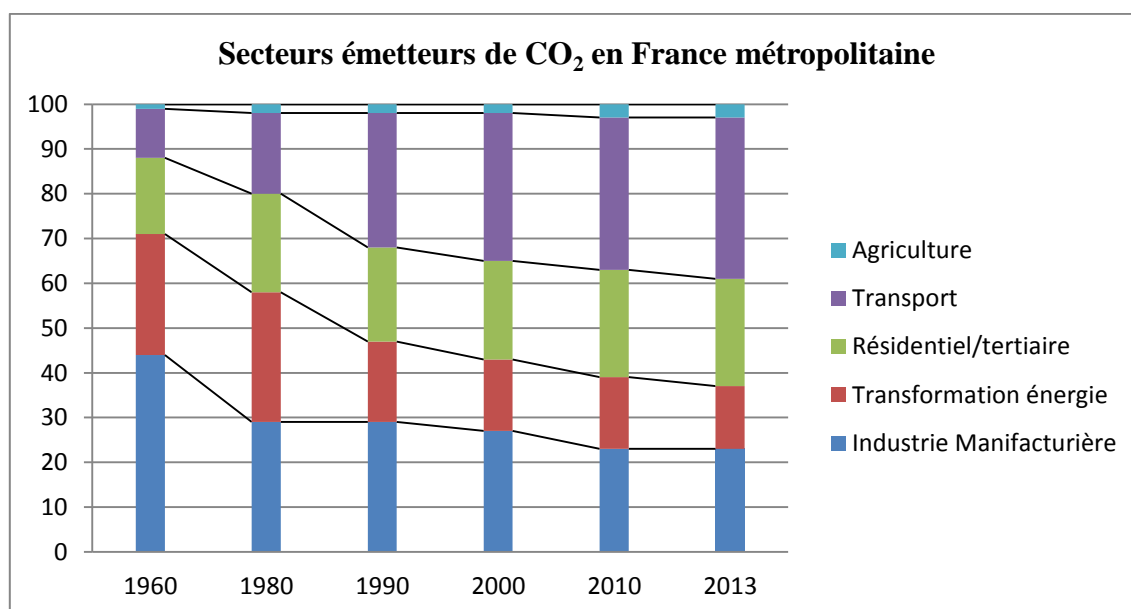


Figure I-5: Emissions de CO₂ de la France métropolitaine par secteur depuis 1990 [6]

De 1960 à 1990, le premier secteur émetteur de CO₂ était l'industrie manufacturière (entre 44% (1960) et 29% (1980 et 1990)). Au cours du temps, les émissions de ce secteur en CO₂ ont baissé pour atteindre 23% en 2013. Cette baisse est due à plusieurs facteurs [6]:

- L'économie d'énergie suite au choc pétrolier de 1973 : baisse de la consommation de pétrole au bénéfice du gaz naturel et l'électricité,
- La diminution de la production dans les sous-secteurs de la sidérurgie et des minéraux dans les années 2008 et 2009.

Cette tendance a été observée aussi pour le secteur « Transformation d'énergie » avec une baisse d'environ 50%.

Les émissions de CO₂ dues au secteur du transport ont connu une forte augmentation au cours des années et se positionnent en 2013 comme le premier secteur émetteur de ce gaz. Cette augmentation pourrait être expliquée principalement par la hausse du trafic routier [6].

Le secteur résidentiel tertiaire et le secteur de l'agriculture ont également connu une hausse au niveau de leurs émissions en CO₂ entre la période 1990 et 2013.

Lors de ce travail de thèse, nous avons choisi de traiter le CO₂ provenant des sources fixes, malgré le fait qu'il ne soit pas le 1^{er} secteur émetteur du CO₂. En effet, le traitement des pollutions provenant de sources mobiles (transport...) est difficile à cerner.

II.1.1. Solutions pour réduire les émissions du CO₂

Même si les humains cessent de rejeter du CO₂ dans l'atmosphère, la température moyenne de la planète continuera à augmenter pour le reste du siècle à cause de l'excès de ce gaz déjà cumulé dans l'atmosphère mais aussi de la durée de vie du CO₂ qui est estimée entre 100 et 300 ans [8]. Il est donc nécessaire de trouver, le plus rapidement possible, des solutions pour réduire ces émissions.

Dans l'optique de limiter les émissions de CO₂, ce dernier peut être considéré comme un gaz d'intérêt industriel ou alors comme une nouvelle source de carbone pour élaborer des composés présentant un intérêt commercial. Pour cela, différentes voies de valorisation ont été proposées dans la littérature et qui peuvent être classées en trois grandes catégories : sans transformation, avec transformation chimique et avec transformation biologique.

- L'utilisation directe sans transformation du CO₂, est l'une des voies les plus utilisées en industrie sous forme de fluide réfrigérant, de neutralisant chimique, de gazéifiant de boissons... mais aussi dans la filière pétrolière pour la récupération du pétrole. L'utilisation du CO₂ dans ces secteurs date de plusieurs années mais reste limitée quantitativement à cause de la faible utilisation mondiale [9].
- La valorisation biologique : culture de microalgues en bassins ouverts pour la production de biocarburants, biocatalyse.....
- L'utilisation du CO₂ comme réactif chimique est réalisable selon différentes techniques, permettant dans certains cas la synthèse de molécules à valeur énergétique, citons à titre d'exemple : l'hydrogénation

(méthanol, éthanol, hydrocarbures...), la méthanation, le reformage (à sec et vaporeformage)... [10,11]

II.2. Techniques de capture du CO₂

Le captage du CO₂ consiste à séparer ce dernier des autres produits de combustion (l'azote pour des combustions utilisant l'air comme carburant, l'oxygène qui n'a pas été consommé, l'eau, ainsi que les polluants). Actuellement, il existe trois systèmes de capture de CO₂ : la précombustion, la postcombustion et l'oxycombustion, qui sont en cours de développement. Le choix d'une technique repose essentiellement sur le type d'installation industrielle (existante ou nouvelle) ainsi que la nature du combustible et la composition des fumées à traiter [12].

II.2.1. Précombustion

La technique dite de « précombustion » consiste à extraire le CO₂ à la source avant toute combustion. Cette technique comporte trois étapes principales [13]:

- La gazéification du combustible à l'oxygène et/ou à la vapeur d'eau afin de produire un gaz de synthèse contenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (CO) ; soit par vaporeformage de gaz naturel en présence d'eau ; soit par oxydation partielle en présence d'oxygène.
- La réalisation de la réaction de Water Gaz Shift : le CO présent dans le flux réagit avec l'eau, en réacteur catalytique pour former du CO₂ et de l'hydrogène (H₂)
- La séparation du CO₂ et de l'H₂. Ce dernier peut être utilisé pour la production de l'électricité...etc [14]

Les procédés de précombustions génèrent un gaz combustible contenant une concentration de CO₂ allant de 25 à 40 % [15].

L'avantage majeur de ce procédé est la production d'hydrogène à grande échelle [16]. De plus, il produit un gaz plus concentré et sous forte pression, ce qui facilite la séparation [13]. L'inconvénient de ce processus est sa complexité et son coût.

II.2.2. Postcombustion

La postcombustion, comme son nom l'indique, consiste à capturer le CO₂ après combustion par absorption à l'aide de solvants à base d'amines (MEA : monoéthanolamine) suivie d'une régénération par chauffage.

Cette technique consiste à envoyer le mélange gazeux dans une colonne contenant une solution d'amine, qui, en interagissant avec le mélange gazeux, fixera le CO₂. Cette solution sera récupérée par la suite en bas de la colonne tandis que les autres gaz (O₂, N₂...) sortent en haut de la colonne. Afin de libérer le CO₂ de la solution d'amine, cette dernière doit être réchauffée et le CO₂ récupéré à la fin sera purifié par condensation afin d'éliminer l'eau et les traces d'amines résiduelles [14].

La composition typique d'un gaz de postcombustion est : 15–20 mol% CO₂, 5–9 mol% O₂, et le reste c'est du N₂ [17].

Le procédé de captage en postcombustion présente l'avantage de pouvoir être mis en place dans des installations déjà existantes sans apporter trop de modifications, ce qui fait de lui le mode de captage le plus industrialisé [12]. Cette technologie est particulièrement adaptée aux grands émetteurs de CO₂ tels que les centrales électriques.

L'inconvénient de ce procédé, à part le coût lié à l'installation, est que la postcombustion reste un grand consommateur d'énergie.

II.2.3. Oxycombustion

L'oxycombustion est un procédé de combustion utilisant l'oxygène « pur » (pureté généralement supérieure à 95%) comme comburant au lieu de l'air. Cependant, l'utilisation

d'O₂ pur engendre une augmentation de la température de la flamme ($T_{\text{flamme}} > 2800 \text{ K}$), ce qui engendre des problèmes de résistance des matériaux et favorise une production de NO_x à partir de la moindre trace d'azote dans le four [16]. Afin de réduire et de contrôler la température de cette flamme, une partie de l'effluent gazeux (CO₂/H₂O) est donc recyclé dans le procédé. Le CO₂ réinjecté remplacera l'azote de l'air, on obtient donc un air de synthèse (O₂-CO₂) qui abaisse la température de combustion [18]. Un effluent gazeux riche en CO₂ est obtenu (entre 80 et 98% selon la composition du combustible), ainsi que de la vapeur d'eau et de faibles quantités d'autres gaz tels que les NO_x, le CO et les SO_x selon la nature et la composition du combustible et du comburant [19].

Les installations d'oxycombustion comprennent :

- Une unité de séparation d'air : Ce système sépare l'oxygène de l'air et fournit de l'oxygène pur pour la combustion.

Il existe plusieurs techniques pour séparer l'oxygène de l'air :

- l'extraction de l'oxygène par distillation cryogénique ;
- la séparation de l'azote et de l'oxygène à travers des membranes céramiques ;
- l'adsorption physique de l'azote de l'air sur des lits solides (PSA).

Actuellement, le système le plus utilisé est la voie cryogénique. Cependant, cette technologie est très énergivore (200 à 240 kWh/tO₂ pour un flux d'O₂ pur à 95% vol). Mais compte tenu de la quantité importante d'oxygène nécessaire en oxycombustion, cette technologie reste la plus adaptée fournissant ainsi jusqu'à 3500 tonnes d'oxygène par jour [20]. Le système est composé de :

- une chambre de combustion,
- une ligne de recyclage des fumées,
- un système de séparation de CO₂ avant compression/séquestration.

Ce procédé présente de multiples avantages par rapport aux techniques de captures citées précédemment. Il limite la formation de NO_x thermiques en raison de l'absence de l'azote dans le gaz de combustion. La quantité de NO_x libérée diminue également parce que ces derniers se décomposent lorsqu'ils entrent en contact avec les hydrocarbures générés par

la flamme [21]. Elle est aussi la seule technique qui fournit un flux aussi riche en CO₂. Son inconvénient principal reste la séparation de l'oxygène de l'air.

Cette technologie est actuellement utilisée dans l'industrie métallurgique [18], l'industrie du verre [22], l'industrie sidérurgique [18] et les cimenteries.

La plupart des études sur la technologie d'oxycombustion concerne le charbon [18]. Le tableau I-3 présente une composition du flux gazeux d'une oxycombustion du charbon après condensation de l'eau.

Tableau I-3 : Composition typique de gaz issus de l'oxycombustion du charbon après condensation de l'eau [19]

Composé	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	Ar	CO	NO	NO ₂	SO ₂
Fraction molaire	0,86	0,015	0,057	0,015	0,047	4 .E-4	3. E-4	8. E-5	0,002

Les gaz issus de l'oxycombustion sont principalement le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Les autres composés sont l'excès d'oxygène, quelques gaz inertes (Ar, N₂) et quelques impuretés (CO, NO_x, SO_x ...etc) selon la nature du combustible.

Afin de pouvoir valoriser ou réutiliser ce dioxyde de carbone, ce dernier doit être le plus pur possible, d'où la nécessité de traiter ces impuretés issues de l'oxycombustion.

III. Comment purifier catalytiquement le CO₂ ?

III.1. Propriété et intérêt d'un catalyseur pour la purification du CO₂

Pour cette purification du CO₂, le rôle du catalyseur est très important. Ce dernier va permettre d'augmenter la vitesse et/ou la sélectivité de la réaction chimique vers le produit recherché sans apparaître dans les produits finaux. Il influe uniquement sur la cinétique et non pas la thermodynamique de la réaction.

Dans les procédés industriels, l'emploi d'un catalyseur a toute son importance. Il va permettre une hausse de la vitesse de la réaction et évite à l'entreprise des coûts énergétiques trop élevés dus à l'augmentation de la température du milieu qui présente finalement le même effet cinétique qu'un catalyseur.

La catalyse a connu aussi un grand intérêt pour le traitement de la pollution atmosphérique dû principalement, aux émissions des gaz industriels et aux pots d'échappement automobiles des polluants de type CO, NO, hydrocarbures non brûlés.

Dans le cas présent, on cherche à traiter catalytiquement les polluants suivants : le monoxyde de carbone et l'oxyde d'azote. Les principales propriétés recherchées pour le catalyseur sont les suivantes :

- Une réduction de NO par le CO ;
- Une réduction du NO dans un milieu oxydant ;
- Une oxydation totale du CO ;
- Une stabilité à long terme ;
- Une bonne résistance en présence d'eau ;
- Une bonne efficacité en présence d'un flux riche en CO₂.

Bien que les conditions opératoires soient différentes dans la littérature et que les catalyseurs soient très divers, on peut mettre en évidence l'influence de quelques facteurs sur les performances catalytiques des catalyseurs pour la réduction du NO tels que la nature du réducteur, la nature du support, la nature de la phase active, la taille des particules métalliques ou encore les conditions expérimentales de la réaction.

III.2. Influence de la nature du réducteur

L'activité catalytique des matériaux pour la réduction de NO, peut varier selon le réducteur employé. Kobylinski et Taylor ont étudié l'activité de plusieurs métaux nobles (Pd, Pt, Rh et Ru) déposés sur alumine dans les réactions NO-H₂, NO-CO et NO-CO-H₂. Il ressort de leurs travaux que, quand l'hydrogène est utilisé comme agent réducteur seul, l'activité catalytique décroît dans l'ordre suivant : Pd > Pt > Rh > Ru. Ces auteurs rapportent un ordre

inverse pour la réaction NO-CO ainsi que pour la réaction CO-NO-H₂. Ils expliquent cette inversion de tendance par un effet inhibiteur du CO sur la vitesse de transformation du NO désormais bien connu sur le Pt et le Pd [23].

Malfroy a classé, sur un catalyseur de platine le pouvoir réducteur croissant estimé à partir des températures de demi-conversion de NO sur plusieurs réducteurs. La séquence obtenue est la suivante: H₂ (85°C) > NH₃ (230°C) > CO (410°C) > C₃H₅ (450°C) [24].

Abdulhamid et al. ont aussi mené une étude comparative sur l'effet de l'agent réducteur pour la réduction des NO_x sur différents métaux précieux (Pt, Pd et Rh). Ils ont prouvé que, en fonction de la nature de la phase active, le pouvoir de réduction de l'agent réducteur change : pour le Pd et le Rh, le monoxyde de carbone réduit mieux que l'hydrogène. L'inverse a été observé pour le Pt. Quant au propène, il s'est retrouvé à la fin du classement sur les différents catalyseurs [25].

Pérez-Hernández et al. suggèrent que, l'utilisation de CO au lieu de CH₄ comme agent réducteur produit, dans la conversion de NO, un déplacement de 50 °C à des températures plus élevées sur des catalyseurs de Pt/ZrO₂-CeO₂. [26]

La sélectivité de la réduction de NO est également dépendante de la nature du réducteur. Liu et Anderson ont prouvé que l'hydrogène est plus sélectif pour le N₂ suivi par le CO et enfin le propène [27]. L'utilisation de CH₄ comme agent réducteur a montré une bonne sélectivité vers le N₂ par rapport au CO sur des catalyseurs de Pt [26]. D'autres auteurs ont montré que, la formation de N₂O ou NH₃ lors de la décomposition du NO est liée au type de l'agent réducteur ; le réducteur CO favorise plus la formation de N₂O que l'hydrogène ou le propène sur des catalyseurs à base de Pt et de Pd [25].

Il apparaît donc que le CO, choisi comme réducteur dans cette étude, risque de causer quelques problèmes. Le CO apparaît comme un mauvais réducteur comparé à de l'ammoniac, couramment utilisé dans l'industrie pour effectuer la réduction des NO_x. En effet, celui-ci aurait tendance, en fonction des conditions réactionnelles, à nécessiter des températures plus élevées pour être efficient, ainsi qu'à favoriser la formation de sous-produits non désirés tels que le N₂O.

III.3. Catalyseurs utilisés pour la réaction NO-CO

La réduction catalytique du NO par le CO présente un grand intérêt pour la limitation de la pollution de l'environnement. Or, le monoxyde d'azote et le monoxyde de carbone sont deux gaz présents dans les fumées issues de l'oxycombustion. La présence de CO pourrait donc permettre d'éviter l'ajout d'un réducteur dans le milieu réactionnel.

Pour la réaction NO-CO, deux types de catalyseurs sont utilisés : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés. Les oxydes massiques sont généralement des métaux de transition, alors que les catalyseurs supportés peuvent être à base de métaux nobles ou de métaux de transition.

Les paragraphes suivants vont décrire les différents catalyseurs utilisés pour cette réaction qui vont être distingués en deux parties : métaux nobles et métaux de transition, ainsi que les paramètres qui peuvent influencer l'activité catalytique (présence d'oxygène, résistance à l'eau, rapport NO/CO, température...).

III.3.1. Métaux nobles

La réaction NO-CO a fait l'objet de nombreuses études, notamment sur des catalyseurs à base de métaux nobles pour la dépollution automobile. Un résumé de ces études est présenté dans le tableau I-4. Dans tous les cas, le catalyseur utilisé, les paramètres opératoires ainsi que le résultat obtenu pour la réduction du NO y sont reportés.

Tableau I-4 : Catalyseurs à base de métaux nobles et conditions opératoires pour la réaction NO-CO

Phase métallique	Support	Conditions Composition gazeuse, VVH	Réduction du NO	Référence
0,5% Pt 0,5% Pd 0,5% Rh 0,5% Ru	Al ₂ O ₃	0,5% NO, 2% CO 24 000 h ⁻¹	T50 : Ru (205°C) > Rh (296°C) > Pd (431°C) > Pt (471°C)	[23]
1 wt.% Pt	ZrO ₂ CeO ₂	2500 ppm NO, 2500 ppm CO	ZrO ₂ : 100 % à 500 °C CeO ₂ : 100% à 400 °C	[26]
1 wt.% Pt	50 wt.% ZrO ₂ - 50 wt.% CeO ₂	2500 ppm NO, 2500 ppm CO	100 % à 400 °C	[26]
1 wt.% Pt	30 wt.% ZrO ₂ - 70 wt.% CeO ₂	2500 ppm NO, 2500 ppm CO	100% à 400 °C	[26]
1,75% Pd	γ - Al ₂ O ₃	NO/CO/He (3/9/28 cm ³ /min)	89% à 350 °C	[28]
2 at.% Pd	Al ₂ O ₃ CeO ₂	5000 ppm NO, 5000 ppm CO	Al ₂ O ₃ : 100 % à 285 °C CeO ₂ : 100% à 280 °C	[29]
2 at.% Pd	Ce _{0,75} Sn _{0,25} O ₂	5000 ppm NO, 5000 ppm CO	100% à 145°C S _{N2} : 100% à T<300 °C	[29]
5 wt.% Pd 5 wt.% Ag-Pd	Al ₂ O ₃	17,5 % NO, 17,5 % CO	Pd : 22% à 300 °C Ag-Pd : 30% à 300 °C	[30]
0,24 wt.% Pd	La _{0,2} Sr _{1,8} MnO ₄	0,542% NO, 0,516% CO ; 37 500 h ⁻¹	100% à 350 °C S _{N2} : 80 % à 350 °C	[31]
5,9 wt.% PdO 5,7wt.% Rh ₂ O ₃	MnO ₂	5 % NO, 5 % CO	PdO > Rh ₂ O ₃ Sélectivité totale vers N ₂ : PdO (250°C) ; Rh ₂ O ₃ (300°C)	[32]
1 wt.% Pt	Al ₂ O ₃ ; Cr ₃ C ₂ ; Si ₃ N ₄	-----	S _{N2} : Pt/Cr ₃ C ₂ > Pt/Si ₃ N ₄ > Pt/Al ₂ O ₃	[33]
1% Pd	(20% Ce _x Zr _{1-x} O ₂ + 80% Al ₂ O ₃)	1 % CO, 0,09 % NO 43 000 h ⁻¹	sélectivité totale en N ₂ à 500 °C	[34]
1 wt.% Pt	CeO ₂ ; ZrO ₂ ; CeZrO	0,5 % NO, 0,5 % CO 40 000 h ⁻¹	Réduction du NO: Pt/CeZrO > Pt/CeO ₂ >> Pt/ZrO ₂	[35]

Ce tableau illustre bien la grande diversité des catalyseurs utilisés. Différents métaux sont employés, le support étant lui aussi de nature très diverse. De plus, les conditions opératoires sont également assez différentes d'une étude à l'autre. On peut remarquer que

l'ensemble de ces paramètres conditionne les résultats de la réaction NO-CO avec les catalyseurs à base de métaux nobles. Ainsi, les performances de ces matériaux catalytiques dépendent de nombreux facteurs que nous allons détailler, tels que la nature du métal et du support, la taille des particules métalliques, ou encore les conditions de la réaction (détaillées ultérieurement).

III.3.1.1. Nature et rôle du support

Les caractéristiques texturales et structurales du support sont des paramètres très importants dans la détermination de l'activité d'un catalyseur. Ainsi, le support doit avoir une bonne surface spécifique afin d'assurer une meilleure dispersion de la phase active, une bonne résistance thermique ainsi qu'une bonne interaction avec le métal.

Les supports principalement utilisés pour la réaction NO-CO sont des oxydes classiques tels que l'alumine [23,28] qui est aussi le support utilisé pour la dépollution automobile grâce à ses propriétés de stabilisation des espèces à l'état actif et leurs dispersions de manière adéquate grâce à son centre acide de Lewis [36,37]. Le dioxyde de cérium a été également, largement utilisé pour la dépollution automobile. Ce support augmente la dispersion de la phase active et présente une bonne stabilité thermique [26,35]. Il est également connu par sa capacité de libérer et stocker l'oxygène à la surface du matériau grâce à son couple redox Ce^{4+}/Ce^{3+} , mais aussi de contrôler l'oxydation du CO et la réduction du NO [38]. Récemment, les oxydes à base de cérium sont considérés comme les catalyseurs les plus promoteurs pour la réduction des NOx [39].

Le dioxyde de titane est un support très utilisé dans les catalyseurs commerciaux pour la réduction catalytique sélective des NOx par l'ammoniac [40,41]. D'après Cha et al. [42] la phase anatase du TiO_2 serait la plus active pour la réduction des NOx.

Des études comparatives ont indiqué que la nature du support peut avoir un effet significatif sur la sélectivité. Granger et al. [33] ont étudié l'influence du support lors de la réduction du NO par le CO sur des catalyseurs à base de platine. La comparaison des supports vis-à-vis de la sélectivité en N_2 montre l'ordre d'efficacité suivante : $Pt/Cr_3C_2 > Pt/Si_3N_4 > Pt/Al_2O_3$. Sur des catalyseurs à base de PdO, Fal Desai et al. [32] ont reporté une sélectivité

totale de N_2 à 250 °C sur le support MnO_2 , alors que Martínez-Arias et al [43] ont reporté une sélectivité totale vers 350°C pour la même phase active PdO supportée sur Al_2O_3 .

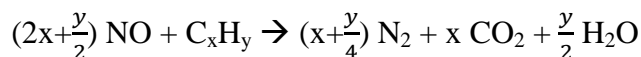
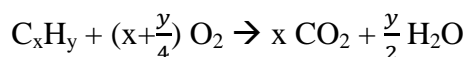
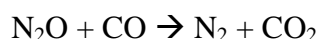
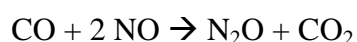
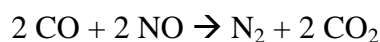
D'autres auteurs ont choisi d'utiliser des supports d'oxydes mixtes afin de rassembler leurs propriétés. Une étude menée par Zhu et al. [35] sur des catalyseurs à base de Pt montre une meilleure activité catalytique de l'oxyde mixte CeZrO par rapport aux oxydes simples CeO_2 et ZrO_2 . Cependant, ces auteurs ont remarqué une chute de l'activité catalytique lors de l'ajout de WO_3 sur ce catalyseur. Regalbuto et Wolf [44] ont reporté, lors d'une étude en IR in-situ, un résultat différent avec un effet bénéfique de l'ajout du WO_3 sur le catalyseur Pt/ SiO_2 . Cet effet se résume en la suppression de l'inhibition du CO des espèces NO adsorbées en diminuant la capacité d'adsorption du Pt. En effet, lors de la réaction NO-CO sur Pt/ SiO_2 , le CO s'adsorbe sur le Pt (CO-Pt) et la surface devient couverte par le CO [44].

Baidya et al. [29] suggèrent que la propriété redox du support présente un intérêt non négligeable pour la réaction NO-CO (Pd/ CeO_2 >Pd/ Al_2O_3). Ces mêmes auteurs ont montré également que l'augmentation de cette propriété redox, par ajout de Sn à la CeO_2 , favorise la conversion du NO par le CO à plus basse température (145 °C sur Pd/ $Ce_{0,75}Sn_{0,25}O_2$ contre 280 °C sur Pd/ CeO_2) avec une sélectivité totale en N_2 à des températures inférieures à 300 °C. Cependant, l'oxyde de Cérium a montré une sélectivité plus importante vers le N_2O que l'oxyde d'aluminium [29]. Dans le même cadre, Pérez et al. [26] ont suggéré que la présence des sites acido-basiques sur les catalyseurs est importante pour la réaction NO + CO.

Il s'avère donc que le support joue un rôle important dans la réaction visée. En effet, outre les oxydes classiques connus et reconnus pour être utilisés dans plusieurs procédés catalytiques, nous pouvons constater que la réaction NO-CO est dépendante de l'influence du support que ce soit pour ces propriétés d'adsorption/dispersion de la phase active ou pour son rôle direct dans le processus réactionnel. Ainsi deux supports ressortent clairement pour ces propriétés : le TiO_2 connu par sa forte interaction métal-support (strong metal-support interaction, SMSI), et la CeO_2 plus connue pour ses propriétés redox et sa mobilité de l'oxygène.

III.3.1.2. Nature et rôle de la phase active

Le choix du métal est primordial pour mener à bien les différentes réactions mises en jeu. Les métaux nobles, et précisément le Rh, le Pd et le Pt, ont été largement utilisés dans la dépollution automobile pour la réduction des NO_x assurée par le Rh et l'oxydation du CO et des hydrocarbures assurés par le Pt et le Pd, selon les réactions suivantes [38,45] :



Parmi les différents métaux nobles, le Rh a reçu plus d'attention pour la réduction des NO_x que le Pt et le Pd, dû au fait que le NO se dissocie plus facilement sur le Rh que sur d'autres métaux nobles [33].

Malgré tout, les catalyseurs à base de Pt ont fait l'objet de nombreuses études [26,33,35]. Cependant l'inconvénient majeur de ces catalyseurs contenant du platine est l'inhibition de la réduction du NO par le CO et la formation majoritaire de N₂O [33,46].

Actuellement, une attention considérable est de plus en plus accordée au palladium pour des raisons économiques : son coût moins élevé et sa disponibilité par rapport au rhodium et au platine ; ainsi que son activité remarquable pour les réactions d'oxydation [38,43]. Cependant, il reste limité vis-à-vis de la réaction de réduction des NO_x [47]. Néanmoins, certains articles montrent que l'ajout d'un promoteur tel que le cérium à des catalyseurs à base de Pd, améliore la conversion du NO à haute température (~ 450°C) [47].

Certains auteurs ont choisi de comparer les performances catalytiques de ces trois métaux dans les mêmes conditions ; Abdulhamid et al ont reporté l'ordre suivant pour la réduction des NO_x par le CO: Pd > Rh > Pt [25]. La même tendance a été observée par Fal Desai et al. [32] sur les catalyseurs PdO et Rh₂O₃ supportés sur MnO₂. Malfoy [24] a

confirmé de son côté le résultat obtenu par Abdulhamid et al. sur des catalyseurs de Pt et de Rh. Ce dernier s'avère être plus performant que le Pt pour la réduction du NO. Malfoy a expliqué cette différence d'activité par la force d'adsorption des différents réactifs suivant le catalyseur utilisé. Pour des catalyseurs à base de platine, le CO s'adsorbe plus fortement que le NO, alors que le NO s'adsorbe plus fortement que le CO sur le rhodium [24]. Kobylnski et Taylor [23] ont reporté une tendance un peu différente par rapport à Abdulhamid, à savoir que le Rh est plus efficace que le Pd.

La sélectivité semble également fort dépendante de la nature de la phase active. Sur des catalyseurs à base de Pd (PdO/ γ -Al₂O₃), Martínez-Arias et al [43] ont montré que ce dernier est plus sélectif vers le N₂O à basse température (maximum à 150 °C) et que cette sélectivité diminue progressivement avec la température jusqu'à une sélectivité presque totale en N₂ à plus haute température (~ 350°C).

Les métaux nobles présentent donc un grand intérêt pour cette réaction, cependant ils présentent quelques différences. Le Pt peut donner de bons résultats, cependant il peut être rapidement désactivé par la présence de CO et va favoriser la formation de N₂O. Le Rh est incontestablement le meilleur pour la réduction des NO_x car il permet une meilleure dissociation de ceux-ci, facilitant ainsi leur réduction. Le Pd semble être prometteur mais a des températures élevées pour éviter la formation de N₂O. Par contre, il se désactive également en présence de CO.

III.3.1.3. Effet de la taille des particules métalliques

Comme l'activité du catalyseur dépend principalement du nombre de sites métalliques accessibles, il est ainsi nécessaire d'avoir une grande dispersion du métal à la surface du support. Cependant, la taille des particules doit être optimale : sur le platine, par exemple, une dispersion trop élevée donne des particules de platine qui s'oxydent plus facilement et qui perdent par conséquent de leur activité [48].

Des études de la réaction NO-CO sur des catalyseurs à base de Pd réalisées par Martínez-Arias [43] ont montré que la dissociation du NO est plus favorisée sur des grosses

tailles de particules de Pd. Cependant, les catalyseurs qu'ils ont comparés ne possèdent pas la même teneur en Pd.

Il semblerait que la taille des particules joue un rôle sur le mécanisme réactionnel. Pour le Pt, de petites tailles de particules seraient néfastes pour la réaction suite à leur oxydation rapide et seraient certainement beaucoup plus affectées par la présence de CO entraînant ainsi une baisse d'activité. Pour le Pd, les grosses particules faciliteraient la dissociation du NO et donc amélioreraient le rendement de la réaction.

III.3.2. Métaux de transition

Malgré les performances des métaux nobles pour la réaction NO-CO, leur substitution avec des métaux moins onéreux tels que les métaux de transition pourrait avoir une grande importance, puisque cela réduirait considérablement le coût des matériaux catalytiques. Cependant, les catalyseurs à base de métaux de transition sont généralement moins actifs que les métaux précieux.

On peut distinguer deux types de catalyseurs à base de métaux de transition : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés. Le tableau I-5 résume quelques catalyseurs à base de métaux de transition utilisés dans la réaction NO-CO.

Tableau I-5 : Catalyseurs à base de métaux de transition et conditions opératoires pour la réaction NO-CO

Phase métallique	Support	Conditions Composition gazeuse, VVH	Réduction du NO	Référence
NiWO ₄	-----	NO:CO = 1:5 11 460 h ⁻¹	100% à 500 °C S _{N2} : 78% à 500 °C	[49]
NiO	-----	NO:CO = 1:5 11 460 h ⁻¹	100% à 575 °C S _{N2} : 30% à 500 °C	[49]
WO ₃	-----	NO:CO = 1:5 11 460 h ⁻¹	15% à 400°C S _{N2} : 12 % à 500°C	[49]
NiO	Al ₂ O ₃ CeO ₂ TiO ₂	2500 ppm NO, 2500 ppm CO; 120 000 h ⁻¹	Al ₂ O ₃ : 98% à 550 °C CeO ₂ : 85% à 250 °C TiO ₂ : 100% à 600 °C	[50]
Co	Al ₂ O ₃	5% NO, 5% CO 4500 ml/g-cat/h	100% à 300 °C S _{N2} : 100% à 450°C	[51]
CoMo	Al ₂ O ₃	5% NO, 5% CO 4500 ml/g-cat/h	100% à 350 °C S _{N2} : 100% à 400°C	[51]
Mo	Al ₂ O ₃	5% NO, 5% CO 4500 ml/g-cat/h	100% à 400 °C S _{N2} : 100% à 450°C	[51]
FeMo	Al ₂ O ₃	5% NO, 5% CO 4500 ml/g-cat/h	100% à 350 °C sélectivité en N ₂ : 100% à partir de 350°C	[51]
LaCoO ₃ CuO.Co ₂ O ₃ La _{0,85} Sr _{0,15} CoO ₃ Cu _{0,5} WO ₃ Ce _{0,5} WO ₃ Na _{0,2} WO ₃ CoO ₃	-----	520 ppm NO, 5200 ppm CO	NO reduction à 375°C : Cu _{0,5} WO ₃ > Ce _{0,5} WO ₃ > LaCoO ₃ > CoO ₃ > CuO.Co ₂ O ₃ > La _{0,85} Sr _{0,15} CoO ₃ > Na _{0,2} WO ₃	[52]
CuO	CeO ₂	5% NO, 10% CO 12 000 h ⁻¹	90% à 200 °C S _{N2} : 50% à 200°C	[53]
Cu-Al hydrotalcite	-----	1% NO, 1% CO 35 000 h ⁻¹	100% à 380 °C S _{N2} : 100% à 400°C	[54]
Fe _{0,8} Ce _{0,2}	ASC (activated semi-coke)	1000 ppm NO, 2000 ppm CO; 6 000 h ⁻¹	100% à 200 °C sélectivité en N ₂ : 100% à partir de 200°C	[55]
NiO-CeO ₂	-----	2,5% NO, 5% CO 9 000 mL g ⁻¹ h ⁻¹	100 % à 175 °C sélectivité en N ₂ : 95% à partir de 275°C	[56]

Ce tableau illustre bien la grande diversité des catalyseurs utilisés. Différents métaux sont employés, à l'état massique ou supporté, le support étant lui aussi de nature très diverse.

De plus, les conditions opératoires sont également assez différentes d'une étude à l'autre. Nous pouvons constater que l'ensemble de ces paramètres conditionne les résultats de la réaction NO-CO avec des catalyseurs à base de métaux nobles. Ainsi, les performances de ces matériaux catalytiques dépendent de nombreux facteurs que nous allons détailler, tels que la nature du métal et du support, ou encore les conditions de la réaction (détaillées ultérieurement).

III.3.2.1. Catalyseurs massiques

Il existe de nombreuses études dans la littérature montrant que la réduction du NO par le CO peut être réalisée par des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition, tels que le NiO, CuO ...etc.

Kummer [46] a reporté lors de son étude sur la dépollution automobile que, les catalyseurs à base d'oxyde de métaux, particulièrement CuO et Co₃O₄, présentent des activités similaires à celles des catalyseurs de métaux nobles pour l'oxydation du CO.

Ces catalyseurs massiques peuvent aussi être sous forme d'oxydes mixtes qui permettent d'associer deux ou plusieurs oxydes de métaux de transition et profiter ainsi d'un effet synergétique entre ces oxydes. Oliveira Corrêa et al. [54] ont montré une activité plus importante de l'oxyde mixte à base de CuAl par rapport à l'oxyde simple CuO pour la réduction du NO par le CO. Tang et al. [56] ont également reporté une bonne activité de l'oxyde mixte NiO-CeO₂ par rapport à l'oxyde simple CeO₂.

Le choix de la méthode de préparation de ces oxydes mixtes semble aussi avoir une importance non négligeable pour la réduction du NO par le CO. L'oxyde mixte de Cu-Al préparé par la voie hydrotalcite (avec un rapport $(Al/(Al+Cu)) = 0,17$) a montré une grande activité par rapport à l'oxyde mixte (CuO+Al₂O₃) préparé par mélange mécanique présentant le même rapport $(Al/(Al+Cu))$ [54]. Tang et al. [56] ont montré sur des catalyseurs d'oxyde mixte NiO-CeO₂, que l'échantillon provenant de la préparation solution solide est plus performant que celui préparé par imprégnation par voie humide. En effet, la préparation solution solide a permis une bonne dispersion des espèces de Ni ainsi qu'une amélioration des interactions inter-faciales entre le Nickel et le cérium [56].

Il s'avère donc que les métaux de transitions peuvent également être efficaces pour la réaction NO-CO. Les catalyseurs à base de cobalt ou de cuivre semblent présenter des résultats intéressants. Cependant, il apparaît clairement que la méthode de préparation peut jouer un rôle important sur l'efficacité de ces matériaux. De plus, les oxydes mixtes peuvent apporter une amélioration de l'activité suite à l'effet de synergie.

III.3.2.2. Catalyseurs supportés

De nombreux systèmes catalytiques à base de Co, Mo, Fe, Ni, Cu..... ont été testés pour la réduction du NO par le CO.

Zhuang et al. [51] ont étudié différents métaux de transition (Co, Mo, CoMo et FeMo) supportés sur Al_2O_3 . Le classement de ces catalyseurs en fonction de T_{100} de la conversion de NO est le suivant : Co (300°C) > CoMo ~ FeMo (350°C) > Mo (400°C). Il ressort aussi de leurs travaux que sur l'ensemble des catalyseurs étudiés, le N_2O est le principal produit à basse température ($<300^\circ\text{C}$). A partir de 450°C , tous les catalyseurs sont totalement sélectifs en N_2 . Wang et al. [57] ont montré que l'ajout de Co sur des catalyseurs de Fe supporté sur ASC (activated semi-coke) améliore significativement l'activité catalytique pour la réduction totale de NO par le CO à 200°C et une sélectivité totale vers le N_2 à cette température. Les catalyseurs chargés avec un seul métal (Fe ou Co) ont présenté des activités faibles [57].

Les catalyseurs à base de Cu ont fait l'objet de nombreuses études pour la réaction NO-CO. Gu et al. [53] ont prouvé une bonne réduction de NO par le CO sur des catalyseurs CuO supporté sur CeO_2 (environ 90 % à 200°C) avec 50% de sélectivité vers N_2 et une bonne stabilité au cours du temps. Deng et al. [58] ont étudié l'effet du dopage du MnO_x sur l'oxyde de cérium comme support pour le CuO avec différents rapports molaires Ce/Mn 20: 1, 10: 1, 5: 1, 5: 2, 5: 3 et 5: 4. Ils ont constaté que le matériau Cu/CeMn 10 :1 présente la meilleure activité catalytique et la meilleure sélectivité vers N_2 [58].

Il s'avère aussi que la conversion NO-CO dépend de la nature du support ainsi que la méthode de préparation. Wang et al. [50] ont reporté sur des catalyseurs à base de Ni l'ordre d'activité suivant : $\text{NiO/CeO}_2 > \text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO/TiO}_2$. Cette meilleure performance du NiO/CeO_2 est due à la synergie inter-faciale entre le Ni et le cérium [50]. Ces auteurs ont

préparé par la suite ce meilleur catalyseur NiO/CeO₂ selon trois méthodes différentes : précipitation homogène (HP), précipitation (PC) et décomposition direct (DP). Ils ont constaté que le catalyseur préparé par précipitation homogène est plus performant que ceux préparés par les autres méthodes [50]. D'autres auteurs ont montré que pour la phase active CuO, le support CeO₂ est moins performant pour la conversion du NO et la sélectivité vers N₂ que le support CeO₂ dopé par MnOx avec un rapport molaire Ce/Mn=10/1 [58].

Comme pour les métaux nobles, la méthode de préparation des métaux de transition supportés influence l'activité catalytique du matériau. De plus, il semblerait que, comme pour le Pd, la réduction soit constituée de deux phases : une première à basse température favorisant la production du N₂O et une seconde à haute température avec une sélectivité totale vers le N₂. Ces matériaux sont donc à prendre en considération en fonction des aspects économiques et techniques disponibles sur un site industriel ciblé.

III.3.3. Influence de la composition gazeuse et des conditions expérimentales sur l'activité catalytique

Les conditions opératoires sont des paramètres décisifs pour l'orientation d'une réaction chimique.

Tableau I-6 : Catalyseurs et conditions opératoires pour la réaction NO-CO

Phase métallique	Support	Conditions Composition gazeuse, VVH	Réduction du NO	Référence
Ir	Al ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ In ₂ O ₃ WO ₃ ZNO ZSM-5	1000 ppm NO, 1% CO, 2% O ₂	WO ₃ > ZnO > In ₂ O ₃ > Ga ₂ O ₃ > ZSM-5 > Al ₂ O ₃	[59]
Ir	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Silicalite	1000 ppm NO, 7500 ppm CO, 1% O ₂ 40 000 h ⁻¹	Ir/silicalite > Ir/SiO ₂ > Ir/Al ₂ O ₃	[60]
Pt-BaO	Al ₂ O ₃	500 ppm NO, (150- 2500) ppm CO, 4% H ₂ O 270 °C; 43 000 h ⁻¹	100% de conversion de NO + S _{N2} 100% avec 550 ppm de CO	[61]
Pt-Rh/Ba	Al ₂ O ₃	500 ppm NO, (0,5-2) % CO, 4% O ₂ 42 000 h ⁻¹	100% conversion de NO à 300°C avec 2% de CO S _{N2} : 100% à 400°C	[62]
Pt-Rh/Ba	Al ₂ O ₃	500 ppm NO, 1,5 % CO, 4% O ₂ , 5% H ₂ O 42 000 h ⁻¹	100% conversion de NO à 300°C	[62]
Pd Ag-Pd	Al ₂ O ₃	17,5 % NO, 17,5 % CO, pulse 1cm ³ d'O ₂	Pd: 40% à 300 °C Ag-Pd : 53% à 300 °C	[30]
1% Pd	(20% Ce _x Zr _{1-x} O ₂ + 80% Al ₂ O ₃)	1 vol.% CO, 0,09 vol.% NO, 0,86 vol.% O ₂ 43 000 h ⁻¹	Sélectivité en N ₂ O et NO ₂ uniquement	[34]
Pt	CeO ₂ ZrO ₂ CeZrO	0,5 % NO, 0,5 % CO, 2% O ₂ 40 000 h ⁻¹	Réduction du NO : Pt/ZrO ₂ > Pt/CeZrO > Pt/CeO ₂	[35]
CuMgAlO CeMgAlO CuCeMgAlO	-----	600 ppm NO, 1,4 % CO, 0,5 % O ₂ , 1% H ₂ O 144 000 h ⁻¹	CuCeMgAlO > CuMgAlO > CeMgAlO	[63]
Ce-La	MgAl ₂ O ₄	0.1% NO, 4% CO, 2% O ₂ ; 24000 h ⁻¹	100% à 650 °C	[39]

III.3.3.1. Effet du rapport NO/CO

Il est difficile d'isoler l'effet d'un paramètre agissant sur les performances pour une réaction donnée. Cependant, les résultats fournis par différents auteurs peuvent être contradictoires. Une étude menée par Nakamura et al. [64] sur le Rh a montré qu'un rapport

$\text{NO}/\text{CO} \leq 1/2$ est nécessaire pour la coexistence de NO et CO sur les sites actifs afin de réduire le NO et oxyder le CO. Dasari et al [61] ont étudié l'effet de la concentration du CO sur la réduction du NO sur le catalyseur Pt-BaO/Al₂O₃ à 270°C. Il ressort de leurs travaux que la conversion de NO augmente avec un rapport NO/CO compris entre 1,56 et 33,33. En dessous de 1,56 la conversion de NO chute considérablement pour atteindre 0 à un rapport NO/CO=1/2. La sélectivité en N₂ semble aussi dépendante de ce rapport NO/CO de telle sorte que plus la concentration de CO augmente plus la sélectivité en N₂ augmente [61,62]. Il convient de noter également, que la plupart des études réalisées sur la réaction NO-CO sont faites dans des conditions stœchiométriques.

Malgré des résultats contradictoires, il semble que le rapport NO/CO joue un rôle intéressant pour la réduction du NO par le CO. Les différences observées dans certains travaux sont vraisemblablement attribuables à l'influence du catalyseur utilisé (phase active, support et dispersion du métal en surface) et des paramètres opératoires tels que le domaine de température.....

III.3.3.2. Effet de la température

La forte dépendance de la conversion du NO par le CO et la sélectivité avec la température a été mentionnée dans un grand nombre d'articles scientifiques. Citons notamment les travaux de Dasari et al. qui dans une étude sur Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ ont mis en évidence qu'à basse température (150-200°C), le CO n'est pas efficace pour la réduction de NO en raison de l'auto-inhibition, pourtant à des températures excédant 200°C, CO réduit efficacement NO en N₂ comme produit principal (70% en sélectivité), et en N₂O comme sous-produit [62].

En effet, deux interprétations peuvent être proposées pour expliquer cette inhibition :

- La surface de Pt est couverte par le CO qui bloque les sites d'adsorption d'autres réactifs [61] ;
- Présence de l'espèce isocyanate (NCO) qui se forme aux concentrations élevées de CO dans le flux réactionnel. Ces espèces peuvent également entraîner une inhibition de la vitesse, en plus de l'inhibition du CO [65,66].

La température semble donc également avoir une influence sur l'activité et la sélectivité lors de la réaction NO-CO. En effet, les métaux nobles (Pt et Pd) ne semblent pas actifs à basse température à cause de l'adsorption du CO sur les sites actifs, contrairement aux catalyseurs à base de Rh ou Ru [23]. De plus, la température semble de même présenter un effet sur la sélectivité que ce soit sur des métaux nobles (Pd) ou de transition (Co, Fe, Mo) (paragraphe III.3.1.2 et III.3.2.2). En effet, à des températures basses (<300°C), le N₂O est le produit principal de la réaction. Cependant à des températures plus élevées le N₂ est le produit prédominant.

III.3.3.3. Effet de la présence d'oxygène

Comme il a été reporté dans les paragraphes précédents, de nombreuses études ont été réalisées sur la réduction catalytique sélective du NO avec des réducteurs tels que le NH₃, les hydrocarbures, le H₂ et le CO. Cependant, dans des conditions oxydantes, le CO et H₂ sont de faibles réducteurs suite à leurs oxydations avec l'oxygène plutôt qu'avec le NO [64]. De cet effet, de nombreux auteurs ont étudié la compétition entre les deux réactions CO-NO et CO-O₂. Shelef et al. ont constaté que cette deuxième réaction est prédominante sur un certain nombre de catalyseurs à base de Pt supportés et d'oxyde de métaux de transition [67]. D'autres ont prouvé que l'ajout de NO à CO+O₂ réduit considérablement le taux de formation du CO₂ sur des catalyseurs à base de Rh [68] et Pt supportés sur l'alumine [69]. Martínez-Arias et al [43] ont observé la même chose sur des catalyseurs à base de Pd supporté sur Al₂O₃.

D'autre part, Zhu et al [35] ont montré sur des catalyseurs à base de Pt, une forte inhibition de la réduction du NO en présence d'un excès d'oxygène : 100% de conversion entre 300 et 400°C sans O₂, à un maximum de 18% dans la même plage de température en présence d'O₂. Cette inhibition est due au fait que le CO réagit plus facilement avec l'O₂ qu'avec le NO, ce qui inhibe la conversion de ce dernier. Kolli et al [34] reportent des résultats similaires sur des catalyseurs à base de Pd. Ces auteurs ont montré une augmentation de la formation de N₂O en présence d'oxygène avec une disparition de la formation de N₂ [34]. Ils ont également remarqué qu'à 100% d'oxydation du CO, le NO commence à s'oxyder

en NO₂ [34]. Wang et al. [50] ont également reporté une diminution de l'activité vis-à-vis de la réduction du NO en présence d'O₂ sur le catalyseur NiO/CeO₂.

Certains auteurs ont essayé de comparer l'activité catalytique de certains métaux en présence d'oxygène. Shimokawabe et Umeda [59] ont étudiés la réduction du NO par le CO sur sept métaux, Ag, Cu, Fe, Ir, Pd, Pt et Rh, supportés sur l'alumine en présence d'un excès d'oxygène. Il ressort de leurs travaux que les catalyseurs à base d'Ir et de Rh ont des activités plus importantes. Ces mêmes auteurs ont par la suite comparé ces deux métaux sur différents supports et conclu que le catalyseur Ir/WO₃ présentait la meilleure activité catalytique avec 82% de conversion de NO en N₂ et avec une teneur en Ir de 0,5% [59]. D'autres auteurs ont comparé l'activité de l'Ir sur d'autres supports avec des concentrations différentes en O₂ allant de 1 à 10%. Ils ont constaté que la conversion de NO diminue avec l'augmentation de la concentration d'O₂ avec un maximum de réduction de NO de 42% en présence de 10% d'O₂ sur le catalyseur Ir/silicalite [60].

Kobylinski et Taylor [23] ont reporté une meilleure activité du Ru par rapport au Rh, Pd et Pt successivement pour la réduction du NO par le CO. Cependant, en présence d'oxygène, ce métal forme RuO₃ et RuO₄, qui sont des oxydes volatils ce qui entraîne la perte du catalyseur ; de plus, le RuO₄ est toxique [46].

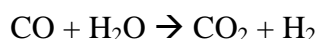
La présence d'oxygène va donc être un défi majeur dans notre volonté de réduire le NO en N₂. En effet, quels que soient les matériaux, l'effet néfaste de l'oxygène est relaté soit par une simple diminution de l'activité catalytique, soit par une modification du mécanisme réactionnel en favorisant l'oxydation du CO au détriment de la conversion du NO, soit en modifiant le matériau catalytique.

III.3.3.4. Effet de l'eau

L'eau peut avoir un effet bénéfique ou néfaste sur la réaction NO-CO en fonction du métal utilisé, du support ou des conditions opératoires (présence d'oxygène, pression, température,...).

En présence d'eau, deux réactions peuvent se produire :

- ✚ La réaction de Water Gas Shift (WGSR) : c'est une réaction qui se produit entre le CO et l'H₂O pour produire du CO₂ et de l'H₂ selon :



Cet hydrogène produit joue le rôle d'un deuxième réducteur plus puissant que le CO pour la réduction des NO_x directement en N₂ ou bien en NH₃ qui est à son tour un réducteur plus puissant que le CO. [61]

- ✚ Hydrolyse des isocyanates (NCO) : l'isocyanate peut être un produit intermédiaire de la réaction NO-CO à l'état adsorbé. En présence d'eau, ces espèces sont hydrolysées pour former de l'ammoniac NH₃ qui à son tour peut jouer le rôle d'un réducteur plus efficace que le CO [61]

Dasari et al [61] suggèrent que, lors de la réduction du NO par le CO sur un catalyseur à base de Pt et en présence de 4% d'eau, NH₃ est principalement produit par la réduction du NO par l'hydrogène formé comme intermédiaire pendant la réaction du WGS. Ils ont reporté également que la concentration de CO peut influencer la conversion du NO ainsi que la sélectivité et qu'un rapport NO/CO = 500/550ppm est idéal pour avoir 100 % de conversion de NO ainsi qu'une sélectivité totale vers N₂ à 270°C. Ces mêmes auteurs ont reportés ultérieurement sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh un effet bénéfique de l'ajout de 5% d'eau à la réaction NO-CO notamment à des températures supérieures à 200 °C, avec une augmentation de la conversion de NO de 15% dans la gamme de température 250-400 °C. A basse température, l'addition d'eau n'a quasiment pas d'effet, selon ces auteurs ce serait dû à la production négligeable d'hydrogène dans ces conditions ainsi que le CO fortement lié, qui inhibe la formation des isocyanates en empêchant l'adsorption de NO [62].

L'influence de l'eau a aussi été étudiée sur des matériaux à base de métaux de transition. Wen and al. [63] ont montré que, à basse température (250 et 300°C), l'ajout d'eau sur des catalyseurs à base de Cu ou de Ce inhibe de manière significative, la réduction du NO par le CO en présence de 0,5% d'O₂. Cependant, le catalyseur à base de CuCe a présenté une bonne résistance à l'eau dans ces mêmes conditions. Ces auteurs ont expliqué l'amélioration de la performance de ce catalyseur par l'effet synergique entre les ions cuivre et cérium, ce qui entraîne la formation de grandes quantités d'ions Cu⁺ et de vacances d'oxygène dans l'échantillon. A haute température (≥ 500 °C), l'ajout d'eau n'a aucun effet sur l'ensemble des échantillons [63]. En présence de 10% d'eau, Deng et al. [58] ont reporté une chute des

performances des catalyseurs : CuO supporté sur CeO₂ et CuO supporté sur CeO₂ dopé par MnOx. Cette diminution de performance concerne à la fois la réduction du NO et la sélectivité vers N₂. Ces auteurs ont expliqué ce résultat par la compétition de NO et H₂O pour les sites actifs du Cu [58]. Kummer [46] a reporté que l'utilisation de NiO comme catalyseur pour la réduction des NOx, présente une meilleure sélectivité vers N₂ par rapport à NH₃ en présence d'H₂O.

D' autre part, Liu et al. [70] ont montré que l'eau entraîne une forte diminution de la conversion de NO. Certaines études ont expliqué cette diminution d'activité par une adsorption de l'eau sur les sites actifs ce qui engendre une inhibition de cette réaction par l'eau [57,71]. L'ajout de 10% d'eau a diminué la conversion de NO à 80% au lieu de 100% sans eau sur des catalyseurs à base de métaux de transition Fe-Co [57]. Grace à des études FTIR certaines bandes attribuées à la vibration des groupements hydroxyles et nitrates ont été observées, ce qui indique que l'eau peut occuper les sites actifs susceptibles d'adsorber le NO et le CO. De plus, l'apparition des nitrates indique que la décomposition est plus difficile en présence d'eau [57].

Une désactivation des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du CO en présence d'eau a également été démontrée dans la littérature [72,73].

L'eau peut donc avoir soit un effet positif soit négatif en fonction du matériau et/ou des conditions utilisées. En effet, la présence d'eau peut bloquer les sites actifs de la réaction NO-CO, elle peut également engendrer un frittage des particules et ainsi diminuer l'activité catalytique des matériaux. Cependant certains matériaux peuvent résister à la présence d'eau et d'autres peuvent profiter de cette présence pour assurer la formation d'autre(s) réducteur(s) plus puissant que le CO en fonction des conditions opératoires utilisées.

III.3.3.5. Effet du CO₂

La présence de CO₂ peut avoir un effet négatif à la fois sur l'oxydation du CO et la réduction du NO. Avgouropoulos et al. [73] ont montré que la présence de CO₂ dans les réactifs diminue l'activité du catalyseur CuO-CeO₂. La présence de CO₂ entraîne une conversion du CO à plus haute température, soit de 20 à 40 °C. Kim and Cha [72] ont reporté

des résultats similaires. Di Benedetto et al ont expliqué cet effet inhibiteur, grâce à des analyses TPD, par la chimisorption du CO₂ sur le catalyseur CuO/CeO₂ [74].

IV. Conclusion

L'oxycombustion est une méthode prometteuse pour obtenir un CO₂ presque pur (80%). Ce procédé émet également de la vapeur d'eau, des composants non brûlés, en faible quantité (en fonction des déchets brûlés) tels que le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote, qui doivent être retirés avant de pouvoir valoriser ce CO₂ émis.

La difficulté de ce projet sera d'effectuer une réaction de réduction des NO_x dans un environnement oxydant et riche en CO₂ avec des taux d'eau assez élevés ~ 10%. Nous devons donc faire face à plusieurs défis:

- un flux gazeux riche en CO₂ (molécule acide) qui peut être néfaste pour un certain nombre de catalyseurs à caractère basique;
- la présence d'oxygène favorisant une oxydation préférentielle du CO au détriment d'une conversion du NO ;
- la très faible puissance réductrice du CO ;
- la présence significative d'eau est également un problème, car elle peut provoquer le frittage de nos catalyseurs et entraîner ainsi une diminution de leur activité.

Cependant, selon les matériaux utilisés, une réaction de « Water Gas Shift » (WGS) pourrait se produire et ainsi former de l'hydrogène ou de l'ammoniac, qui ont tous deux un meilleur pouvoir réducteur que le CO.

Notre attention s'est donc portée sur des catalyseurs à base de métaux précieux (Pt, Rh et Pd) supportés sur différents oxydes afin d'étudier l'influence du support et de la phase active dans les conditions d'un gaz issu de l'oxycombustion. Le dernier chapitre montrera si, une ouverture aux métaux de transition, en tenant compte du fait que ces catalyseurs sont moins onéreux et peuvent avoir une gamme plus large de compositions, est possible ou non.

Références bibliographiques

- [1] Ministère de l'Écologie, Chiffres clés du climat France et monde - édition 2017, 2017.
- [2] Protocole de KYOTO à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques, 1998.
- [3] C.M. Mfoumou, Piégeage du dioxyde de carbone sur solides à base de zéolithe faujasite X : adsorption seul, en mélange binaire et/ou en présence d'eau ; étude en thermodesorption, Université de Poitiers, 2012.
- [4] Changement climatique, (n.d.). <http://mtaterre.fr/dossiers/le-changement-climatique/dou-viennent-les-gaz-effet-de-serre>.
- [5] Chiffres clés du climat France et Monde - Édition 2015, 2015.
- [6] CITEPA, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Format SECTEN, (2015) 333p. http://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/secten_avril2014_sec.pdf.
- [7] Énergies-climat, Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016.
- [8] R. de_Richter, T. Ming, P. Davies, W. Liu, S. Caillol, Removal of non-CO₂ greenhouse gases by large-scale atmospheric solar photocatalysis, *Prog. Energy Combust. Sci.* 60 (2017) 68–96. doi:10.1016/j.pecs.2017.01.001.
- [9] L. Dumergues, B. Favier, R.A. Claver, CO₂ Reuse. State of the Art and Expert Opinion Case of waste treatment activities, 2014.
- [10] N. Thybaud, D. Lebain, Panorama des voies de valorisation du CO₂, 2010.
- [11] Ademe, ENEA, EReiE, Valorisation Chimique du CO₂, 2014. <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/valorisation-chimique-co2-etat-lieux-2014-rapport-final.pdf>.
- [12] I. Ben Attouche Sfaxi, Etude thermodynamique d'un procédé de captage du CO₂ par formation d'hydrates appliqué aux fumées de postcombustion, Pristech, 2011.
- [13] A. Lopez, D. Roizard, E. Favre, A. Dufour, Processes for CO₂ capture. context of thermal waste treatment units. state of the art, 2013.
- [14] C. Acket, Séquestration du CO₂, n.d.
- [15] H.J. Lee, J.D. Lee, P. Linga, P. Englezos, Y.S. Kim, M.S. Lee, Y. Do Kim, Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide, *Energy*. 35 (2010) 2729–2733. doi:10.1016/j.energy.2009.05.026.

- [16] Y. Le Bars, E. Faug, P. Menanteau, B. Multon, Y. Le Bars, E. Faug, P. Menanteau, B. Multon, A. Riedacker, L'énergie dans le développement de la Nouvelle-Calédonie = Energy in the development of New Caledonia, Institut de recherche pour le développement, Marseille, 2010.
- [17] A. Adeyemo, R. Kumar, P. Linga, J. Ripmeester, P. Englezos, Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column, *Int. J. Greenh. Gas Control*. 4 (2010) 478–485. doi:10.1016/j.ijggc.2009.11.011.
- [18] B.J.P. Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 283–307. doi:10.1016/j.pecs.2005.07.001.
- [19] C. Iloeje, R. Field, A.F. Ghoniem, Modeling and parametric analysis of nitrogen and sulfur oxide removal from oxy-combustion flue gas using a single column absorber, *Fuel*. 160 (2015) 178–188. doi:10.1016/j.fuel.2015.07.057.
- [20] A. Lopez, D. Roizard, E. Favre, A. Dufour, Les procédés de capture du CO₂. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. *Etat de l'art.*, (2013) 1–22.
- [21] W. Moroń, W. Rybak, NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres, *Atmos. Environ.* 116 (2015) 65–71. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.013.
- [22] A. AISSAT, Élimination catalytique simultanée de composés organiques volatils (COV) et de particules carbonées en présence d'oxydes d'azote (NO_x), Université du Littoral-Côte d'Opale, 2011.
- [23] T.P. Kobylinski, B.W. Taylor, The catalytic chemistry of nitric oxide. II. Réduction of nitric oxide over noble metal catalysis, *J. Catal.* 33 (1974) 376–384.
- [24] P. Malfoy, *Reduction catalytique de NO et N₂O par H₂, CO ou C₃H₈*, Lille, 1997.
- [25] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, The reduction phase in NO_x storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 319–328. doi:10.1016/j.apcatb.2005.08.014.
- [26] R. Pérez-Hernández, F. Aguilar, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂-CeO₂ catalysts, *Catal. Today*. 107–108 (2005) 175–180. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.086.
- [27] Z. Liu, J.A. Anderson, Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps, *J. Catal.* 224 (2004) 18–27. doi:10.1016/j.jcat.2004.01.020.
- [28] K. Almusaiter, S.S.C. Chuang, Isolation of Active Adsorbates for the NO–CO Reaction on Pd/Al₂O₃ by Selective Enhancement and Selective Poisoning, 170 (1998) 161–170.

- [29] T. Baidya, P. Bera, B.D. Mukri, S.K. Parida, O. Kröcher, M. Elsener, M.S. Hegde, DRIFTS studies on CO and NO adsorption and NO+CO reaction over Pd²⁺-substituted CeO₂ and Ce_{0.75}Sn_{0.25}O₂ catalysts, *J. Catal.* 303 (2013) 117–129. doi:10.1016/j.jcat.2013.03.020.
- [30] D.D. Miller, S.S.C. Chuang, The effect of O₂ on the NO-CO reaction over Ag-Pd/Al₂O₃: An in situ infrared study, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1313–1318. doi:10.1016/j.catcom.2009.02.011.
- [31] T. Uchiyama, R. Karita, M. Nishibori, H. Einaga, Y. Teraoka, Preparation and characterization of Pd loaded Sr-deficient K₂NiF₄-type (La, Sr)₂MnO₄ catalysts for NO-CO reaction, *Catal. Today.* 251 (2015) 7–13. doi:10.1016/j.cattod.2014.09.033.
- [32] M.S. Fal Desai, R.K. Kunkalekar, A. V. Salker, Preparation, characterization and NO-CO redox reaction studies over palladium and rhodium oxides supported on manganese dioxide, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 10 (2015) 98–103. doi:10.9767/bcrec.10.1.7802.98-103.
- [33] P. Granger, C. Dathy, J.J. Lecomte, L. Leclercq, M. Prigent, G. Mabilon, G. Leclercq, Kinetics of the NO and CO reaction over platinum catalysts: I. Influence of the support, *J. Catal.* 173 (1998) 304–314.
- [34] T. Kolli, K. Rahkamaa-Tolonen, U. Lassi, A. Savimäki, R.L. Keiski, Comparison of catalytic activity and selectivity of Pd/(OSC+Al₂O₃) and (Pd + OSC)/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Today.* 100 (2005) 297–302. doi:10.1016/j.cattod.2004.09.064.
- [35] H. ou Zhu, J.R. Kim, S.K. Ihm, Characteristics of Pt/WO₃/CeO₂/ZrO₂ catalysts for catalytic reduction of NO by CO, *Appl. Catal. B Environ.* 86 (2009) 87–92. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.024.
- [36] A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, V.O. Stoyanovskii, R.M. Kenzhin, E.M. Slavinskaya, I. V. Mishakov, P.E. Plyusnin, Y. V. Shubin, Stabilization of active sites in alloyed Pd-Rh catalysts on gamma-Al₂O₃ support, *Catal. Today.* 238 (2014) 80–86. doi:10.1016/j.cattod.2014.02.056.
- [37] C.-B. Wang, H.-G. Lee, T.-F. Yeh, S.-N. Hsu, K.-S. Chu, Thermal characterization of titania-modified alumina-supported palladium and catalytic properties for methane combustion, *Thermochim. Acta.* 401 (2003) 209–216. doi:10.1016/S0040-6031(02)00567-1.
- [38] P. Granger, V.I. Parvulescu, Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: From three-way to lean burn after-treatment technologies, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155–3207. doi:10.1021/cr100168g.
- [39] L. Guo, L. Liu, X. Zhu, Q. Zhang, C. Li, Effect of Mg/Al molar ratios on NO reduction activity of CO using Ce-La/MgAl₂O_{4-x} catalysts, *J. Fuel Chem. Technol.* 45 (2017) 723–730. doi:10.1016/j.cej.2010.02.039.
- [40] S. Zhang, Q. Zhong, Surface characterization studies on the interaction of V₂O₅-

- WO₃/TiO₂ catalyst for low temperature SCR of NO with NH₃, *J. Solid State Chem.* 221 (2015) 49–56. doi:10.1016/j.jssc.2014.09.008.
- [41] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G. Pietro Toledo, M. Trombetta, Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 10 (1996) 299–311. doi:10.1016/S0926-3373(96)00032-X.
- [42] W. Cha, S. Chin, E. Park, S.T. Yun, J. Jurng, Effect of V₂O₅ loading of V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared via CVC and impregnation methods on NO_x removal, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 708–715. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.002.
- [43] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, Light-off behaviour of PdO/ γ -Al₂O₃ catalysts for stoichiometric CO-O₂ and CO-O₂-NO reactions: A combined catalytic activity-in situ DRIFTS study, *J. Catal.* 221 (2004) 85–92. doi:10.1016/S0021-9517(03)00277-X.
- [44] J.R. Regalbuto, E.E. Wolf, The promotion of Pt/SiO₂ catalysts by WO₃ for the NO-CO reaction, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 345–358. doi:10.1016/S0167-2991(09)60434-1.
- [45] P. Granger, F. Dhainaut, S. Pietrzik, P. Malfoy, A.S. Mamede, L. Leclercq, G. Leclercq, An overview: Comparative kinetic behaviour of Pt, Rh and Pd in the NO+CO and NO+H₂ reactions, *Top. Catal.* 39 (2006) 65–76. doi:10.1007/s11244-006-0039-0.
- [46] J.T. Kummer, Catalysts for automobile emission control, 5 (1982).
- [47] Z. Hu, C.Z. Wan, Y.K. Lui, J. Dettling, J.J. Steger, Design of a novel Pd three-way catalyst: Integration of catalytic functions in three dimensions, *Catal. Today.* 30 (1996) 83–89. doi:10.1016/0920-5861(95)00332-0.
- [48] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ Catalyst, *J. Catal.* 204 (2001) 175–191. doi:10.1006/jcat.2001.3370.
- [49] J.M. Quintana-Megoza, A. Gómez-Cortés, M. Avalos- Borja, Reduction of NO by CO over NiWO₄, NiO, and WO₃ catalysts, 76 (2002) 131–140.
- [50] Y. Wang, A. Zhu, Y. Zhang, C.T. Au, X. Yang, C. Shi, Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO₂ catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O₂ reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 141–149. doi:10.1016/j.apcatb.2007.12.005.
- [51] S. Zhuang, M. Yamazaki, K. Omata, Y. Takahashi, M. Yamada, Catalytic conversion of CO, NO and SO₂ on supported sulfide catalysts II. Catalytic reduction of NO and SO₂ by CO, 31 (2001) 133–143.
- [52] G.L. Bauerle, N.T. Thomas, K. Nobe, Tungsten bronzes and mixed cobalt oxides as potential catalysts for pollution control, *Chem. Eng. J.* 4 (1972) 199–200. doi:10.1016/0300-9467(72)80013-3.
- [53] X. GU, H. LI, L. LIU, C. TANG, F. GAO, L. DONG, Promotional effect of CO
-

- pretreatment on CuO/CeO₂ catalyst for catalytic reduction of NO by CO, *J. Rare Earths.* 32 (2014) 139–145. doi:10.1016/S1002-0721(14)60043-0.
- [54] C.L. Oliveira Corrêa, Y.E. Licea, L. Amparo Palacio, F.M. Zanon Zotin, Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO, *Catal. Today.* 289 (2017) 133–142. doi:10.1016/j.cattod.2016.08.023.
- [55] X. Zhang, C. Ma, X. Cheng, Z. Wang, Performance of Fe-Ba/ZSM-5 catalysts in NO+O₂ adsorption and NO+CO reduction, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2017). doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.067.
- [56] C. Tang, B. Sun, J. Sun, X. Hong, Y. Deng, F. Gao, L. Dong, Solid state preparation of NiO-CeO₂ catalyst for NO reduction, *Catal. Today.* 281 (2017) 575–582. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.026.
- [57] L. Wang, X. Cheng, Z. Wang, C. Ma, Y. Qin, Investigation on Fe-Co binary metal oxides supported on activated semi-coke for NO reduction by CO, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 636–651. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.021.
- [58] C. Deng, Q. Huang, X. Zhu, Q. Hu, W. Su, J. Qian, L. Dong, B. Li, M. Fan, C. Liang, The influence of Mn-doped CeO₂ on the activity of CuO/CeO₂ in CO oxidation and NO+CO model reaction, 389 (2016) 1033–1049. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.035.
- [59] M. Shimokawabe, N. Umeda, Selective Catalytic Reduction of NO by CO over Supported Iridium and Rhodium Catalysts, *Chem. Lett.* 33 (2004) 534–535. doi:10.1246/cl.2004.534.
- [60] M. Ogura, A. Kawamura, M. Matsukata, E. Kikuchi, Catalytic Activity of Ir for NO-CO Reaction in the Presence of SO₂ and Excess Oxygen., *Chem. Lett.* (2000) 146–147. doi:10.1246/cl.2000.146.
- [61] P.R. Dasari, R. Muncrief, M.P. Harold, Elucidating NH₃ formation during NO_x reduction by CO on Pt-BaO/Al₂O₃ in excess water, *Catal. Today.* 184 (2012) 43–53. doi:10.1016/j.cattod.2011.12.009.
- [62] P. Dasari, R. Muncrief, M.P. Harold, Cyclic lean reduction of NO by CO in Excess H₂O on Pt-Rh/Ba/Al₂O₃: Elucidating mechanistic features and catalyst performance, *Top. Catal.* 56 (2013) 1922–1936. doi:10.1007/s11244-013-0129-8.
- [63] B. Wen, M. He, Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC operation, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 75–82. doi:10.1016/S0926-3373(01)00316-2.
- [64] I. Nakamura, T. Fujitani, Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111), *Catal. Surv. from Asia.* 13 (2009) 22–29. doi:10.1007/s10563-009-9064-x.
- [65] Y. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány, The Effect of the Support on the Formation and Stability of Surface Isocyanate on Platinum, *J. Catal.* 54 (1978) 336–344.

doi:10.1016/0021-9517(78)90081-7.

- [66] F. Solymosi, J. Sárkány, A. Schauer, Study of the Formation of Isocyanate Surface on Pt/Al₂O₃ Catalysts, *J. Catal.* 46 (1977) 297–307.
- [67] M. Shelef, K. Otto, H. Ghandy, The oxidation of CO by O₂ and by NO on supported chromium oxide and other metal oxide catalysts, 375 (1968) 361–375.
- [68] S.H. Oh, J.E. Carpenter, Role of NO in inhibiting CO oxidation over alumina-supported rhodium, *J. Catal.* 101 (1986) 114–122. doi:10.1016/0021-9517(86)90234-4.
- [69] S.E. Voltz, C.R. Morgan, D. Liederman, S.M. Jacob, Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 12 (1973).
- [70] Z. Liu, Y. Lu, L. Yuan, L. Ma, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu, Selective catalytic reduction of NO_x with H₂ over WO₃ promoted Pt/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 188 (2016) 189–197. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.008.
- [71] M. Magnusson, E. Fridell, H.H. Ingelsten, The influence of sulfur dioxide and water on the performance of a marine SCR catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 20–26. doi:10.1016/j.apcatb.2011.09.010.
- [72] D.H. Kim, J.E. Cha, A CuO-CeO₂ mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures, *Catal. Letters.* 86 (2003) 107–112. doi:10.1023/A:1022671327794.
- [73] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen, *Catal. Letters.* 73 (2001) 33–40. doi:10.1023/A:1009013029842.
- [74] A. Di Benedetto, G. Landi, L. Lisi, G. Russo, Role of CO₂ on CO preferential oxidation over CuO/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 169–177. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.001.



Chapitre II.
Partie expérimentale

L'objectif de ce travail de recherche est de synthétiser et caractériser des catalyseurs à base de Rh, Pd et Pt supportés sur des oxydes commerciaux (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , SiO_2 , MgO). D'autre part, afin de réduire le coût des matériaux, une série d'oxydes mixtes à base de métaux de transition : Co, Cu, Al et Ce ont été synthétisés via la voie hydrotalcite.

Une fois les matériaux synthétisés, leurs performances catalytiques ont été évaluées en réduction du NO par le CO en milieu oxydant afin de purifier le CO_2 issu de l'oxycombustion. De plus, les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, permettant ainsi une corrélation entre les propriétés structurales et chimiques du matériau et son activité catalytique.

Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation utilisées ainsi que les conditions d'évaluation catalytique sont détaillées dans les paragraphes suivants.

I. Synthèse des catalyseurs étudiés

I.1. Catalyseurs à base de métaux nobles supportés

I.1.1. Préparation des supports

Cinq supports commerciaux ont été utilisés pour cette étude. Les supports choisis présentent des propriétés différentes : acide (Al_2O_3), basique (MgO), neutre (SiO_2), réductible (CeO_2) et un support présentant de fortes interactions avec la phase active (TiO_2). Le tableau II-1 représente les différentes origines et surfaces spécifiques des supports commerciaux.

Tableau II-1 : origine et caractéristiques physicochimiques des supports commerciaux

Support commercial	Origine	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Alumine Al₂O₃	Alumine Oxid C de Dégussa	97
Dioxyde de cérium CeO₂	HSA 20 de Rhodia	65
Oxyde de magnésium MgO	Strem Chemicals (-325 mesh)	36
Dioxyde de silicium SiO₂	Aérosil 300 de Degussa	300
Dioxyde de titane TiO₂	Titandioxid P25 de Degussa	43

I.1.2. Préparation des catalyseurs Rh, Pt et Pd

Avant toute imprégnation, les supports subissent dans un premier temps un traitement thermique sous air à 500 °C pendant 4 h avec une rampe de 5 °C.min⁻¹.

Les catalyseurs étudiés ont été synthétisés par imprégnation par voie humide d'une teneur de 1 % en masse de platine, rhodium ou palladium en utilisant respectivement les sels métalliques (Pt(acac)₂, Rh(acac)₃ et Pd(acac)₂) sur les différents supports. Cette préparation consiste tout d'abord à imprégner le support par le sel métallique désiré en présence d'un excès de solvant (toluène) et maintenir le mélange sous agitation magnétique durant une nuit. Le lendemain, le solvant est évaporé et le solide obtenu est mis à l'étuve à 120 °C pendant une nuit.

Au contact de la solution de complexe organométallique, un groupement hydroxyle de la surface du support peut être substitué par une molécule de complexe selon la réaction suivante :



Les catalyseurs imprégnés subissent un traitement thermique à 500 °C avec une vitesse de 5 °C.min⁻¹ afin d'assurer une décomposition des sels métalliques utilisées lors de l'imprégnation en oxydes métalliques. Les précurseurs chlorés ont été exclus de cette étude afin d'éviter la présence de chlore dans nos catalyseurs qui ne se décompose qu'à des

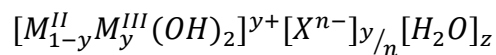
températures supérieures à 500 °C contrairement à ceux utilisés et qui se décomposent vers les 300 °C.

Une étape de réduction par la suite est nécessaire afin d'obtenir le métal utilisé au degré d'oxydation zéro. Cette réduction a été réalisée sous hydrogène pur à 500 °C pendant 4 h avec une rampe de 5 °C.min⁻¹.

I.2. Catalyseurs à base de métaux de transition

I.2.1. Les hydrotalcites

Les matériaux de type hydrotalcite (HT) aussi connus sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels. Leur structure dérive de celle de la brucite Mg(OH)₂ avec une substitution de l'ion métallique divalent Mg²⁺ par un ion métallique trivalent Al³⁺. Cette substitution engendre ainsi un excès de charge positive sur les feuillets [1]. Les hydrotalcites présentent donc, la formule générale suivante :



Où M^{II} et M^{III} sont respectivement des ions métalliques di et trivalents et Xⁿ⁻ est un anion, le plus souvent carbonate.

L'excès de charge positive est compensé par la présence d'anions hydratés $[X_{y/n}^{n-} \cdot zH_2O]$ qui viennent se situer entre les feuillets $[M_{1-y}^{II}M_y^{III}(OH)_2]^{y+}$, permettant ainsi d'avoir une neutralité électrique de la structure (Figure II-1). La structure des HDL dérive d'un empilement de feuillets selon une symétrie rhomboédrique ou hexagonale.

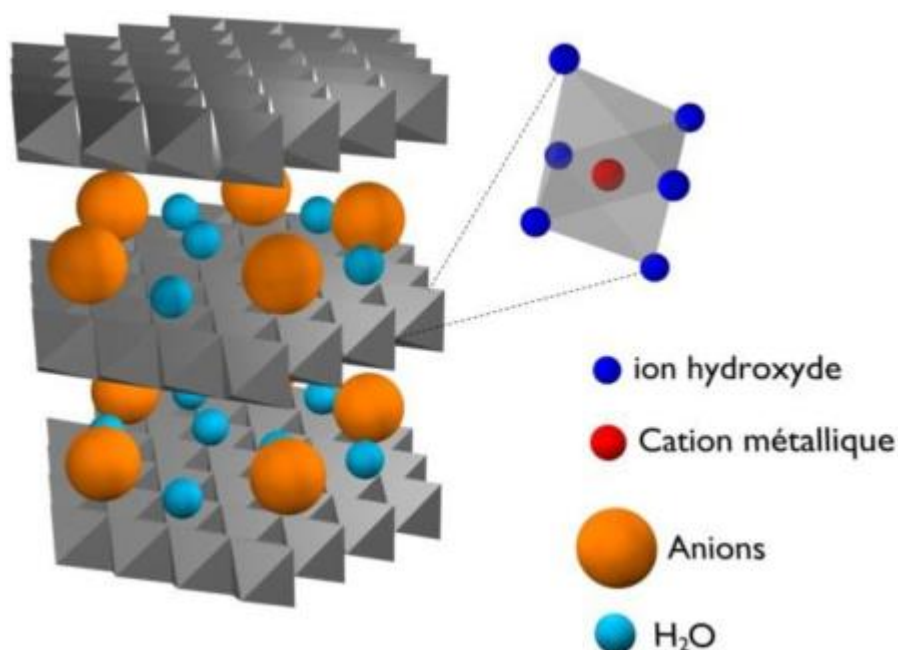


Figure II-1: Représentation schématique de la structure hydrotalcite [2]

La première formule de l'hydrotalcite naturelle est : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [3]. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de Mg et d'Al comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, une grande variété de composés HT est possible en raison de la liberté de changement de type et de proportions de cations divalents et trivalents (tableau II-2).

Tableau II-2 : Rayons ioniques de certains métaux utilisés dans la synthèse hydrotalcite [3].

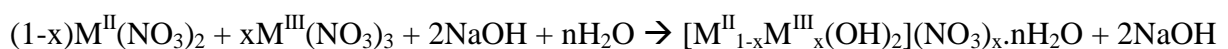
MII	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
R (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
MIII	Al	Ga	Ni	Co	Fr	Mn	Cr	V	Ti	In
R (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Les hydrotalcites présentent plusieurs caractéristiques importantes qui les rendent intéressantes pour de nombreuses réactions [4]. Tout d'abord, ils ont une bonne capacité d'échange d'anions, d'où leurs utilisations comme échangeurs d'ions, adsorbants [5,6] ou

capteurs [7]. De plus, la plupart d'entre eux, selon leurs compositions, (en particulier Mg-Al) se comportent comme des bases [8]. Les hydrotalcites peuvent, également être préparés avec plusieurs cations réductibles bivalents (Co, Ni, Cu...) et trivalents (Fe, Cr...) servant de précurseurs pour la préparation de différents oxydes mixtes selon la réaction chimique visée. Les hydrotalcites peuvent donc, être le point de départ d'une large gamme de catalyseurs acido-basiques ou rédox.

La méthode classique de la synthèse des matériaux hydrotalcite consiste en une coprécipitation des solutions alcalines aqueuses de sels de nitrates appropriées des métaux à un pH fixe et sous agitation. Ce pH est ajusté à l'aide d'une solution aqueuse de NaOH ou KOH. Une solution de Na₂CO₃ ou K₂CO₃ est utilisée comme source de carbonate. Après un vieillissement de la suspension, le mélange obtenu est filtré, lavé à l'eau désionisée puis séché à 110°C [4]. Au cours du temps, des méthodes alternatives ont été rapportées dans la littérature. Citons à titre d'exemple l'utilisation des chlorures de métaux au lieu des sels de nitrates [4] ou encore la méthode avec utilisation de l'urée (comme agent de précipitation), développée en 1998 par Costantino et al. [9]. Cette méthode a permis d'avoir un bon degré de cristallinité et une distribution étroite de la taille des particules. Cette méthode est devenue par la suite populaire et a connu certaines modifications telles que l'utilisation des micro-ondes (comme source de chauffage) afin de réduire le temps de synthèse [10].

Cependant, la coprécipitation directe reste la méthode de synthèse la plus simple et la plus utilisée surtout pour des préparations de grandes quantités. Pour ce travail de thèse, cette méthode sera donc retenue pour l'ensemble des échantillons. La réaction chimique peut être résumée par l'équation suivante :



Les oxydes mixtes résultants de l'hydrotalcite présentent de nombreux avantages [4,11]:

- L'obtention de catalyseurs métalliques hautement stables et uniformément répartis après calcination,
- L'obtention d'une grande surface spécifique liée à la nature poreuse des matériaux obtenus après calcination,

- L'effet mémoire permettant une reconstruction de la structure lamellaire initiale par le contact de l'oxyde résultant de la calcination avec des solutions aqueuses contenant des anions.

Les HDL ou les oxydes mixtes dérivés des hydrotalcites sont utilisés dans de nombreuses applications. Tout d'abord, en catalyse pour diverses réactions dans des domaines importants tels que l'énergie propre tel que la production d'hydrogène [2,12,13], le contrôle de la pollution de l'environnement avec le traitement des COV [14,15], la décomposition de N₂O [16–18]...etc. Les HDL sont également utilisés dans le domaine médical pour le stockage et la libération contrôlée de biomolécules telles que l'ADN, les médicaments ou les vitamines [19] et pharmaceutique [4]

I.2.2. Synthèse des catalyseurs par voie hydrotalcite

Une série de catalyseurs à base de Co-Cu-Al a été synthétisée par substitution totale dans la formule générale : Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O du Mg par Co et/ou Cu, selon la formule suivante Co_{6-x}Cu_xAl₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O avec x = 0, 2, 4 et 6.

Les différents échantillons ont été préparés en précipitant les ions en solution aqueuse contenant les quantités appropriées de sels de nitrates métalliques Co(NO₃)₂. 6H₂O (CHEMLAB, pureté 97%), Cu(NO₃)₂. 3H₂O (PANREAC, pureté 98,103%), Al(NO₃)₃. 9H₂O (Acros-Organics, pureté 99%). La solution contenant les sels métalliques a été ajoutée goutte à goutte à 30 cm³ d'une solution de Na₂CO₃ (1M) (ACROS, pureté 99,5%) sous agitation tout en gardant un pH constant avec une solution de NaOH (2M) (PANREAC, pureté 98%). La valeur du pH doit être choisie judicieusement en fonction des cations métalliques utilisés. Si le pH est faible, la précipitation des ions n'aura pas lieu, et si le pH est trop élevé, la dissociation des ions métalliques peut se produire. Dans notre cas, le pH a été maintenu à une valeur entre 9,5 et 10.

Une fois le mélange métallique ajouté en totalité, la solution est laissée sous agitation durant 18 heures à température ambiante (phase de maturation). Le précipité produit est ensuite filtré puis lavé à l'eau désionisée à 60 °C afin d'éliminer les ions NO₃⁻ et Na⁺ (qui sont plus facilement solubles dans un milieu chaud). Le solide est ensuite séché dans une étuve à 60 °C pendant 48 h.

Les différents échantillons ont été synthétisés avec un rapport atomique $M^{III}/(M^{II}+M^{III}) = 0,25$ ($M^{II}/M^{III} = 3$). Les matériaux synthétisés seront nommés dans le manuscrit comme suit :

Co_6Al_2 HT, $Co_4Cu_2Al_2$ HT, $Co_2Cu_4Al_2$ HT et Cu_6Al_2 HT, la terminologie HT signifie que les échantillons ont été synthétisés par voie hydrotalcite.

Par la suite, ces différents échantillons ont subi un traitement thermique à 500 °C pendant 4 heures avec une vitesse de 1°C.min⁻¹ sous un flux d'air. Cette température (500 °C) a été choisie en fonction des résultats des analyses thermogravimétriques réalisées dans notre laboratoire sur des catalyseurs similaires [20]. Lors de ces travaux, Genty et al. ont montré qu'à cette température, l'hydrotalcite est décomposé en oxydes métalliques stables pour l'ensemble des échantillons. Les matériaux calcinés seront nommés dans le manuscrit comme suit :

Co_6Al_2 HT500, $Co_4Cu_2Al_2$ HT500, $Co_2Cu_4Al_2$ HT500 et Cu_6Al_2 HT500.

II. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Les catalyseurs élaborés selon le mode opératoire décrit précédemment ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation physico-chimique. Ces caractérisations sont destinées à étudier les propriétés morphologiques et structurales de nos catalyseurs.

II.1. Diffraction des rayons X

Un produit possédant la même composition chimique peut exister sous différentes phases cristallographiques et chaque phase peut avoir des caractéristiques et des propriétés différentes en catalyse. La Diffraction des Rayons X (DRX) est donc une technique primordiale pour la caractérisation des matériaux cristallisés.

Cette technique va donc nous permettre de déterminer la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie sur un échantillon en poudre fine déposé uniformément sur un porte échantillon. Lorsque le faisceau de rayon X, émis par une source mobile de cuivre atteint

l'échantillon avec un angle θ , le rayon est diffracté par les plans cristallographiques (hkl) du matériau selon la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \lambda$$

Avec : d_{hkl} : distance interréticulaire (Å)

θ : angle de diffraction (°)

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å)

n : l'ordre de série de diffraction de Bragg, n est un nombre entier

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de la marque Bruker. Celui-ci est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$), d'un monochromateur permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence. Le détecteur utilisé est un détecteur de type LynxEye. Les différentes phases cristallines ont été identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux (variation de l'intensité en fonction de 2θ) avec ceux des composés de références présents dans la base de données « JCPDS » (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établie par le « ICDD » (International Center for Diffraction Data) dans laquelle sont répertoriées des caractéristiques cristallographiques d'un certain nombre de composés. La position des pics de diffraction va donc permettre l'identification des structures ou phases cristallines présentes et par conséquent la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Les enregistrements ont été réalisés avec un pas de mesure de $0,02^\circ$, dans un domaine de 2θ allant de 10 à 80° et avec un temps d'intégration de 2 s . Le traitement des données a été fait grâce au logiciel EVA.

II.2. Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des différents matériaux synthétisés ont été déterminées grâce à la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) qui repose sur l'évaluation de la quantité de gaz physisorbée sur le matériau étudié [21]. L'appareil utilisé à cette fin est Q Surf M1 (Surface area analyzer).

Préalablement à toute mesure, le matériau doit être libéré de toute impureté afin d'éviter que la quantité de gaz adsorbé soit erronée. Pour cela, le matériau est traité (dégazé) dans un premier temps sous vide puis sous balayage à l'azote à haute température de telle sorte que toutes les impuretés soient dégagées des sites d'adsorption.

L'azote est ensuite physisorbé à -196°C sur l'échantillon (35-45 mg), puis désorbé par réchauffage rapide à température ambiante. Sa quantification se fait à l'aide d'un catharomètre dont la variation de conductivité thermique résulte des changements de concentration d'adsorbat.

Connaissant la surface occupée par une molécule d'azote ($s = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), il est possible de déduire la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times s}{V_M \times m}$$

Avec : S_{BET} : la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

V_m : le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3)

N_A : le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_M : le volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

m : la masse de l'échantillon (g)

II.3. Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

La chimisorption d'hydrogène est une technique permettant la mise en évidence de la dispersion des particules métalliques de la phase active c'est-à-dire le nombre d'atomes du métal en surface par rapport au nombre d'atomes total de ce dernier qui a été déposé sur le support (M_s/M_{tot}). Cette dispersion va nous permettre par la suite de déterminer le diamètre moyen de ces particules métalliques.

Le principe de cette technique repose sur la capacité que possèdent certains métaux d'adsorber des molécules d'hydrogène chimisorbées à la surface de manière dissociative ou non dissociative, ce qui permettra une évaluation du pourcentage du métal à la surface du catalyseur. Les analyses en chimisorption d'hydrogène ont été effectuées à l'Université de Poitiers.

Pour réaliser la mesure, l'échantillon pré-réduit (environ 200 mg) est introduit dans un premier temps dans un réacteur en U placé dans un four puis purgé avec de l'argon. Il est ensuite réduit sous un flux d'hydrogène dilué dans de l'argon ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) à la même température que lors de sa première activation ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) avec une vitesse de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et reste à cette température pendant 1 heure. Une fois la réduction terminée, l'échantillon est soumis à un dégazage à cette même température pendant 2 heures sous un flux d'argon ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) de façon à éliminer tout l'hydrogène absorbé au cours de la réduction et enfin, le réacteur est refroidi jusqu'à température ambiante. Le catalyseur est ensuite soumis à des pulses d' H_2 pur injectés jusqu'à saturation de l'échantillon (Hc1). Afin d'éliminer l'hydrogène réversiblement adsorbé, le catalyseur est dégazé pendant 10 min sous flux d'argon ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) puis soumis à une nouvelle série de pulses d'hydrogène (Hc2). La quantité d'hydrogène chimisorbée (Hc) est alors déterminée par la différence (Hc1-Hc2).

Le palladium est un métal qui réagit différemment en chimisorption d'hydrogène. En effet, cette technique est difficilement applicable au palladium du fait que ce dernier a plutôt tendance à absorber l'hydrogène pour former des hydrures [22]. Pour cela, certains auteurs ont proposé le remplacement de l'hydrogène par le monoxyde du carbone [23]. Selon Aben [22], cette méthode présente quelques inconvénients. Tout d'abord, le monoxyde de carbone pourrait être fortement chimisorbé sur un support comme l'alumine qui est très utilisé et fausser des résultats pour des faibles teneurs en palladium. Deuxièmement, le ratio de

monoxyde de carbone adsorbé sur les particules de palladium accessible varie selon les supports. Pour cela, il a modifié la technique de chimisorption afin d'exclure cet effet perturbateur de l'adsorption de l'hydrogène sur le palladium. Il a alors proposé que la chimisorption de l'hydrogène soit faite à 70°C sur les catalyseurs à base de palladium au lieu de 30°C afin d'éviter la formation des hydrures.

L'oxyde de cérium impose à son tour, un protocole différent pour réaliser la chimisorption d'hydrogène. En effet, les phénomènes de spillover (diffusion de l'hydrogène adsorbé sur le métal vers le support) sont très importants sur ce support [24], ce qui peut engendrer une perturbation considérable de la mesure. Dans le but de limiter cet effet, il est préconisé d'effectuer l'adsorption à basse température -82 °C.

Pour confirmer les résultats de chimisorption, des études complémentaires peuvent être réalisées telles que la diffraction des rayons X. Cependant, compte tenu des faibles teneurs métalliques de nos catalyseurs, cette technique s'est avérée inappropriée. Nous allons donc utiliser la microscopie électronique en transmission (MET) comme technique de caractérisation complémentaire de la chimisorption d'hydrogène.

Admettant une stœchiométrie d'adsorption $H_c/M_s = 1$ [25] le nombre d'atomes métalliques de surface peut être estimé et l'accessibilité métallique ou dispersion D peut être calculée par la relation suivante:

$$D = \frac{N_s}{N_T} 100 \quad \text{où} \quad N_T(\mu\text{mol}) = \frac{10^6 \times m \times \% \text{m\u00e9tal}}{M}$$

Avec N_s : nombre d'atomes de métal de surface

N_T : nombre total d'atomes métalliques.

m : la masse du catalyseur (g)

M : la masse molaire du métal ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A partir de la valeur de l'accessibilité métallique, la taille moyenne des particules de métal $\langle d \rangle$ peut être déterminée, en supposant que les particules possèdent une forme cubique de taille d et reposant sur une face, leur surface accessible est $s = 5d^2$, leur volume $v = d^3$ et

leur masse $m = \rho d^3$. Pour 1g de catalyseur contenant N particules métalliques de taille d, ces grandeurs deviennent :

$$S = 5Nd^2 \quad (1), \quad V = Nd^3 \quad \text{et} \quad M_0 = N\rho d^3$$

M_0 est la masse des particules métalliques dans 1g de catalyseur. Elle est aussi égale à :

$$M_0 = \frac{x_m}{100}$$

Avec : x_m : la teneur métallique massique du catalyseur $x_m\%$ M/Support. On a donc :

$$\frac{x_m}{100} = N\rho d^3 \quad (2)$$

Le rapport des deux relations (1)/(2) donne : $\frac{x_m}{100 \times S} = \frac{\rho d}{5} \quad (3)$

La surface métallique par gramme de catalyseur (S) peut également être exprimée :

$$S = a \times N_S = a \times \frac{D \times N_T}{100} \quad (4)$$

Avec a : l'encombrement d'un atome de surface.

On a également : $N_T = \frac{x_m}{100 \times M} \times N_A \quad (5)$

Avec M : la masse molaire du métal.

La combinaison des trois relations (3), (4) et (5) donne :

$$\frac{100 \times M}{a \times D \times N_A} = \frac{\rho d}{5}$$

Cette dernière relation peut s'écrire sous la forme :

$$d \times D = \frac{500 \times M}{\rho \times a \times N_A}$$

Cette expression traduit la relation existant entre la taille des particules métalliques et l'accessibilité métallique d'un catalyseur. Les données et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Données caractéristiques des métaux étudiés ainsi que la valeur $d \times D$ correspondantes [26].

Métal	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Encombrement surfaccique (Å ²)	$d \times D$ (nm)
Pt	195,08	21,45	8,07	93,6
Rh	102,9	12,41	7,58	90,8
Pd	106,42	12,02	7,93	95,3

II.4. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique particulièrement importante pour une étude structurale à l'échelle nanométrique. Cette technique permet de mettre en évidence la répartition des particules métalliques au niveau du support, ainsi qu'une estimation de la taille des particules.

Cette technique repose sur les interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électron bombarde l'échantillon à analyser. La tension appliquée au faisceau permet de traverser un échantillon de faible épaisseur. Le contraste d'image dépend du numéro atomique Z de chaque élément présent au sein de l'échantillon. En effet la facilité du faisceau à traverser un élément augmente quand le numéro atomique Z diminue.

Les analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur un microscope Philips CM 120 à l'université de Poitiers. Avant toute analyse, le solide est broyé et dispersé dans l'éthanol afin d'obtenir une poudre fine et homogène. Ensuite une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre, l'éthanol est évaporé puis le catalyseur est recouvert d'un film de carbone très fin et transparent aux électrons.

Après mesure d'un grand nombre de particules (au moins 100 particules) par analyse des clichés de microscopie, un histogramme de répartition en taille de particules d_i (de nombre n_i) peut être établi. Pour cette fin, le logiciel ImageJ a été utilisé et le diamètre moyen $\langle d \rangle$ est donc établi à l'aide de la relation suivante:

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

II.5. Réduction en Température Programmée (RTP-H₂)

La technique de réduction en température programmée permet de suivre le comportement d'un échantillon solide sous atmosphère réductrice en fonction de la température. Elle a été utilisée afin d'identifier le processus de réduction lors de la synthèse des catalyseurs et aussi pour étudier l'influence de la nature du support sur la réductibilité du système.

Les analyses RTP-H₂ ont été réalisées sur un appareil AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA qui permet également d'effectuer des analyses d'Oxydation en Température Programmée (OTP), de Désorption en Température Programmée (DTP) et de la Chimisorption d'un gaz par pulse.

Le dispositif est constitué d'un détecteur à conductivité thermique permettant la détection et la quantification de l'hydrogène, d'un système d'injection de gaz contrôlé par des débitmètres massiques, d'un four muni d'un thermocouple permettant la montée en température, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (zéolithes ou tamis moléculaire) permettant la protection du détecteur de l'eau formé lors de la réduction, d'une station nulle permettant la calibration de la consommation de l'hydrogène. Le solide à analyser est placé dans un tube en quartz en U, qui est placé, par la suite, dans le four contenant le thermocouple qui permet de lire la température du catalyseur. La prise d'essai utilisée pour chaque analyse est d'environ 20 mg.

Le principe de cette analyse consiste à envoyer un flux de dihydrogène (H₂) dilué dans l'hélium sur l'échantillon à analyser. Le suivi de la quantité de H₂ consommé en fonction de

la température permet le tracé d'un profil RTP et l'évaluation du taux de réduction du solide analysé. L'analyse se déroule en plusieurs étapes distinctes :

La première étape est le prétraitement. Cette étape a pour objectif l'activation du solide en éliminant l'eau physisorbée et les impuretés déposées à la surface. L'échantillon est placé sous un flux d'argon ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) puis chauffé jusqu'à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Après un pallier de 1 heure à cette température, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante.

La seconde étape est la réduction en température programmée. Cette étape correspond à l'analyse à proprement dit de la réductibilité de l'échantillon. Ce dernier est chauffé sous un flux d'hydrogène (5% H_2 dans l'argon) avec un débit de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

La dernière étape est la calibration. Elle permet de calibrer le détecteur à l'analyse. Pour cela, cinq pulses d'hydrogène (quantités connues) sont envoyées directement sur le catharomètre. À la suite des analyses, le signal obtenu est traité afin de déterminer la quantité d'hydrogène consommée. Pour cela, une intégration des aires des signaux associés à chaque pulse de calibration est réalisée. Le rapport entre la valeur moyenne de ces aires et la quantité d'hydrogène contenue dans chaque pulse permet de définir la quantité d'hydrogène correspondante à l'ensemble ou à une partie du signal détecté lors de la réduction de l'échantillon.

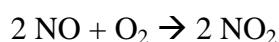
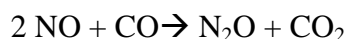
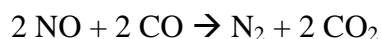
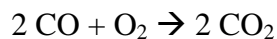
III. Test d'activité catalytique

III.1. Présentation de l'étude

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances catalytiques : l'activité, la sélectivité et la stabilité des différents solides synthétisés préalablement. Le test d'activité catalytique permet de suivre la transformation, au contact d'un catalyseur, d'un mélange synthétique simulant les gaz résultant d'une oxycombustion, afin de purifier le CO_2 . Le but serait de réduire les NO_x en milieu oxydant et en présence d'eau. Pour cette étude, le NO a été choisi comme représentatif des NO_x . En effet, le NO pur est introduit dans le flux gazeux

mais en présence de 10 % d'O₂, une partie du NO est convertie en NO₂ (réaction 4), d'où la représentativité des NOx.

Les réactions chimiques étudiées lors de ces travaux sont les suivantes :



Notre étude s'est basée plus particulièrement sur l'influence de la nature de la phase active sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Rh et Pd) principalement utilisés lors de la dépollution automobile. L'étude s'est orientée, par la suite, vers une étude plus profonde sur l'influence des supports afin d'améliorer l'activité de ces catalyseurs. Enfin, et dans le but de réduire le coût important de ces matériaux, une étude a été réalisée sur des oxydes mixtes à base de métaux de transition préparés via la voie hydrotalcite.

III.2. Description du montage réactionnel et déroulement des tests catalytiques

Afin de tester l'activité catalytique des matériaux synthétisés durant ce travail de thèse pour la purification du CO₂ issu de l'oxycombustion, un montage ainsi que sa mise au point ont été réalisés au cours de ce travail (figure II-2).

Ce micro-pilote travaillant à pression atmosphérique est entièrement en acier inoxydable, à l'exception du réacteur qui est en inconel et le four qui est en laiton. Ce montage comporte trois parties.

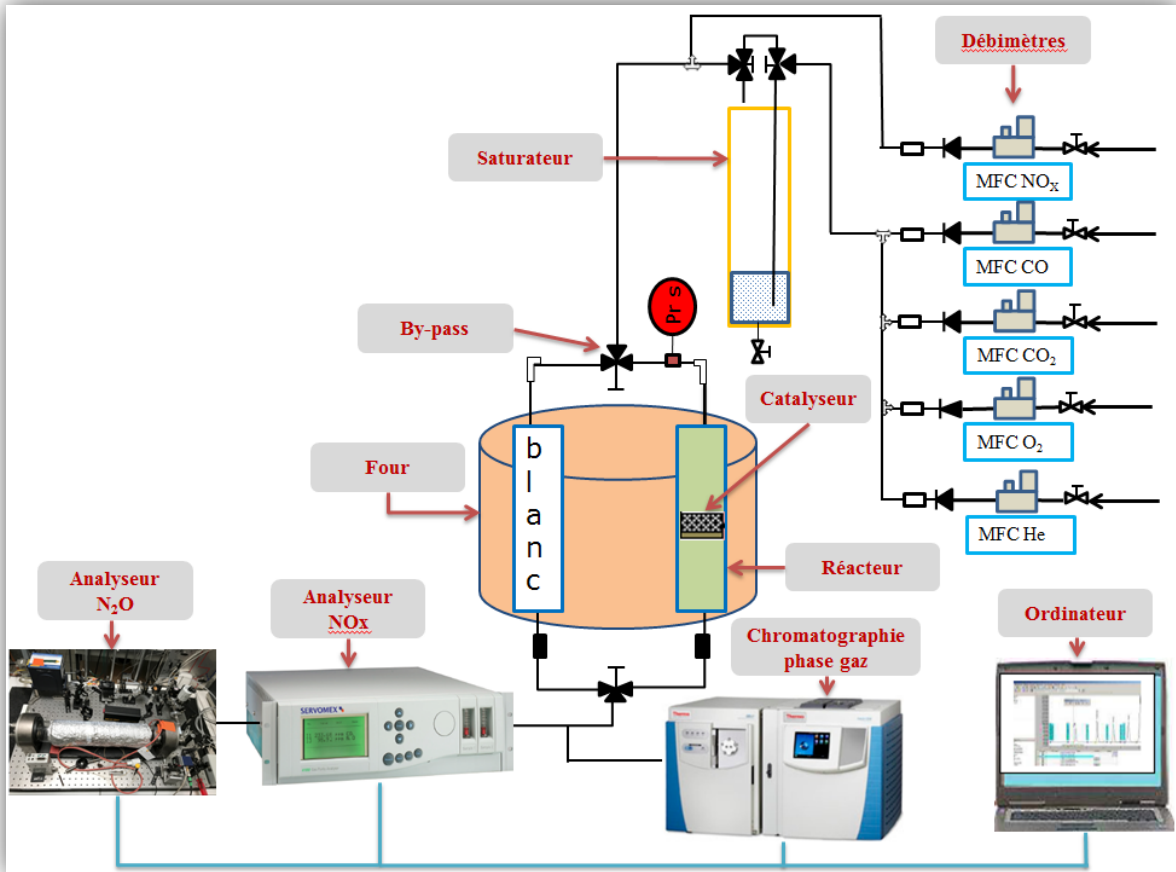


Figure II-2. Schéma du montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques

Dans la première partie s'effectue le mélange gazeux CO, CO₂, O₂ et NO. Les débits de ces gaz sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques digitaux de la marque Bronkhorst pilotés par un ordinateur.

Dans la deuxième partie de ce montage, s'effectue la réaction catalytique. Les tests mettent en jeu 150 mg de catalyseur broyés puis tamisés afin d'avoir la même granulométrie. Seules les particules ayant un diamètre compris entre 0,350 et 0,500 mm sont retenues.

Avant la mesure d'activité, le catalyseur placé dans un réacteur droit à lit fixe est tout d'abord prétraité in situ sous flux d'Hélium (40 mL.min⁻¹) durant une heure et demie à 200 °C, dans un four tubulaire dont la température est programmable. Deux thermocouples sont utilisés afin de réguler la température : le premier placé dans le four tandis que le deuxième arrive sous le lit catalytique afin de mesurer avec précision la température de ce dernier. Un

système de vannes permettra de choisir entre le réacteur vide, qui sera utilisé pour effectuer les blancs, et le réacteur contenant le catalyseur. Ce dernier est relié à un capteur de pression qui protégera le montage grâce à un système de sécurité qui coupera le courant lors de pression trop élevée, le seuil maximum sera fixé à 0,8 bar au-dessus de la pression atmosphérique. Dans le cas des tests avec l'eau, toutes les lignes de gaz sont chauffées grâce à un cordon chauffant afin d'éviter toute condensation des réactifs ou produits. Les tests ont été effectués de 50 °C à 500 °C avec des palliers de 20 °C.

Ainsi, pour permettre une comparaison adéquate des performances des catalyseurs, les tests catalytiques doivent être effectués dans des conditions identiques, c'est-à-dire à débit total de gaz constant, soit 200 mL.min⁻¹ et à volume de lit catalytique identique (grâce à l'utilisation d'un diluant, Paragraphe III.4.1).

Nous travaillons donc à vitesse volumique horaire (VVH) constante, définie par la relation suivante :

$$VVH = \frac{\text{Débit volumique de charge (m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume du lit catalytique (m}^3)} = \frac{Q}{m/\rho}$$

Avec ρ = masse volumique apparente du lit catalytique

m = masse du lit catalytique (150 mg)

Q = débit volumique du mélange réactionnel (200 mL.min⁻¹)

Pour cette étude, la vitesse volumique horaire vaut environ $2,24 \cdot 10^4$ h⁻¹.

La troisième partie de ce montage concerne l'analyse des gaz en sortie du réacteur et s'effectue à l'aide d'une chromatographie phase gaz G.A.S (Global Analyser Solutions) modèle 1300, et d'un analyseur infrarouge de la marque SERVOMEX, modèle Xentra 4900.

Cette chromatographie est constituée d'un module comportant deux détecteurs TCD, deux précolonnes Hayesep-N, assurant une protection des colonnes de l'eau et deux colonnes reliées chacune à un détecteur TCD. La première colonne Molsieve 5A permet la séparation des composés : H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO. Tandis que la deuxième colonne XL Sulfur permet la

séparation des composés : CO₂, SO₂ et le N₂O. Les chromatogrammes sont récupérés et traités à l'aide du logiciel « Chromeleon ».

Il convient de noter que notre flux gazeux est composé majoritairement de dioxyde de carbone (20%) et que le temps de rétention du CO₂ et N₂O sont proches (Tr = 1,2 et 1,4 min respectivement) ce qui rend la détection du N₂O impossible avec la chromatographie phase gaz. Afin de mesurer la quantité de N₂O produite et déterminer ainsi la sélectivité de nos matériaux. Un montage photoacoustique développé par le professeur W. Chen du laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphère de l'Université du Littoral Côte d'Opale a été utilisé dont le schéma et le principe de fonctionnement est reporté en annexe I.

Pour la mesure des NO_x, l'analyseur infrarouge de la marque SERVOMEX modèle Xentra 4900 a été utilisé. L'infrarouge analytique permet l'identification et la quantification non destructive des gaz en continu. Cet appareil permet d'analyser le NO, CO et CO₂. L'analyse du CO et du NO est réalisée par un transducteur infrarouge à corrélation de filtre gazeux Gfx 1210, donnant une mesure sélective et stable. L'analyse du CO₂ est assurée par un transducteur IR 1500. La mesure de NO₂ se fait indirectement à l'aide d'un convertisseur NO₂ → NO de la marque BÜNOx (BÜHLER Technologies). Par conséquent, le composé NO₂ peut être mesuré indirectement grâce à la mesure du NO, par une soustraction. Dans cette étude seule la mesure des composés azotés NO et NO₂ sera assurée par cet analyseur infrarouge, le CO et le CO₂ vont être suivi par chromatographie phase gaz à cause de leurs forte concentration.

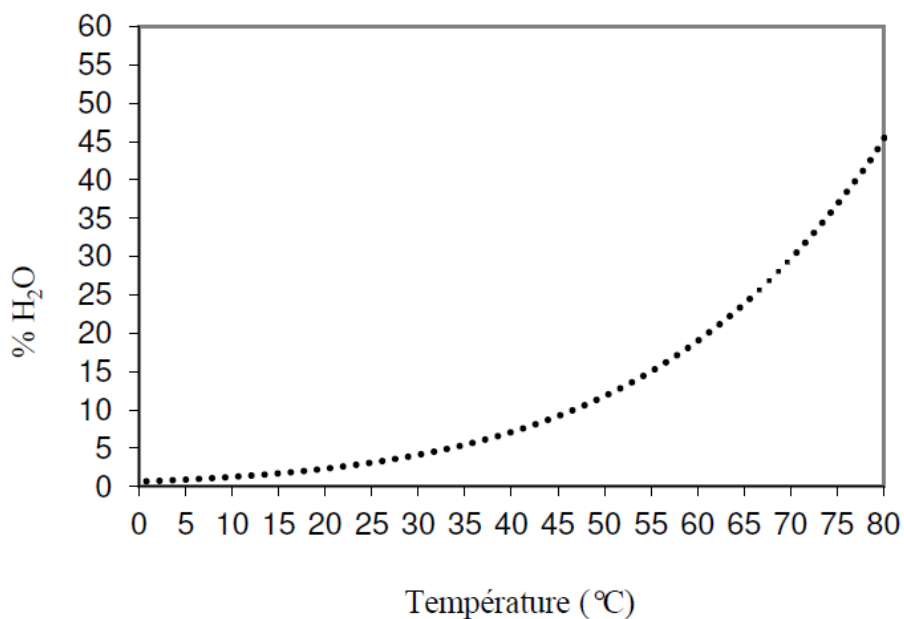


Figure II-3. Courbe de tension de la vapeur d'eau [27]

Pour les tests avec eau, afin d'obtenir un mélange gazeux stable et homogène tout le long du test catalytique, la charge d'eau est introduite au moyen d'un saturateur. Il suffit donc de faire barboter le flux gazeux dans l'eau pour en charger le gaz. Avant chaque manipulation, le saturateur d'eau doit être rempli au maximum au $\frac{3}{4}$ afin de laisser assez de place pour la vapeur saturante. Pour avoir une concentration d'eau de 8,2%, la température du saturateur a été maintenue à 42°C (figure II-3).

III.3. Conditions et exploitation des analyses

Les conditions expérimentales retenues pour les tests catalytiques effectués au cours de cette étude sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau II-4. Conditions opératoires des tests catalytiques

Débit gazeux	200 cm ³ .min ⁻¹
Composition gazeuse	20% CO ₂ , 10% O ₂ , 0,5% CO, 0,02% NO, 8,2% H ₂ O dans He
Vitesse volumique horaire	2,24.10 ⁴ h ⁻¹
Masse du catalyseur	150 mg
Granulométrie des catalyseurs	350-500 µm
Température de la réaction	50-500°C
Température du saturateur d'eau	42°C

Les produits de réaction sont analysés en continu par chromatographie phase gaz, analyseur NO_x et détecteur N₂O. Le tableau II-5 détaille les conditions d'analyse par chromatographie.

Tableau II-5. Condition d'analyse par chromatographie phase gaz

Appareil	G.A.S (Global Analyser Solutions) modèle 1300	
Colonne (Température)	Molsieve 5A (120 °C)	XL Sulfur (120 °C)
Détecteur (température)	TCD (150 °C)	TCD (150°C)
Filament (température)	200°C	260°C
Volume de boucle	250 µL	
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Température de l'injection	120°C	
Durée de l'injection	30 s	
Pression dans les colonnes	400 kPa	160 kPa

Les temps de rétention des produits purs (CO, CO₂, O₂, N₂) dans ces conditions d'analyse sont répertoriés dans le Tableau II-6. Les temps de rétention n'excédant pas 4 minutes, les injections pour analyser les effluents gazeux en sortie du réacteur peuvent être réalisées toutes les 5 minutes.

Tableau II-6. Temps de rétention des produits et réactifs dans les conditions d'analyse définies dans le tableau II-5

Gaz	Temps de rétention (min)
Monoxyde de carbone (CO)	3,3
Dioxyde de carbone (CO₂)	1,2
Dioxygène (O₂)	1,6
Diazote (N₂)	2

Une fois le test catalytique terminé, on peut exploiter les données recueillies et déterminer pour chaque température T la conversion X(T) de chaque réactif ainsi que les sélectivités S_i(T) et les rendements des produits obtenus définis par les relations suivantes :

Conversion :
$$X_i(T) = \frac{n_i^0 - n_i(T)}{n_i^0} \times 100$$

Sélectivité :
$$S_i(T) = \frac{n_i(T)}{\sum_i n_i(T)} \times 100$$

Rendement :
$$Y_i(T) = X_i(T) \times S_i(T) \times 100$$

Avec : n_i^0 est la quantité de matière du composé i envoyé vers le réacteur

$n_i(T)$ est la quantité de matière du composé i en sortie de réacteur à une température T.

III.4. Validation du montage

Afin de vérifier que le dispositif expérimental du test catalytique donne de bons résultats, il convient donc de valider son bon fonctionnement. Le but de cette validation est donc de démontrer que ce montage correspond bien à l'usage pour lequel il a été prévu. Pour cela, un ensemble d'opérations est nécessaire afin de confirmer que le protocole est fiable. Tout d'abord on doit prouver que le réacteur vide et le diluant utilisé ne présentent aucune activité vis-à-vis de notre réaction. Par la suite, un étalonnage est réalisé sur les différents gaz utilisés lors du test catalytique afin de montrer la proportionnalité de la réponse obtenue par le système analytique par rapport à la quantité de matière introduite. Nous vérifierons ensuite que dans ces conditions opératoires, les résultats obtenus seront répétables et reproductibles afin de pouvoir comparer nos catalyseurs.

III.4.1. Réacteur et Diluant

Pour pouvoir comparer les performances catalytiques des différents matériaux, il est impératif de mener la réaction dans des conditions similaires. Ainsi, il convient de travailler à une vitesse volumique horaire constante qui est égale au rapport du débit gazeux sur le volume du lit catalytique. Nous devons donc fixer ces deux paramètres, de façon à pouvoir comparer les résultats obtenus sur les différents catalyseurs.

Pour cette étude nous avons choisi de travailler avec un débit total de gaz de $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Par ailleurs, notre étude porte sur des métaux variables. Ainsi d'un catalyseur à un autre la masse fixée (150 mg) ne correspond pas toujours pas à la même hauteur de lit catalytique. Pour compenser cet effet, il était indispensable d'utiliser un diluant afin de pouvoir ajuster le volume du lit catalytique. Cependant, ce diluant doit être inactif.

Toutefois, il faut s'assurer dans un premier temps, que le réacteur utilisé en inconel ne présente aucune activité catalytique afin de ne pas perturber les résultats. Pour cela, nous avons effectué un essai sans catalyseur sur un réacteur vide. La figure II-4 présente l'activité catalytique du réacteur vide ainsi que celle du carbure de silicium (SiC).

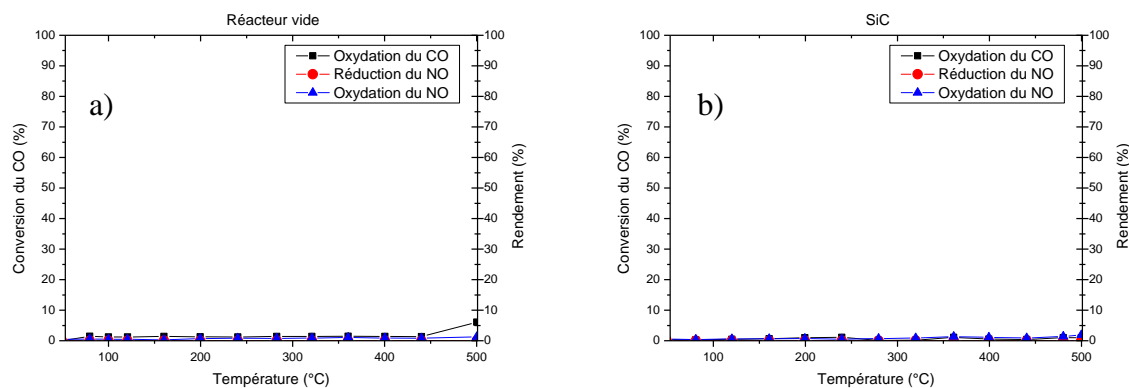


Figure II-4. Activité du : a) réacteur vide et b) diluant SiC pour la conversion du CO et les rendements de réduction et d’oxydation du NO entre 50 et 500°C

Le réacteur vide et le carbure de silicium ne présentent pas d’activité catalytique pour l’oxydation du CO (conversion négligeable du CO sur le réacteur vide à 500°C) et/ou la réduction du NO dans le domaine de température étudié de 50 à 500 °C. Le SiC peut donc être retenu comme diluant afin d’assurer une vitesse volumique horaire stable de $2,24 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$.

III.4.2. Linéarité (Étalonnage)

La linéarité correspond à la capacité d’une méthode à donner des résultats directement proportionnels à la concentration ou à la quantité de matière des réactifs et/ou produits de la réaction.

L’objectif ici, est de s’assurer que la méthode d’analyse présente une réponse linéaire dans la gamme de concentration des gaz à analyser. Afin de respecter le critère de la limite de linéarité, le coefficient de corrélation doit être proche de 1.

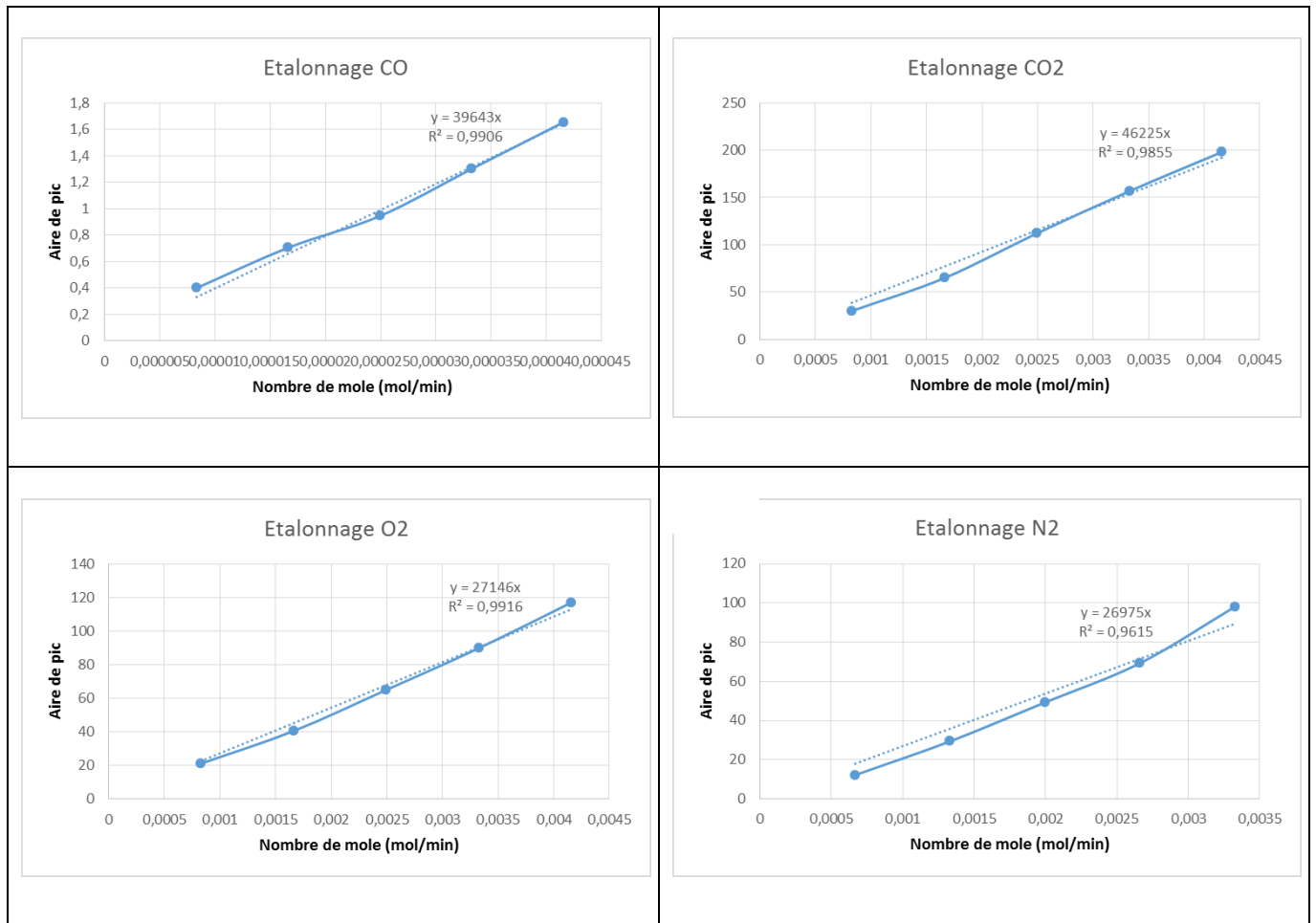


Figure II-5. Courbes d'étalonnage des gaz utilisés dans le processus réactionnel

La relation linéaire entre la quantité de matière et l'aire de pic résultant de l'analyse par chromatographie phase gaz, nous permet donc de conclure que la linéarité est vérifiée pour l'ensemble des gaz étudiés (CO, CO₂, O₂ et N₂).

III.4.3. Répétabilité

La répétabilité correspond à l'accord entre les résultats obtenus sur un même échantillon, sur le même appareillage, dans les mêmes conditions opératoires et d'analyse et par la même personne.

Les catalyseurs à base de platine sont connus par leurs performances catalytiques sur diverses réactions en catalyse hétérogène [28–30]. Nous nous sommes donc, dans un premier

temps, intéressés à leurs activités pour les tests de répétabilité et de reproductibilité (paragraphe III.4.4.).

Ainsi, les tests de répétabilité ont été réalisés sur un catalyseur 1% Pt/Al₂O₃ (figure II-6).

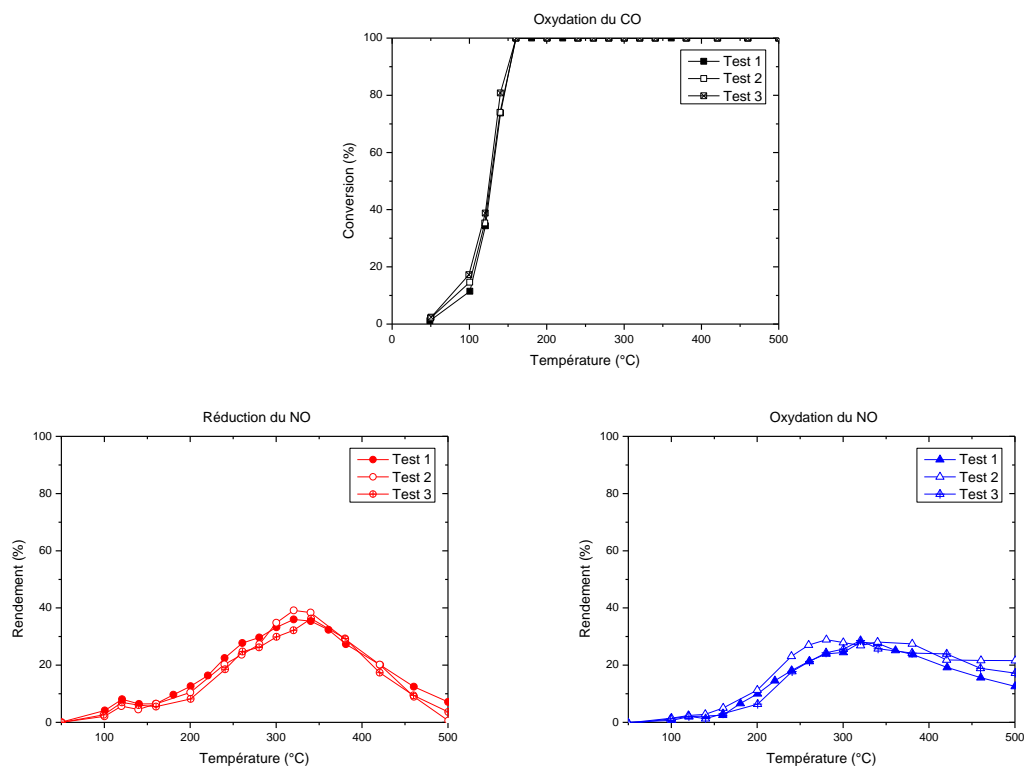


Figure II-6. Courbes de répétabilité pour le catalyseur 1% Pt/Al₂O₃

Les courbes obtenues pour les trois tests réalisés sur le catalyseur 1% Pt/Al₂O₃ sont semblables que ce soit pour l'oxydation du CO, la réduction du NO et l'oxydation du NO. Nous pouvons donc conclure que le montage catalytique est stable (distribution de gaz identique, système analytique ok ...), par conséquent nous pourrions avoir confiance dans l'établissement d'une composition gazeuse ainsi que dans l'analyse des gaz produits.

III.4.4. Reproductibilité

La reproductibilité, à la différence de la répétabilité, consiste à l'accord des résultats réalisés sur le même échantillon, par un opérateur différent.

De même la reproductibilité va être réalisée sur le catalyseur 1% Pt/Al₂O₃. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II-7.

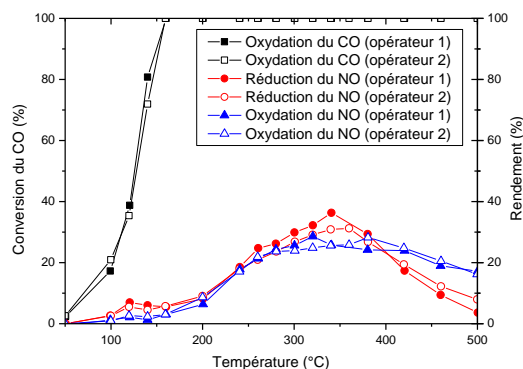


Figure II-7. Courbe de reproductibilité du catalyseur 1% Pt/Al₂O₃ ; motif plein : test réalisé par l'opérateur 1, motif vide : test réalisé par l'opérateur 2.

Les résultats obtenus par les différents opérateurs sont quasi-équivalents pour l'oxydation du CO, la réduction du NO et l'oxydation du NO. Ce résultat nous permet de conclure que le dispositif expérimental et le mode opératoire sont reproductibles dans les conditions expérimentales choisies.

III.4.5. Conclusion

Nous avons mis en place un montage expérimental d'évaluation catalytique satisfaisant. Le réacteur en inconel, ainsi que le SiC qui va être utilisé en tant que diluant pour l'ensemble des tests catalytiques afin de garder une même vitesse volumique horaire ($2,24 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$), ne présente aucune activité catalytique. Ils permettent donc une bonne comparaison des matériaux synthétisés pour la purification du CO₂. Nous avons également vérifié la linéarité du système grâce à un étalonnage des différents gaz dans une gamme de concentration qui

correspond à l'usage prévu. Enfin, nous nous sommes assurés que dans nos conditions expérimentales, le système est répétable et reproductible.

Nous pouvons alors commencer l'étude des différents catalyseurs synthétisés lors de ce travail pour la purification du CO₂. Cette étude se développera autour de trois axes correspondant aux trois chapitres « résultats » de ce manuscrit :

1) la performance des matériaux constituant les catalyseurs trois voies utilisés en dépollution automobile pour des réactions similaires (Pt, Rh et Pd) ;

2) l'étude de l'influence du support sur ces matériaux afin d'améliorer leur activité catalytique ;

3) une étude sur des oxydes mixtes à base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite pour évaluer les performances de catalyseurs moins coûteux.

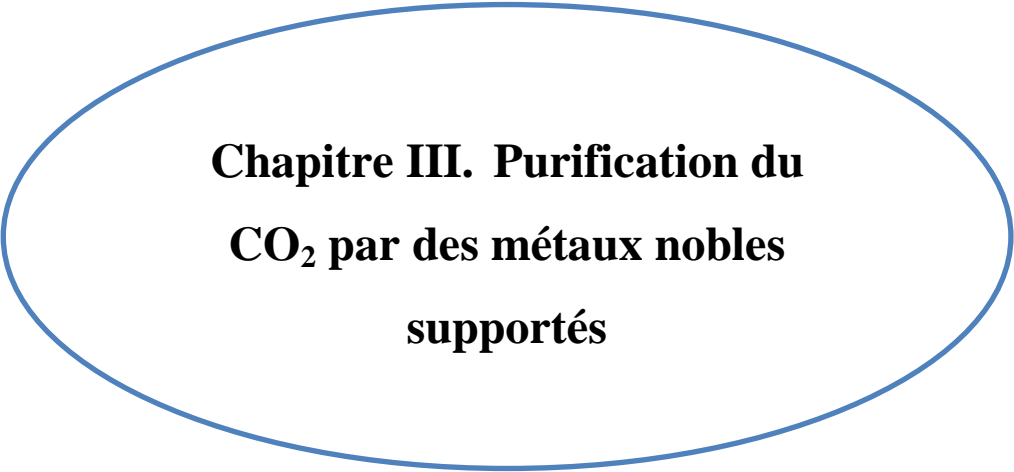
Références bibliographiques

- [1] A. Faour, Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Université Blaise Pascal, 2012.
- [2] D. Hammoud, Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite : Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol, Université du Littoral-Côte d'Opale, 2015.
- [3] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today*. 11 (1991) 173–301.
- [4] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 3920–3935. doi:10.1002/chem.200900060.
- [5] Z. Yong, A.E. Rodrigues, Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 1865–1876. doi:10.1016/S0196-8904(01)00125-X.
- [6] E.L.G. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 137–147. doi:10.1016/j.seppur.2008.01.011.
- [7] S. Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malagù, B. Vendemiati, M.C. Carotta, Synthesis and characterisation of gas sensor materials obtained from Pt/Zn/Al layered double hydroxides, *Sensors Actuators, B Chem.* 118 (2006) 215–220. doi:10.1016/j.snb.2006.04.025.
- [8] A. Corma, S. Iborra, Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239–302. doi:10.1016/S0360-0564(05)49004-5.
- [9] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439–1446. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1.
- [10] P. Benito, M. Herrero, C. Barriga, F.M. Labajos, V. Rives, Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5453–5463. doi:10.1021/ic7023023.
- [11] A. Olafsen, C. Daniel, Y. Schuurman, L.B. Råberg, U. Olsbye, C. Mirodatos, Light alkanes CO₂ reforming to synthesis gas over Ni based catalysts, *Catal. Today*. 115 (2006) 179–185. doi:10.1016/j.cattod.2006.02.053.
- [12] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2017) 1–18.

doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.089.

- [13] J. Abou Rached, Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al : Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane, Université du Littoral Côte d'Opale et University of Balamand, 2017.
- [14] J. Brunet, E. Genty, L. Bugnon, G. De Weireld, D. Thomas, A. Decroly, S. Siffert, R. Cousin, Co-Al-Ce Mixed Oxide Materials Prepared by Hydrotalcite Way for VOCs Total Oxidation in Micro- and Semi-Pilot Scale, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) 188–193. doi:10.1016/j.matpr.2016.01.055.
- [15] A. Pérez, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, R. Molina, S. Moreno, Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis, *Catal. Today.* 176 (2011) 286–291. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.088.
- [16] L. Obalova, K. Pacultova, J. Balabanova, K. Jiratova, Z. Bastl, M. Valaskova, Z. Lacny, F. Kovanda, Effect of Mn/Al ratio in Co-Mn-Al mixed oxide catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors on catalytic decomposition of N₂O, *Catal. Today.* 119 (2007) 233–238. doi:10.1016/j.cattod.2006.08.027.
- [17] H. Cheng, Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, T. Zhang, N₂O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 391–397. doi:10.1016/j.apcatb.2008.12.018.
- [18] W.U. Hai-peng, Q. Zhen-ying, X.U. Xiao-ling, X.U. Xiu-feng, N₂O decomposition over K-promoted NiAl mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds, *J. Fuel Chem. Technol.* 39 (2011) 115–121. doi:10.1016/S1872-5813(11)60013-3.
- [19] P. Gunawan, R. Xu, Direct Assembly of Anisotropic Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocrystals on Spherical Template for Fabrication of Drug-LDH Hollow Nanospheres, 21 (2009) 781–783.
- [20] E. Genty, Synthèse par méthodes conventionnelles ou non d'oxydes mixtes par voie hydrotalcite : Application pour l'oxydation des COV et du CO., Université du Littoral - Côte d'Opale, 2014.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:citeulike-article-id:4074706.
- [22] P.C. Aben, Palladium areas in supported catalysts. Determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption, *J. Catal.* 10 (1968) 224–229. doi:10.1016/S0021-9517(68)80002-8.
- [23] J.J.F. Sholten, A. Van Montfoort, The Determination of the Free-Metal Surface Area of Palladium Catalysts, *J. Catal.* 1 (1962) 85–92.
- [24] S.E. Collins, J.M. Cies, E. Del Río, M. López-Haro, S. Trasobares, J.J. Calvino, J.M. Pintado, S. Bernal, Hydrogen interaction with a ceria-zirconia supported gold catalyst influence of CO Co-adsorption and pretreatment conditions, *J. Phys. Chem. C.* 111

- (2007) 14371–14379. doi:10.1021/jp071968l.
- [25] J.J.F. Scholten, Metal Surface Area and Metal Dispersion in Catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1979) 685–714. doi:10.1016/S0167-2991(09)60244-5.
- [26] C. La Fontaine, *Hydrogénation catalytique des nitriles : Recherche et développement de catalyseurs sélectifs à base de métaux nobles.*, Université de Poitiers, 2007.
- [27] H.-J. Sedjame, *Élaboration de matériaux catalytiques pour l'élimination de polluants organiques en phase gaz*, Université de poitiers, 2013.
- [28] J.F. Gomes, K. Bednarczyk, M. Gmurek, M. Stelmachowski, A. Zaleska-Medynska, F.C. Bastos, M.E. Quinta-Ferreira, R. Costa, R.M. Quinta-Ferreira, R.C. Martins, Noble metal–TiO₂ supported catalysts for the catalytic ozonation of parabens mixtures, *Process Saf. Environ. Prot.* 111 (2017) 148–159. doi:10.1016/j.psep.2017.07.001.
- [29] D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón, Incorporation of molybdenum into Pd and Pt catalysts supported on commercial silica for hydrodeoxygenation reaction of dibenzofuran, *Appl. Catal. A Gen.* 547 (2017) 86–95. doi:10.1016/j.apcata.2017.08.034.
- [30] R.. B. Burch J. P.; Meunier, F. C., R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, A Review of the Selective Reduction of NO_x, with Hydrocarbons under Lean-burn Conditions with Non-Zeolitic Oxide and Platinum Group Metal Analysis, *Appl. Catal. B-Environmental.* 39 (2002) 283–303. doi:10.1016/S0926-3373(02)00118-2.



**Chapitre III. Purification du
CO₂ par des métaux nobles
supportés**

Dans ce chapitre, les performances catalytiques des catalyseurs à base de métaux nobles Pd, Pt et Rh supportés sur Al_2O_3 ou CeO_2 ont été évaluées vis-à-vis de la réaction d'oxydation du CO et de la réduction du NO en milieu oxydant pour la purification du CO_2 issu de l'oxycombustion. L'influence de l'eau a été étudiée afin de déterminer la résistance de ces matériaux sous H_2O . Les catalyseurs ont été analysés par différentes techniques afin d'évaluer leurs caractéristiques physico-chimiques.

I. Introduction

Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés ont été largement utilisés dans le contrôle de la pollution atmosphérique et ont fait preuve d'une activité élevée [1,2]. En ce qui concerne la catalyse des gaz d'échappement pour la dépollution automobile (catalyse trois voies), l'histoire s'articule autour de trois métaux précieux: le platine, le palladium et le rhodium, qui ont été dispersés, stabilisés, promus, alliés et séparés de manière progressivement sophistiquée au fil des années pour réaliser des progrès exceptionnels en terme de performance et de durabilité [2]. Le platine et le palladium (disponibilité plus importante et coût plus faible que le Pt) sont connus par leurs propriétés concernant l'oxydation et ont donc été choisis pour l'oxydation simultanée du monoxyde de carbone et des hydrocarbures (les 2 voies d'oxydation). Le rhodium, quant à lui, assure la réduction des oxydes d'azote en diazote (la voie de réduction).

L'alumine (Al_2O_3) a fait l'objet de nombreuses études en catalyse hétérogène, et en particulier dans la dépollution automobile [3]. Son utilisation intensive en catalyse hétérogène s'explique par un certain nombre de propriétés intéressantes de ce support. En effet, l'alumine présente des sites acides de Lewis connus pour leur effet majeur sur la distribution et la stabilisation des espèces actives dans différentes réactions [4,5]. De plus, l'alumine est caractérisée par une stabilité thermique élevée [6].

La cérine (CeO_2) a été également utilisée dans les catalyseurs trois voies pour l'élimination simultanée de CO, de NO et des hydrocarbures. L'application remonte à la fin des années 1970 et depuis, elle a été continuellement mise en œuvre pour atteindre un bon

niveau d'efficacité [7]. L'importance de cet oxyde pour ces réactions se reflète dans sa grande capacité de stockage d'oxygène grâce à son couple redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ [2,8].

Bien que de nombreux rapports aient été publiés concernant la réaction NO-CO sur des catalyseurs à base de métaux précieux, peu d'études ont traité cette réaction en présence d'un excès d'oxygène [9]. En effet, bien que le CO soit un réducteur pour les catalyseurs trois voies ; dans des conditions oxydantes, ce dernier va préférentiellement s'oxyder directement au lieu de réduire le monoxyde d'azote [10] par conséquent la sélectivité vers le diazote dans ces conditions diminue [11]. Dans ce chapitre, nous allons donc étudier l'effet de la nature de la phase active (Pd, Pt et Rh) supportés sur Al₂O₃ ou CeO₂ dans les réactions simultanées d'oxydation du monoxyde de carbone et de réduction du monoxyde d'azote en milieu oxydant (10% d'O₂) et en présence d'H₂O dans le but de purifier le CO₂ issu de l'oxycombustion.

II. Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs que nous allons étudiés dans ce chapitre ont été préparés par imprégnation humide en excès de solvant. Une teneur de 1% du métal a été déposée sur le support commercial approprié après avoir traité thermiquement ce dernier à 500 °C pendant 4 heures. Les deux supports (Al₂O₃ et CeO₂) ont été caractérisés avant et après imprégnation avec le sel métallique approprié. Le détail de la méthode de préparation ainsi que les techniques de caractérisation ont été reportés dans le chapitre II.

II.1. Caractérisation des supports

Les deux supports Al₂O₃ et CeO₂ ont subi une analyse structurale par diffraction des rayons X et une analyse texturale par mesure de leur surface spécifique par adsorption d'azote selon la méthode BET.

II.1.1. Diffraction des Rayons X

Afin de déterminer la structure cristalline de nos supports, une analyse en diffraction de rayons X a été réalisée. La figure III-1 représente les diffractogrammes obtenus.

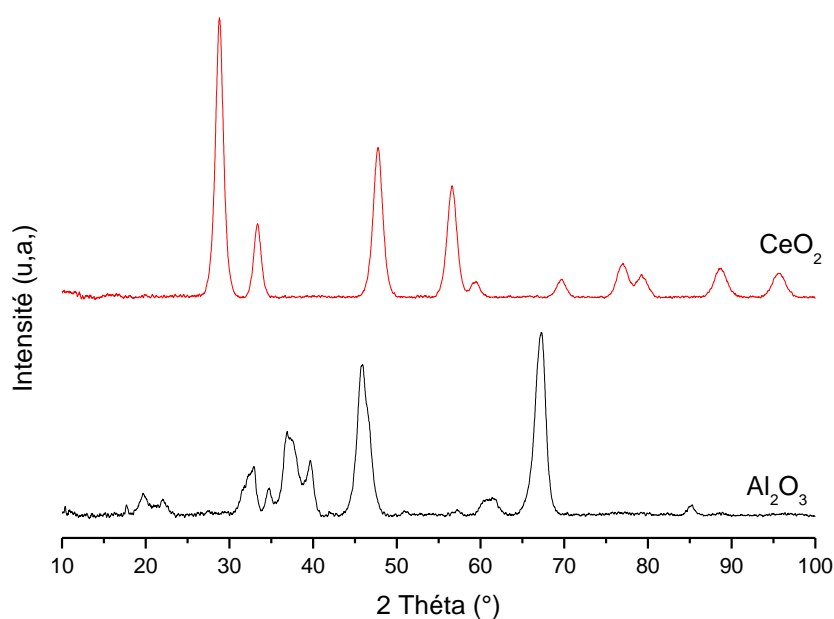


Figure III-1. Diffractogrammes des supports Al₂O₃ et CeO₂

Le diffractogramme de l'alumine montre deux variétés de cet oxyde : l'alumine γ (fiche JCPDS- ICDD 50-0741) et l'alumine δ (fiche JCPDS- ICDD 46-1215). A partir du diffractogramme de la cérine, nous avons pu mettre en évidence la présence de la structure cristalline du dioxyde de cérium CeO₂ (fiche JCPDS- ICDD 34-0394).

II.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique des supports Al₂O₃ et CeO₂ a été établie par adsorption d'azote selon la méthode BET. Le tableau III-1 présente les résultats obtenus.

Tableau III-1 : Aires spécifiques des supports

Support	Aires spécifiques (m ² .g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	97
CeO ₂	65

Les supports étudiés présentent des aires spécifiques différentes. En effet, l'alumine présente une surface spécifique de 97 m².g⁻¹ plus importante que celle de la cérine 65 m².g⁻¹. Ce paramètre pourrait avoir une influence sur l'activité catalytique en oxydation du CO et/ou réduction de NO.

II.2. Caractérisation de la phase métallique

Les catalyseurs préparés par imprégnation humide des supports commerciaux Al₂O₃ et CeO₂ par 1% du précurseur métallique de platine, rhodium ou palladium ont été caractérisés de façon à déterminer leurs accessibilités métalliques ainsi que leurs tailles des particules. Pour cela deux techniques ont été employées, la chimisorption d'hydrogène et la microscopie électronique en transmission dont la description est faite dans les paragraphes II.3 et II.4 respectivement du chapitre II.

II.2.1. Etude de l'accessibilité métallique des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène

Le tableau III-2 regroupe l'accessibilité métallique et la taille des particules des différents catalyseurs.

Tableau III-2 : Accessibilité métallique et taille des particules issues de la chimisorption d'hydrogène

Catalyseur	Accessibilité métallique (%)	Taille des particules métalliques estimée (nm)
Pd/Al₂O₃	40	2,3
Pt/Al₂O₃	40	2,3
Rh/Al₂O₃	41	2,2
Pd/CeO₂	42	2,2
Pt/CeO₂	40	2,3
Rh/CeO₂	46	2

Les accessibilités métalliques mesurées par chimisorption d'hydrogène et reportés dans le tableau III-2, sont similaires sur l'ensemble des catalyseurs avec une accessibilité métallique d'environ 40 % correspondant à des tailles de particules similaires également d'environ 2,2 nm.

Les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène sont intéressants. En effet, l'accessibilité métallique et la taille de particules similaires vont nous permettre de mener une comparaison pertinente de l'activité catalytique des différents matériaux.

II.2.2. Étude de la microscopie électronique en transmission

Afin d'avoir des informations plus spécifiques sur la morphologie et la composition des échantillons préparés, des analyses TEM ont été effectuées.

Toutefois, l'analyse des catalyseurs supportés sur CeO₂ n'a pas permis de mesurer les particules. En effet, l'insuffisance de contraste, dû au support, a rendu l'observation des

particules métalliques impossible. L'absence de ces données est assez gênante du fait que la chimisorption d'hydrogène a été réalisée selon un protocole spécifique et plus particulièrement dans le cas du catalyseur Pd/CeO₂. L'analyse par microscopie électronique en transmission aurait donc permis de valider les résultats obtenus.

Les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission ainsi que les histogrammes de distribution en taille des particules des trois métaux Pt, Pt et Rh supportés sur Al₂O₃ sont représentés dans la figure III-2.

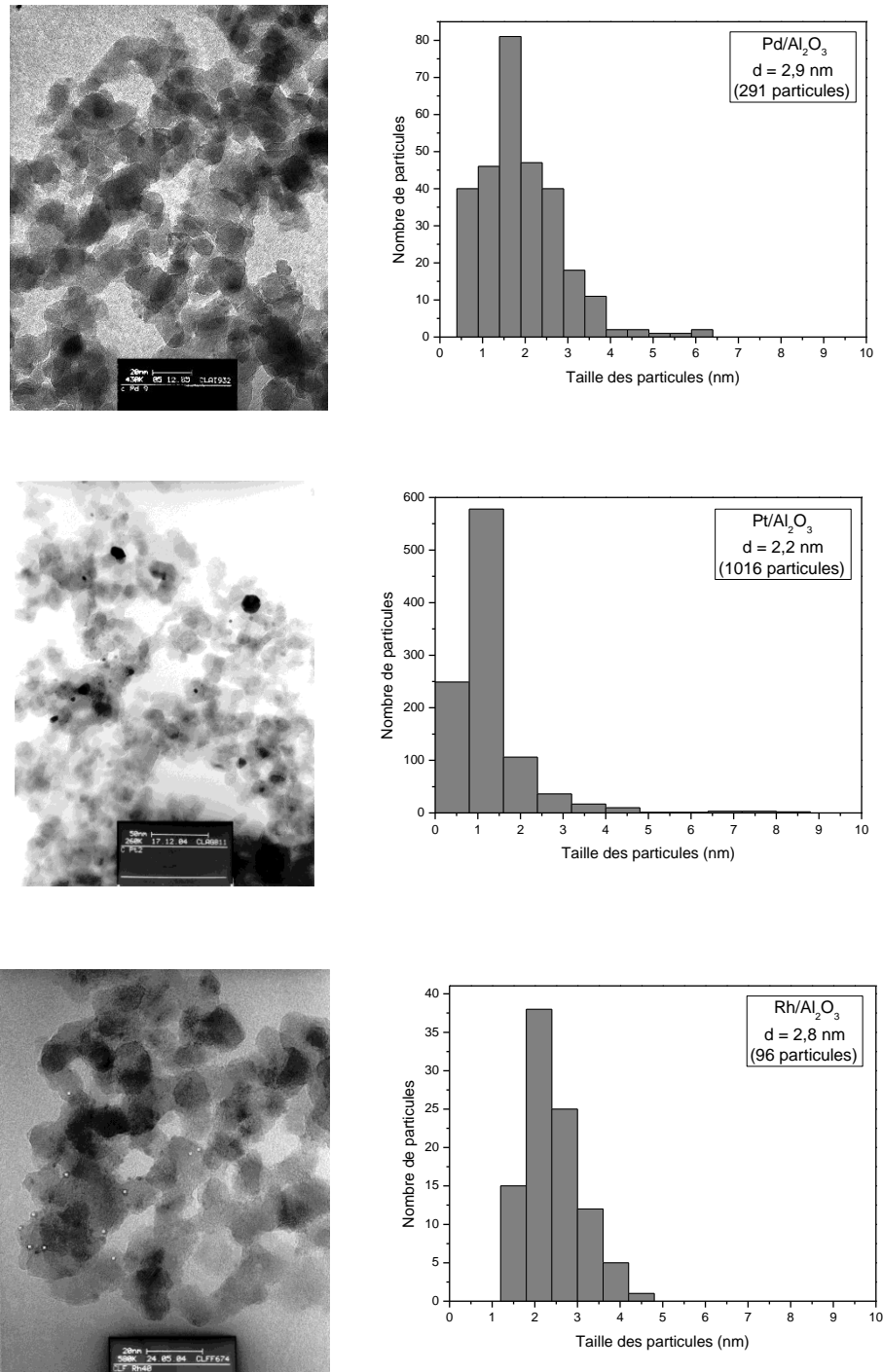


Figure III-2. Clichés MET et répartition en tailles de particules de Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ et Rh/Al₂O₃

La distribution en taille de particules est relativement étroite pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Rh/Al₂O₃ contrairement au catalyseur Pd/Al₂O₃ qui présente une répartition assez

large. Ce qui signifie que ce dernier est moins homogène que les deux autres catalyseurs. De plus les particules sont bien dispersées à la surface de l'alumine comme le montre les clichés MET.

Le tableau III-3 récapitule les résultats de taille de particules calculés par chimisorption d'hydrogène et ceux mesurés par microscopie électronique en transmission pour les catalyseurs Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ et Rh/Al₂O₃.

Tableau III-3 : Accessibilités métalliques et tailles de particules issues de la chimisorption d'hydrogène et de microscopie électronique en transmission des catalyseurs supportés sur Al₂O₃

Catalyseur	Taille des particules métalliques par MET (nm)	Taille des particules métalliques par chimisorption d'H ₂ (nm)
Pd/Al₂O₃	2,9	2,3
Pt/Al₂O₃	2,2	2,3
Rh/Al₂O₃	2,8	2,2

Les résultats en taille des particules obtenus par chimisorption d'hydrogène ou microscopie électronique en transmission, sont proches pour les trois métaux Pd, Pt et Rh supportés sur Al₂O₃. Nous pouvons donc considérer que les mesures faites par chimisorption sont correctes pour les catalyseurs supportés sur céline exceptées pour le Pd où un doute subsiste.

Nous avons alors évalué les performances catalytiques de ces matériaux pour la purification du CO₂ issu de l'oxycombustion.

III. Etude de la réactivité des catalyseurs

Le test d'activité catalytique a été réalisé en présence de 20% de CO₂, 10% d'O₂, 0,5% de CO, 0,02% de NO dans de l'hélium, avec un débit total de 200 cm³.min⁻¹ en présence de 150 mg de catalyseur mis en forme et dilué avec du SiC (cf. partie III du chapitre II pour plus de détails).

III.1. Effet de la nature du métal

III.1.1. Activité catalytique des supports seuls

Afin de nous permettre de déterminer si le support a une influence sur la réaction sans addition du métal, une étude a été menée en vue d'observer l'activité catalytique des oxydes Al₂O₃ et CeO₂ vis-à-vis de l'oxydation du CO, de la réduction du NO et de l'oxydation du NO. La figure III-3 présente les résultats obtenus.

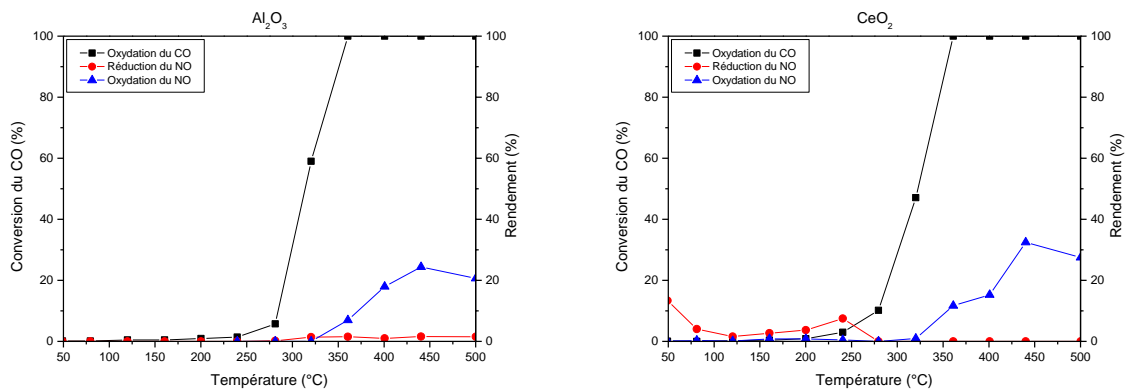


Figure III-3. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température sur les supports Al₂O₃ et CeO₂

III.1.1.1. Réaction d'oxydation du CO

Afin de comparer les différents matériaux, les facteurs T₅₀ et T₉₀ ont été considérés. Ces facteurs correspondent respectivement à la température à laquelle 50 % et 90 % du CO

sont convertis en CO₂. T₉₀ a été préférée au T₁₀₀, en raison de la procédure utilisée pour réaliser le test, en effet en effectuant des paliers tous les 20 °C, il est donc possible que la valeur du T₁₀₀ soit approximative. Le tableau III-4 regroupe les données relatives à ces deux paramètres pour les supports Al₂O₃ et CeO₂.

Tableau III-4 : Températures de demi-conversion du CO (T₅₀) et à 90% de conversion (T₉₀) sur les supports Al₂O₃ et CeO₂

Aires spécifiques (m ² .g ⁻¹)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Al₂O₃	314	348
CeO₂	323	351

Que ce soit avec le facteur T₅₀ ou T₉₀, le même classement est établi indiquant que le support Al₂O₃ est légèrement plus actif que CeO₂. Ceci pourrait être corrélé à la différence de leurs surfaces spécifiques. En effet, le support Al₂O₃ (97 m².g⁻¹) possède une surface spécifique plus importante que celle de CeO₂ (65 m².g⁻¹).

Toutefois, la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone a débuté à partir de 240°C et a augmenté avec l'augmentation de la température jusqu'à obtention d'une oxydation totale à 360°C sur les deux oxydes : Al₂O₃ et CeO₂ (Figure III-3). Il n'y a donc pas d'influence du support seul pour l'oxydation du CO. C'est donc l'interaction métal support qui jouera un rôle important dans la réaction.

III.1.1.2. Réaction de réduction et d'oxydation du NO

Le support Al₂O₃ n'a montré aucune réduction du NO, contrairement au CeO₂ qui présente une légère activité initial de 13 % à 50 °C et une de 7 % à 240 °C (Figure III-3). Une oxydation du NO en NO₂ a été observée sur les deux supports à des températures supérieures à 300 °C.

Afin de comparer le comportement des supports Al_2O_3 et CeO_2 pour la réduction et l'oxydation du NO, une superposition des graphes de rendement a été réalisée et est présentée sur la figure III-4.

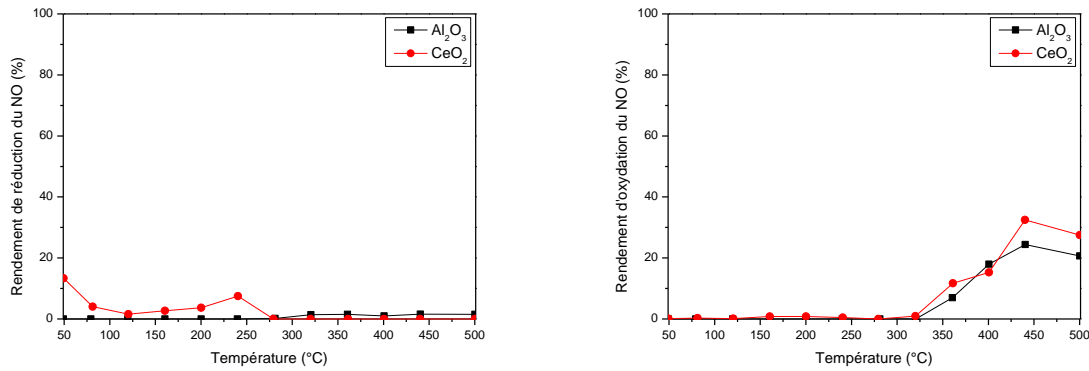


Figure III-4. Rendement de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) du NO sur les supports Al_2O_3 et CeO_2

Nous pouvons observer que l'alumine présente une activité nulle pour la réduction du monoxyde d'azote dans cette gamme de température. En ce qui concerne la cérine, nous pouvons noter une activité initiale de 13% à 50°C et une activité de 7% à 240°C. Cependant, il convient de noter que le calcul de réduction est fait par soustraction, donc il est possible que cela corresponde à un processus d'adsorption de NO et non à une réduction de NO.

En ce qui concerne l'oxydation du monoxyde d'azote, le comportement des deux supports est quasi similaire, à savoir que les deux supports commencent à oxyder le monoxyde d'azote à des températures supérieures à 300°C et atteignent leurs maximums vers 440 °C avec 32% d'oxydation du NO sur le support CeO_2 contre 24% sur le support Al_2O_3 .

Nous pouvons en conclure que les deux oxydes utilisés comme support sont donc inactifs en réduction du NO mais peuvent participer à l'oxydation du NO ainsi que du CO à hautes températures.

III.1.2. Activités catalytiques des métaux nobles supportés sur Al₂O₃

Les catalyseurs préparés à l'aide de 1% de palladium, platine ou rhodium supportés sur Al₂O₃ présentent des accessibilités métalliques équivalentes de l'ordre de 40 %, nous assurant ainsi une bonne comparaison de leurs performances catalytiques présentées dans la figure III-5.

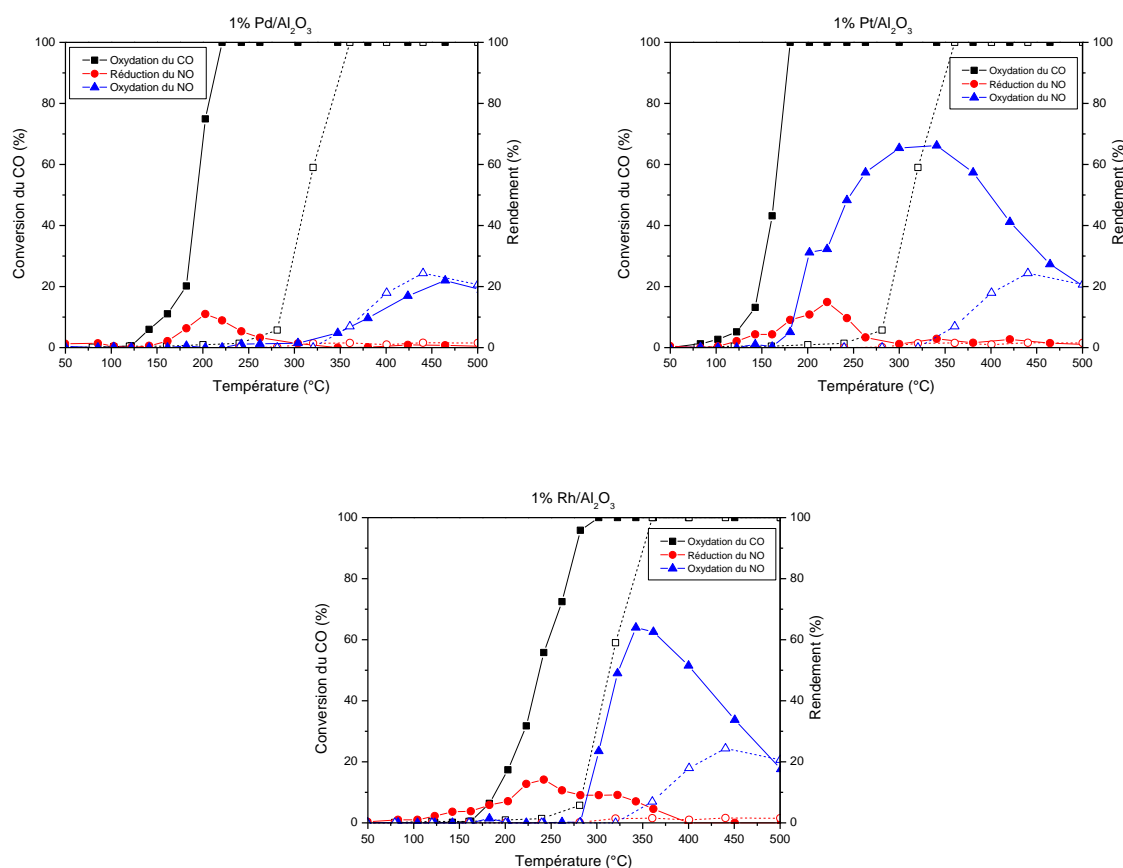


Figure III-5. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température des métaux Pd, Pt et Rh imprégnés sur Al₂O₃ (en pointillé l'activité du support Al₂O₃ non imprégné)

La figure III-5 montre que l'imprégnation du support Al₂O₃ avec une teneur de 1% d'un métal noble (Pd, Pt ou Rh) augmente son activité catalytique pour l'oxydation du CO. En effet, en présence du métal noble, l'oxydation complète du CO a été observée à des températures beaucoup plus basses : 180 °C sur le platine, 220 °C sur le palladium et 300 °C sur le rhodium contre 360°C sur le support Al₂O₃ non imprégné.

Nous constatons également, que l'oxydation du NO devient beaucoup plus importante sur Al₂O₃ imprégnée avec Pt ou Rh avec un décalage vers des températures plus basses par rapport à Al₂O₃ non imprégnée. La présence du Pd a diminué légèrement cette activité catalytique.

Contrairement au support seul qui ne présente aucune activité vis-à-vis de la réduction du NO, les catalyseurs M/Al₂O₃ (avec M = Pd, Pt ou Rh) réduisent le NO avec des rendements de réduction allant de 11% pour le catalyseur Pd/Al₂O₃ à 15% pour le catalyseur Pt/Al₂O₃.

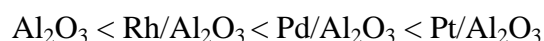
III.1.2.1. Réaction d'oxydation du CO

Les facteurs T₅₀ et T₉₀ sont reportés dans le tableau III-5 suivant pour les métaux nobles supportés sur Al₂O₃.

Tableau III-5 : Températures de demi-conversion (T₅₀) et à 90% de conversion (T₉₀) du CO sur catalyseurs M/Al₂O₃ (avec M = Pd, Pt ou Rh)

Matériaux catalytiques	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Al ₂ O ₃	314	348
Pd/Al ₂ O ₃	194	212
Pt/Al ₂ O ₃	164	176
Rh/Al ₂ O ₃	237	276

Que ce soit avec le facteur T₅₀ ou T₉₀, l'activité catalytique croît selon l'ordre suivant :



La plus faible activité a été montrée par Al₂O₃ qui atteint une conversion totale à haute température, soit 360°C (figure III-4). Cette faible activité est principalement attribuée à l'absence de la phase active.

En présence de la phase active, le platine a montré la meilleure activité catalytique sur ce support suivi par le palladium et enfin le rhodium. Ce résultat est en parfait adéquation avec la littérature. En effet, les catalyseurs à base de Pt et de Pd sont connus comme catalyseurs d'oxydation [12–17].

En ce qui concerne le catalyseur contenant du Rh, Chuang et al ont montré que la réaction NO-CO en milieu oxydant sur un catalyseur Rh/Al₂O₃ se faisait en 2 étapes en fonction de la température [18]. A basse température le NO s'adsorberait sur le Rh favorisant ainsi la réduction de celui-ci à des températures avoisinant les 200 °C. Alors qu'à partir de 300 °C, le CO s'adsorberait plus facilement sur le Rh, favorisant cette fois-ci la réaction d'oxydation. Ceci correspond bien aux résultats obtenus dans nos conditions.

De plus la comparaison des courbes de light-off (figure III-4) et des facteurs T₅₀ et T₉₀ (tableau III-6) montre certaines différences entre les catalyseurs. Les catalyseurs à base de Pt et Pd montrent une montée rapide de la conversion du CO entre T₅₀ et T₉₀, tandis que le catalyseur le moins actif Rh/Al₂O₃ montre une augmentation plus lente. Ivanova et al. ont signalé la même tendance sur des catalyseurs similaires à base de platine et de palladium supportés sur Al₂O₃, avec une gamme de températures d'environ 20 °C entre 10 et 90 % de conversion du CO [1]. Cependant, ces auteurs ont montrés un ordre inverse pour l'oxydation du CO sur ces deux catalyseurs. En effet, le catalyseur Pd/Al₂O₃ présente une activité légèrement supérieure à celle du catalyseur Pt/Al₂O₃ [1]. Cette différence d'activité pourrait être principalement attribuée à l'absence de NO dans leurs flux réactionnel. En effet, Martínez-Arias et al. ont montré que la présence de NO dans le flux réactionnel produit un décalage de l'oxydation du monoxyde de carbone vers des températures plus élevées pour le catalyseur Pd/Al₂O₃ [19].

III.1.2.2. Réactions de réduction et d'oxydation du NO

Afin de comparer les performances des catalyseurs à base de métaux nobles Pd, Pt et Rh supportés sur Al_2O_3 , nous avons superposés les rendements de réduction du NO d'un côté et d'oxydation d'un autre côté pour les trois catalyseurs Pd/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 et Rh/ Al_2O_3 ainsi que le support Al_2O_3 avant imprégnation à titre comparatif.

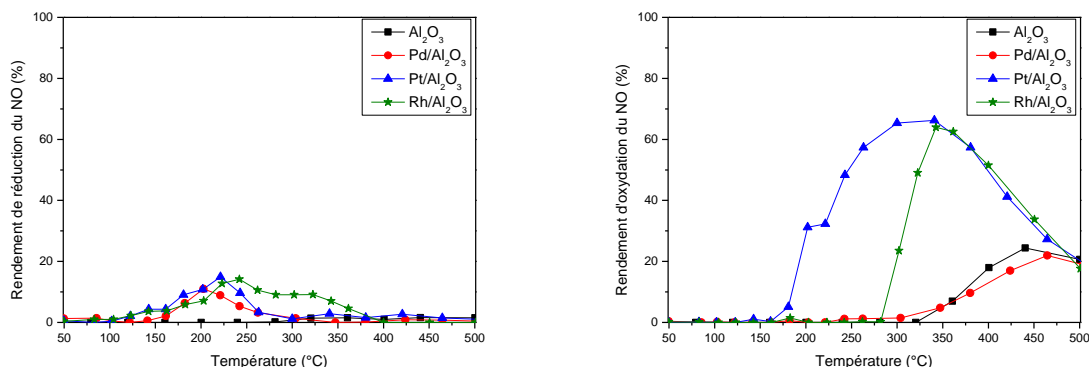


Figure III-6. Rendements de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) du NO sur les métaux nobles (Pd, Pt et Rh) supportés sur Al_2O_3

Contrairement aux catalyseurs à base de palladium et de platine, le catalyseur à base de rhodium montre une fenêtre de réduction plus large [100-400] °C contre [140-300] °C pour le palladium et le platine. De plus, le catalyseur à base de rhodium et celui à base de platine présentent le meilleur rendement de réduction du NO (environ 15% de réduction). Le palladium est le moins performant dans ces conditions. Ce résultat est en adéquation avec la littérature. Shimokawabe et Umeda ont comparé plusieurs métaux supportés sur Al_2O_3 , et ont montrés que les catalyseurs à base de rhodium et de platine sont plus performants pour la réduction de NO par rapport aux catalyseurs à base du palladium [20]. Yokota et al. ont confirmé que sur des catalyseurs à base de métaux précieux supportés sur Al_2O_3 , le platine présente la meilleure performance pour la réduction du NO en milieu oxydant [21].

En ce qui concerne l'oxydation du NO, l'imprégnation de 1% de palladium sur le support Al_2O_3 n'a eu aucun impact. En effet, l'oxydation du NO en NO_2 obtenue avec le catalyseur Pd/ Al_2O_3 est similaire à celle obtenue avec le support seul avant imprégnation. Les catalyseurs à base de platine et de rhodium oxydent le NO jusqu'à 64% à 340°C pour le Rh et 66% pour le Pt à la même température. De plus, le Pt/ Al_2O_3 commence à oxyder le NO à plus

basse température que le rhodium présentant ainsi une fenêtre d'oxydation du monoxyde d'azote plus large.

III.1.3. Activités catalytiques des métaux nobles supportés sur CeO₂

Les catalyseurs à base de palladium, platine ou rhodium supportés sur CeO₂ présentent également des accessibilités métalliques proches de 40 % garantissant ainsi une bonne comparaison de leurs performances catalytiques.

La figure III.7 présente l'activité catalytique des métaux nobles palladium, platine et rhodium déposés sur le support CeO₂.

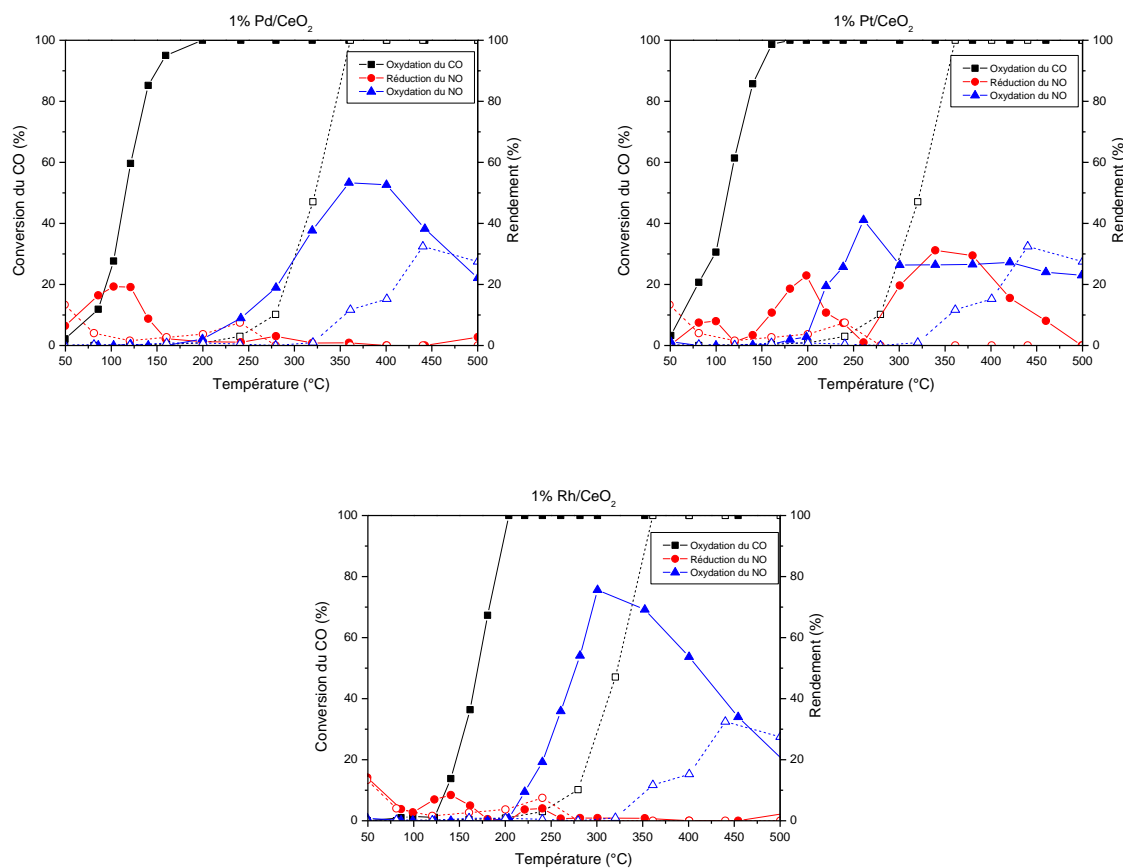


Figure III-7. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température des métaux Pd, Pt et Rh imprégnés sur CeO₂ (en pointillé l'activité du support CeO₂ non imprégné)

Cette figure montre que les catalyseurs Pd/CeO₂ et Pt/CeO₂ commencent à oxyder le CO à partir de 50 °C et atteignent une oxydation totale à 160°C sur le matériau à base de platine et 180°C sur celui à base de Pd, contrairement au catalyseur Rh/CeO₂ qui commence à oxyder le CO plus tard vers 120°C et atteint une oxydation totale vers 200°C. Nous pouvons également remarquer qu'à 100 % d'oxydation du monoxyde de carbone, le NO commence à s'oxyder en NO₂. Ce résultat a été également reporté dans la littérature sur des catalyseurs à base de Pd [11].

Le comportement des catalyseurs pour la réduction du NO change d'un métal à l'autre. Sur le palladium, une seule zone de réduction a été repérée à basse température avec un maximum de réduction de 19 % à 100°C. Sur le platine, trois zones de réduction bien distinctes ont été observées : une première zone entre 50 et 120°C avec un maximum de 8 % à 100 °C, la deuxième zone de réduction [120-260] °C, présente un maximum de 23 % à 200 °C. La troisième zone se présente entre 260 et 500°C avec un maximum de 31 % à 340 °C. Sur le catalyseur à base de rhodium, la réduction du NO sur le support CeO₂ a été observée entre 100 et 180 °C avec un maximum de 8 % à 140°C.

L'imprégnation du support CeO₂ par les métaux Pd, Pt ou Rh a engendré une oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote qui commence à plus basse température par rapport à l'oxyde de cérium seul. Nous pouvons remarquer également que la formation de NO₂ a commencé à peu près aux mêmes températures où le CO a atteint sa conversion maximale pour tous les catalyseurs sans exception. Kolli et al. ont signalé la même tendance sur des catalyseurs de palladium supportés sur Ce_xZr_{1-x}O₂ - Al₂O₃ pour la réaction NO-CO en présence d'oxygène [11].

III.1.3.1. Réaction d'oxydation du CO

Les solides ont été comparés de la même manière que les catalyseurs supportés sur Al₂O₃. Les T₅₀ et T₉₀ ont été reportés dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Températures de demi-conversion (T₅₀) et à 90% de conversion (T₉₀) du monoxyde de carbone sur les catalyseurs M/CeO₂ (avec M = Pd, Pt ou Rh)

Matériaux catalytiques	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CeO₂	323	351
Pd/CeO₂	116	147
Pt/CeO₂	112	145
Rh/CeO₂	170	196

Un classement en fonction du facteur T₅₀ (ou T₉₀) a ainsi pu être effectué afin de comparer les catalyseurs :



Une augmentation de la réactivité est observée lors de l'imprégnation du support CeO₂ par une teneur de 1% du Pd, Pt ou Rh. Les meilleurs catalyseurs de cette étude concernant l'oxydation du monoxyde de carbone sont le Pt/CeO₂ et Pd/CeO₂. Ces deux matériaux présentent des facteurs T₅₀ et T₉₀ quasi-similaires à basse température (Tableau III-6). Le catalyseur Rh/CeO₂ montre une oxydation du monoxyde de carbone à plus haute température avec un T₅₀ de 170 °C.

Yao et al. ont montré que la présence d'un métal noble (Pt, Pd ou Rh) sur la cérine favorisait sa capacité à stocker/échanger des atomes d'oxygènes facilitant ainsi l'oxydation du CO à plus basses températures que ces mêmes métaux nobles supportés sur l'alumine [8]. Ce qui a été confirmé par Vayssilov et al. lors de calculs théoriques sur les transferts entre le métal noble et la cérine. Leur modélisation effectuée avec le Pt a démontré qu'il existait deux types de transfert pendant la réaction, d'une part il y a un transfert électronique entre le Pt et la cérine, d'autre part la cérine fournit au Pt un oxygène activé favorisant ainsi les réactions d'oxydation [22].

III.1.3.2. Réactions de réduction et d'oxydation du NO

Afin de comparer les performances catalytiques de nos matériaux vis-à-vis de la conversion du monoxyde d'azote, les rendements de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) de ce dernier sont présentés dans la figure III-8.

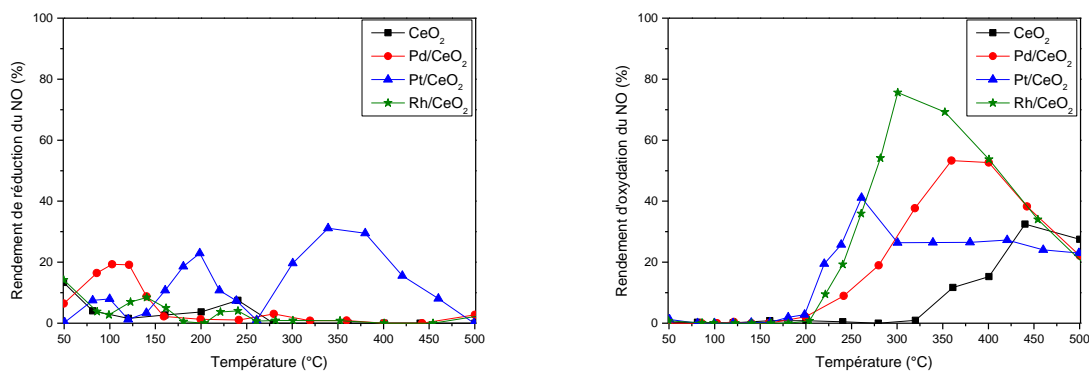


Figure III-8. Rendements de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) du NO sur les métaux nobles (Pd, Pt et Rh) supportés sur CeO₂

Il apparaît clairement que, le choix du métal a un effet primordial sur la réaction de réduction du NO, et celle de son oxydation qui est à éviter. Les profils de réduction semblent différents en fonction de la phase active imprégnée.

La réduction du NO se fait à plus basse température sur le catalyseur Pd/CeO₂ et atteint un maximum de réduction de 19 % à 100 °C. En effet, plusieurs auteurs ont montré une influence de l'interaction Pd-Ce sur l'adsorption du NO [23,24]. Selon Holles et al. la cérine affecte la réaction NO-CO en facilitant la dissociation du NO à l'interface Pd/support favorisant ainsi sa réduction [25].

Le rhodium présente la plus faible réduction de 8 % à 140 °C. Sur ce catalyseur, à basse température [50-100] °C, le profil de réduction du NO correspond parfaitement à celui obtenu sur le support CeO₂ seul. Holles et al. ont également montré un effet bénéfique de la cérine sur des catalyseurs à base de rhodium pour la dissociation de NO [25]. Cependant, cet effet était moins prononcé que sur les catalyseurs à base de palladium selon ces mêmes auteurs [25]. De plus, il a été montré dans la littérature que malgré que le rhodium soit le métal connu pour la réduction de NO, il est sensible à la présence d'oxygène et se désactive

dans des environnements oxydants [26]. Ce qui explique la faible activité du catalyseur Rh/CeO₂ dans nos conditions expérimentales.

Le platine présente un profil encore plus différent pour la réduction du NO. Ce métal présente en effet, trois zones de réduction 50-120, 120-260 et 260-500°C avec un maximum de réduction sur la troisième zone de 31% à 340°C. Malgré son profil un peu surprenant, notre catalyseur est plus performant (31% de réduction) contre 7% reporté dans la littérature sur un catalyseur similaire 1% Pt/CeO₂ avec seulement 2% d'oxygène dans leur flux réactionnel [27]. Cette différence, pourrait être due au fait que leur catalyseur était à l'état oxydé et non réduit contrairement à nos conditions.

L'oxydation du NO semble également varier en fonction du métal. Nous pouvons constater que le catalyseur présentant la meilleure réduction du monoxyde d'azote est celui qui présente la plus faible oxydation de ce dernier et vice versa. En effet, un classement du meilleur catalyseur pour la conversion du NO peut ainsi être établi : **CeO₂ < Rh/CeO₂ < Pd/CeO₂ < Pt/CeO₂**. Ce classement correspond parfaitement à celui réalisé pour l'oxydation du CO.

Ce résultat est très intéressant. En effet, l'objectif de notre étude est de trouver le catalyseur qui peut assurer une oxydation totale du CO avec un maximum de réduction du NO tout en évitant la réaction d'oxydation du NO induit par le grand excès d'oxygène.

Il apparaît clairement que le support a un effet sur la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et de réduction du monoxyde d'azote dans ces conditions. En effet, les catalyseurs dont le support est la cérine imprégnée avec du palladium, du platine ou du rhodium oxyde le monoxyde de carbone à plus basse température par rapport à ces mêmes métaux imprégnés sur l'alumine. En s'intéressant au T₅₀, nous pouvons remarquer que la différence de température entre les deux types de matériaux peut varier de 50 à 80 °C selon le métal. En effet, il a été reporté dans la littérature que le dioxyde de cérium est un promoteur pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone [28]. Shen et al ont reporté la même tendance pour l'oxydation du CO sur des catalyseurs de métaux nobles supportés à base de platine, à savoir que le platine supporté sur des matériaux d'oxydes de cérium présente une activité supérieure à celles des matériaux supportés sur alumine [29]. L'activité supérieure du catalyseur Pt/CeO₂ pourrait être corrélée, selon la littérature à l'interaction entre le platine et

le support CeO₂ qui peut inhiber le frittage du platine [30,31], contrairement au catalyseur Pt/Al₂O₃ [30]. En effet, le support CeO₂ joue un rôle intéressant dans la stabilisation des espèces de platine dans leurs états actifs finement dispersés.

Cette différence d'activité en fonction du support a été également remarquée au niveau de la réduction du monoxyde d'azote. Des rendements de réduction plus élevés ont été obtenus sur le support CeO₂.

III.2. Effet de la présence d'eau dans le flux d'alimentation

Après avoir caractérisés et testés les différents catalyseurs dans les réactions d'oxydation du CO et de réduction du NO par le CO en milieu oxydant, nous avons également étudié l'influence de la présence de 8,2% d'eau sur l'activité des catalyseurs à base de palladium, platine et rhodium. Cette étude a été également effectuée sur le micro pilote utilisé pour les tests sans H₂O. Les conditions expérimentales de ce test sont les suivantes : 150 mg de catalyseur, 20% de CO₂, 10% d'O₂, 0,5% de CO, 0,02% de NO et 8,2% de H₂O avec comme gaz vecteur de l'hélium et un débit total en gaz de 200 mL.min⁻¹ soit une VVH égale à 2,24 10⁴ h⁻¹.

III.2.1. Activité catalytique des supports seuls

Avant toute imprégnation, les supports Al₂O₃ et CeO₂ calcinés à 500 °C ont été évalués en présence de 8,2% d'H₂O vis-à-vis de l'oxydation du CO et de la réduction du NO en milieu oxydant. La figure III-9 présente les résultats obtenus en présence (courbes en pointillés) et en absence d'H₂O (courbes en traits pleins) à titre comparatif.

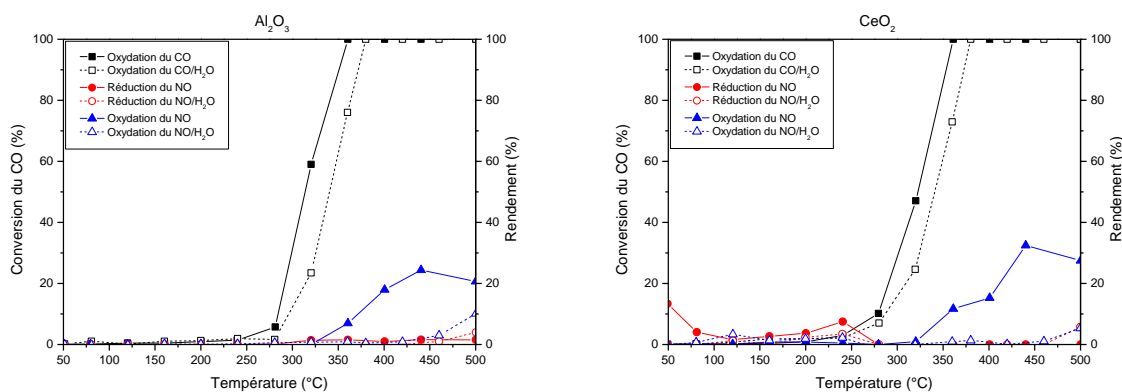


Figure III-9 Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température pour les supports Al₂O₃ et CeO₂ en présence et en absence d'H₂O

Nous pouvons constater un effet inhibitif de l'eau sur l'activité des supports vis-à-vis de l'oxydation du CO et du NO. En effet, une légère désactivation est constatée pour l'oxydation du CO conduisant à une oxydation complète à 20°C plus tard, soit 380°C sur les deux supports Al₂O₃ et CeO₂ au lieu de 360 °C en absence d'eau. Pour la conversion du monoxyde d'azote, une désactivation quasi-complète a été répertoriée pour les supports en question et notamment aucune réduction du NO n'a été observée.

III.2.1.1. Réaction d'oxydation du CO

Les matériaux ont été comparés de la même manière que pour les tests d'oxydation catalytique totale du monoxyde de carbone en absence d'H₂O. C'est-à-dire en se basant sur les facteurs T₅₀ et T₉₀. Ces facteurs ont été reportés dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Températures de demi-conversion (T_{50}) et à 90% du CO de conversion (T_{90}) des supports Al_2O_3 et CeO_2 en présence et en absence d' H_2O

Conversion du CO	T_{50} (°C)		T_{90} (°C)	
	Sans H_2O	Avec H_2O	Sans H_2O	Avec H_2O
Al_2O_3	314	342	348	370
CeO_2	323	342	351	370

Les résultats obtenus montrent que, la différence observée en absence d'eau pour l'oxydation du CO, disparaît complètement en présence d' H_2O , conduisant ainsi à des courbes superposables (tableau III-7).

III.2.1.2. Réactions de réduction et d'oxydation du NO

Les rendements de réduction et d'oxydation du monoxyde d'azote sur les deux supports Al_2O_3 et CeO_2 en absence et en présence d'eau sont présentés sur la figure III-10.

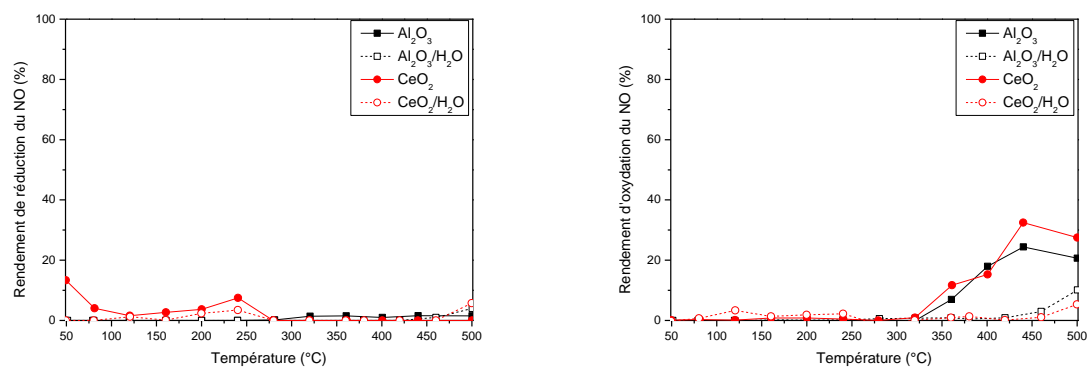


Figure III-10. Rendements de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) du NO sur les supports Al_2O_3 et CeO_2 en présence et en absence d' H_2O

Les résultats présentés dans la figure III-10 montrent qu'en présence de 8,2 % d'eau, la réduction du NO est quasi-nulle sur les deux supports. Concernant l'oxydation du NO, l'activité remarquée en absence d'H₂O à partir de 320 °C diminue très fortement jusqu'à 500 °C. A cette température, un léger rendement d'oxydation est observé en présence d'eau de 10 % et 6% sur les supports Al₂O₃ et CeO₂ respectivement.

III.2.2. Activités catalytiques des métaux nobles supportés sur Al₂O₃

Les courbes de la conversion du monoxyde de carbone et des rendements de réduction et d'oxydation du monoxyde d'azote en fonction de la température sur les catalyseurs à base de palladium, platine et rhodium supportés sur alumine sont reportés sur la figure III-11.

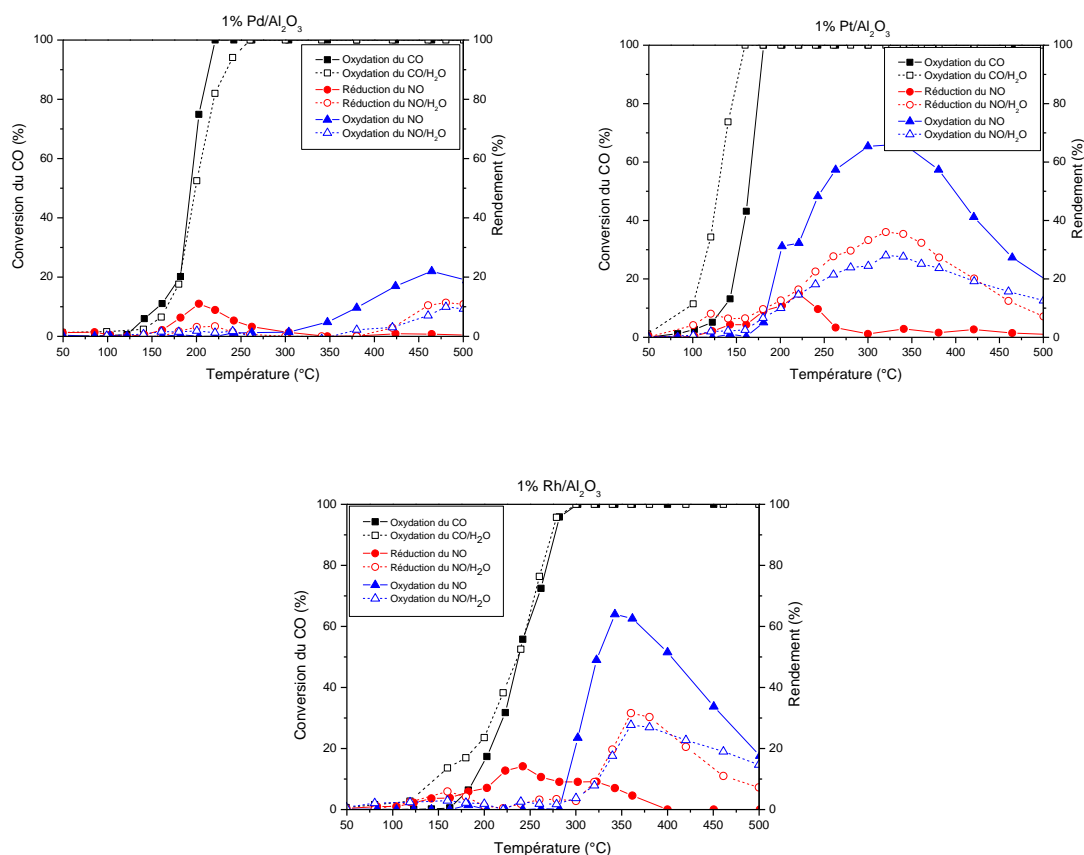


Figure III-11. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température des métaux Pd, Pt et Rh imprégnés sur Al₂O₃ en présence et en absence d'H₂O

Les résultats présentés par la figure III-11 indiquent qu'en présence de 8,2% d'H₂O, la réduction du monoxyde d'azote est plus importante sur les catalyseurs à base de platine et de rhodium supportés sur alumine. Ces deux matériaux présentent un maximum de réduction de 36 % à 320 °C et 32 % à 360 °C respectivement. Le catalyseur à base de palladium a montré un comportement différent de celui des deux autres catalyseurs. En effet, ce catalyseur a perdu son activité de réduction entre 140 et 300°C observée en absence d'eau, et a présenté une légère réduction à haute température avec un maximum de 11 % à 480°C. Cependant, sur l'ensemble des catalyseurs, une baisse d'environ 50% de l'oxydation du monoxyde d'azote par rapport aux tests en absence d'H₂O a été observée.

En ce qui concerne l'oxydation du monoxyde de carbone, un profil quasi-similaire a été observé sur le catalyseur à base de palladium pour des conversions inférieures à 50%. Au-delà de cette valeur, l'eau agit comme un promoteur de la réaction d'oxydation du CO avec une amélioration de 40 °C à conversion totale. Un phénomène inverse a été repéré sur le catalyseur à base de rhodium. En effet, la présence d'eau dans le flux réactionnel diminue la température de conversion pour des conversions inférieures à 50 %. Après 50% de conversion, les profils d'oxydation du monoxyde de carbone en présence et en absence d'eau sont superposables. Le catalyseur à base de platine présente une tendance différente. Sur ce catalyseur la présence de l'eau a permis de baisser toutes les températures de conversion du CO, avec une amélioration de 20 °C à conversion totale.

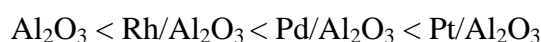
III.2.2.1. Réaction d'oxydation du CO

De la même manière qu'en absence d'eau, les facteurs T₅₀ et T₉₀ seront considérés afin de comparer les performances des catalyseurs en présence d'eau. Le tableau III-8 récapitule les températures T₅₀ et T₉₀ des différents métaux supportés sur Al₂O₃ en absence et en présence d'eau.

Tableau III-8 : Température de demi-conversion du CO (T₅₀) et température à 90% de conversion (T₉₀) des métaux Pd, Pt et Rh supportés sur Al₂O₃ avec et sans H₂O

Matériaux catalytiques	T ₅₀ (°C)		T ₉₀ (°C)	
	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O
Al₂O₃	314	342	348	370
Pd/Al₂O₃	194	199	212	232
Pt/Al₂O₃	164	129	176	150
Rh/Al₂O₃	237	237	276	272

En se basant sur le facteur T₅₀ (ou T₉₀), un classement peut être effectué afin de comparer ces différents catalyseurs :



Les performances des catalyseurs en oxydation du CO en présence de 8,2% de H₂O semblent varier en fonction du métal noble imprégné. Les catalyseurs à base de platine sont les plus actifs suivi par le palladium et enfin le rhodium. Ceci est en adéquation avec la littérature. En effet, le platine est plus performant que le Rh pour la réaction de WGS sur des supports irréductibles tels que l'alumine [32,33].

Les trois métaux réagissent différemment en présence d'eau (figure III-11) cependant le même ordre d'activité pour l'oxydation du monoxyde de carbone a été observé en absence et en présence d'eau.

III.2.2.2. Réactions de réduction et d'oxydation du NO

La figure III-12 regroupe les profils de réduction et d'oxydation du monoxyde d'azote des métaux imprégnés sur le support Al₂O₃.

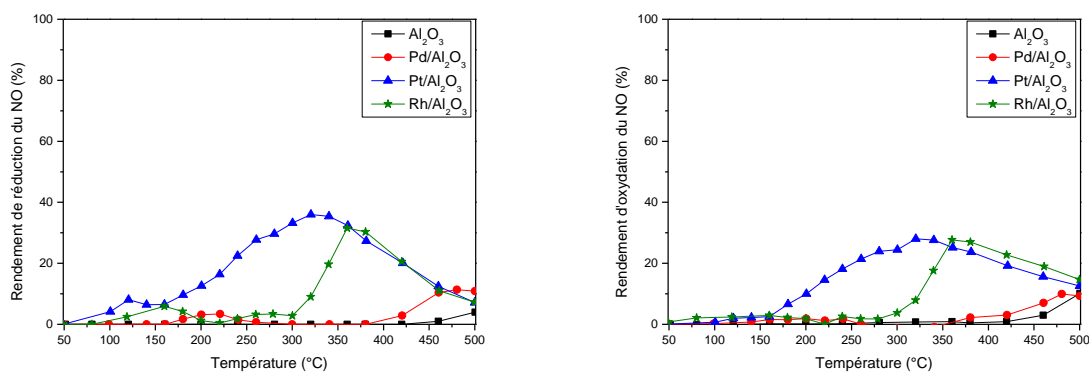


Figure III-12. Rendements de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) du NO sur les métaux nobles Pd, Pt et Rh déposés sur Al_2O_3

D'après la figure III-11 et III-12, il est clair que la présence d'eau dans le flux réactionnel affecte positivement la conversion du monoxyde d'azote, en améliorant significativement la réduction du NO et en réduisant l'oxydation de ce dernier sur les catalyseurs $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ceci pourrait être dû à une réaction entre le monoxyde de carbone et l'eau via la réaction « de gaz à l'eau » appelée aussi « Water Gaz Shift (WGS) » : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Lors de cette réaction, l'hydrogène produit peut agir comme un réducteur du monoxyde d'azote en diazote N_2 ou en NH_3 qui lui aussi peut jouer le rôle de réducteur pour les oxydes d'azote. D'après Malfoy, pour des catalyseurs à base de platine, l'hydrogène et l'ammoniac présentent un pouvoir réducteur plus puissant que le monoxyde de carbone pour réduire le monoxyde d'azote [34].

Nos résultats sont en accord avec la littérature. En effet, Kobylinski et Taylor ont prouvé sur des catalyseurs similaires aux nôtres (platine, rhodium et palladium supportés sur alumine) qu'en présence des deux réducteurs CO et H_2 , le rhodium et le platine réduisent mieux le monoxyde d'azote que le palladium [35].

L'ajout d'eau a eu également un effet bénéfique sur l'oxydation du NO. En effet, la présence d'eau a baissé l'oxydation du NO jusqu'à environ 50% par rapport à l'activité observée en absence d'eau sur ces mêmes catalyseurs.

III.2.3. Activités catalytiques des métaux nobles supportés sur CeO₂

Une étude similaire a été effectuée sur des catalyseurs à base de palladium, platine et rhodium supportés sur le support CeO₂. Les courbes de conversion du monoxyde de carbone et des rendements de réduction et d'oxydation du monoxyde d'azote sont représentées dans la figure III-13.

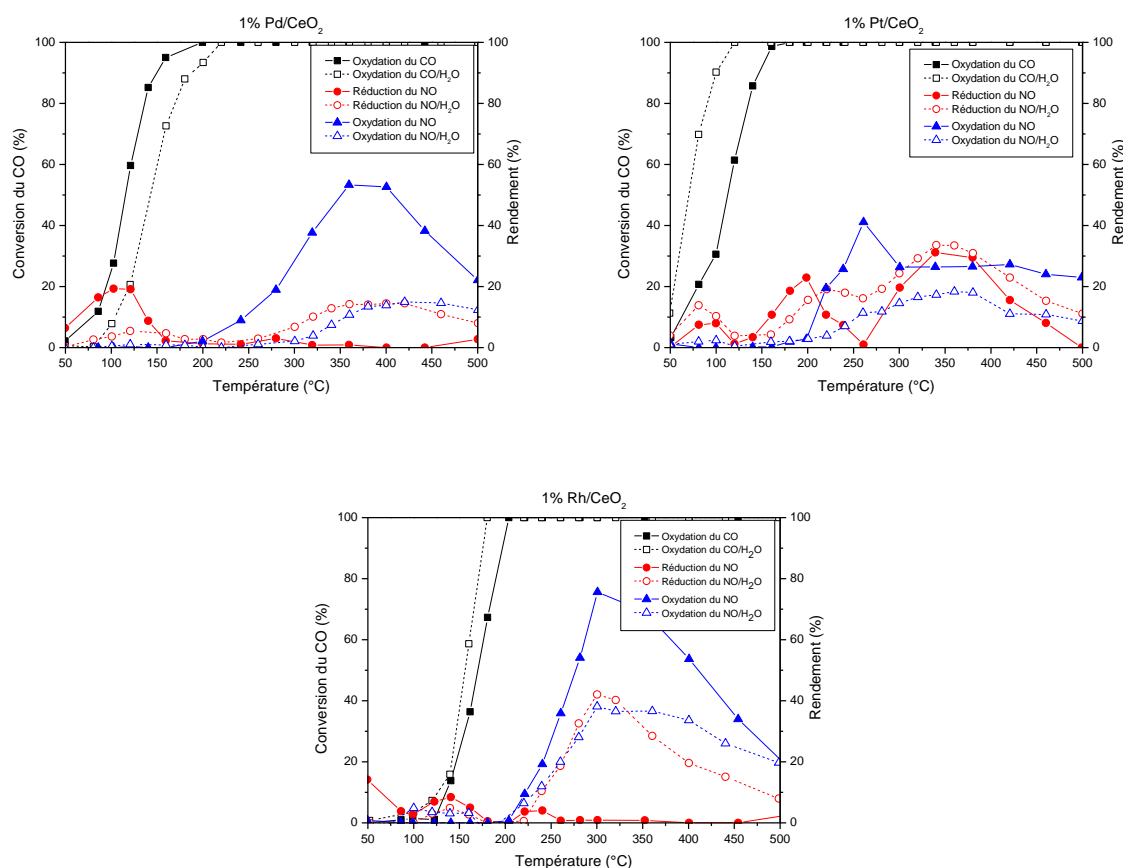


Figure III-13. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température des métaux Pd, Pt et Rh imprégnés sur CeO₂ en présence et en absence d'H₂O

Il apparaît clairement que la présence d'eau dans le flux d'alimentation présente un effet qui est différent selon la nature de la phase active utilisée.

En comparaison avec le test sans eau, nous pouvons distinguer deux zones distinctes de l'effet de l'eau sur le monoxyde d'azote pour le catalyseur à base de rhodium. Il s'agit d'une première zone à basse température [50-200] °C caractérisée par une baisse du

rendement de réduction du NO et d'une seconde zone à haute température [200-500] °C caractérisée par une forte augmentation de la réduction du NO et une baisse de l'oxydation de ce dernier de 50 % par rapport au test sans H₂O. Cette augmentation de la réactivité par rapport au test en absence d'H₂O sur le catalyseur peut être mise en relation avec la production d'hydrogène via la réaction de WGS [32,36] qui peut jouer le rôle d'un deuxième réducteur plus efficace pour éliminer le NO.

Sur le catalyseur à base de palladium, la même tendance a été observée que sur le catalyseur Rh/CeO₂ avec la présence de deux zones dont la première illustre une chute de la réduction de NO et la seconde une légère augmentation de la réduction accompagnée d'une forte diminution de 75% de l'oxydation du NO par rapport au test sans H₂O.

Le catalyseur à base de platine présente des tendances différentes par rapport aux deux autres métaux. En effet, pour la réduction du NO, l'ajout de 8,2% n'a quasiment pas d'effet ce qui implique une bonne résistance de ce métal à l'empoisonnement avec l'eau. Cependant, pour l'oxydation du NO, une chute d'activité a été observée.

Concernant le monoxyde de carbone, une oxydation à plus basse température a été observée sur les catalyseurs à base de platine et de rhodium contrairement au catalyseur à base de palladium.

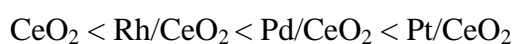
III.2.3.1. Réaction d'oxydation du CO

Le tableau III-9 présente les valeurs T₅₀ et T₉₀ de l'oxydation du monoxyde de carbone sur les matériaux supportés sur CeO₂ en absence et en présence d'H₂O.

Tableau III-9 : Température de demi-conversion du CO (T₅₀) et température à 90% de conversion (T₉₀) des métaux Pd, Pt et Rh supportés sur CeO₂ en présence et en absence d'H₂O

Matériaux catalytiques	T ₅₀ (°C)		T ₉₀ (°C)	
	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O
CeO₂	323	342	351	370
Pd/CeO₂	116	143	147	183
Pt/CeO₂	112	70	145	100
Rh/CeO₂	170	156	196	172

D'après le tableau III-13, l'ajout d'eau au flux réactionnel permet de réduire les températures de conversion T₅₀ et T₉₀ du monoxyde de carbone sur les catalyseurs Pt/CeO₂ et Rh/CeO₂ d'environ 45 °C et 20 °C respectivement. Cette amélioration est due à la réaction du water gaz shift. En effet, l'eau ajoutée joue le rôle d'un deuxième oxydant pour le monoxyde de carbone en plus de l'oxygène, selon la réaction de WGS. Pour le catalyseur à base de palladium, contrairement à ceux à base de platine et de rhodium, a montré une augmentation de ces températures de conversion d'environ 30 °C. Cette différence pourrait être due au fait que le Rh et le Pt soient plus actifs pour la réaction de WGS par rapport au Pd [33]. Un classement effectué en fonction de ce facteur (T₅₀) montre l'ordre suivant :



Le platine présente les meilleures performances pour l'oxydation du CO suivies par le palladium et enfin le rhodium.

Le classement effectué en fonction du facteur T₉₀ : CeO₂ < Pd/CeO₂ < Rh/CeO₂ < Pt/CeO₂ montre une différence par rapport à celui de T₅₀. En effet, l'ordre entre le palladium et le rhodium s'inverse. En effet le rhodium, à haute température, va permettre une importante production d'hydrogène lors de la réaction de WGS lui permettant ainsi de mieux oxyder le CO [32].

III.2.3.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

La figure III-14 présente les résultats obtenus pour la réduction du monoxyde d'azote et l'oxydation de ce dernier en présence de 8,2% d'H₂O sur des catalyseurs à base de palladium, platine et rhodium supportés sur CeO₂.

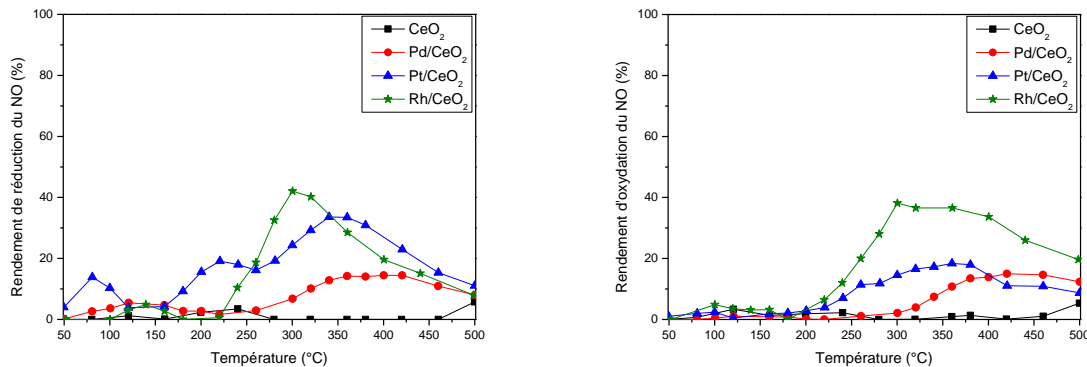


Figure III-14. Rendements de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) du NO sur les métaux nobles Pd, Pt et Rh déposés sur CeO₂

D'une manière générale, l'ajout du métal permet d'augmenter le rendement de réduction du NO et de diminuer le rendement d'oxydation de NO en présence d'eau.

Le meilleur rendement de réduction a été obtenu sur le catalyseur Rh/CeO₂ avec 42 % de réduction à 300 °C, suivi par le catalyseur Pt/CeO₂ avec 34 % de réduction à 340 °C et enfin le catalyseur Pd/CeO₂ avec 14 % de réduction à 360 °C.

L'oxydation du NO suit le même ordre de classement des catalyseurs que pour la réduction du NO.

En comparaison avec les résultats obtenus sur le support Al₂O₃, les métaux nobles supportés sur l'oxyde de cérium paraissent plus performants pour la réduction du monoxyde d'azote en présence d'eau. En effet, il s'avère que la cérine est un promoteur pour ces métaux nobles dans la réaction de « water gaz shift » [37].

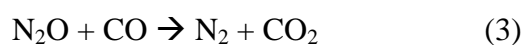
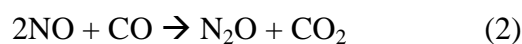
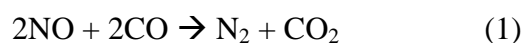
III.2.4. Sélectivité des catalyseurs

Il a été montré dans les paragraphes précédents que le catalyseur Pt/CeO₂ conserve son activité vis-à-vis de la réduction du monoxyde d'azote en absence et en présence d'eau. Cependant, ce catalyseur est connu pour son activité dans la réaction de gaz à l'eau ou réaction de « water gaz shift » qui est susceptible de produire de l'hydrogène, un deuxième réducteur pour le monoxyde d'azote, soit vers l'ammoniac NH₃ qui lui aussi est un réducteur plus puissant que le CO soit directement vers N₂ ou N₂O. Or il a été montré dans la littérature que la sélectivité vers N₂ dépend de la nature du réducteur (chapitre I, paragraphe III.2). Il convient donc d'étudier la sélectivité en absence et en présence de l'eau de ce catalyseur, surtout que ce dernier est le seul catalyseur à présenter trois zones de réductions distinctes. Pour cette fin, le montage photoacoustique décrit dans l'annexe I a été utilisé pour la détection du N₂O. Le tableau III-10 présente la sélectivité en N₂ et N₂O obtenue sur le catalyseur Pt/CeO₂ en présence et en absence d'H₂O. Les points obtenus ont été relevés au maximum de rendement de réduction des trois pics.

Tableau III-10 : Sélectivité en termes de réduction sur le catalyseur Pt supporté sur CeO₂ en présence et en absence d'H₂O

Température (°C)	Sans H ₂ O		Avec H ₂ O	
	N ₂ O (%)	N ₂ (%)	N ₂ O (ppm)	N ₂ (ppm)
80-100 (1^{er} pic de réduction)	1,9	98,1	2,8	97,2
200-220 (2^{ème} pic de réduction)	1,1	98,9	0,8	99,2
340-350 (3^{ème} pic de réduction)	0,2	99,8	0,3	99,7

Il semble donc que dans nos conditions de réaction, le catalyseur Pt/CeO₂ soit très sélectif en diazote avec au moins 98% en absence d'eau. Une très faible sélectivité (<2%) en N₂O a été observée sur les basses températures de conversion. Plus la température augmente plus la sélectivité en N₂ augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne 100%. En absence d'eau, la réduction du NO est assurée par le CO selon les étapes suivantes :



La formation de CO_2 se produit par voie directe (réaction 1) et par voie séquentielle (réactions 2 et 3). Étant donné que la sélectivité de N_2 était quasiment de 100%, nous supposons que la réaction 1 (réaction directe de NO-CO) s'est produite comme une voie de réaction principale. En effet, il a été généralement admis que la formation de N_2O est un intermédiaire dans la réaction globale de NO-CO dans la région à basse température [26].

Cette même tendance a été également observée sur le test en présence d'eau avec une sélectivité en N_2 de 97% à basse température et de 99% à haute température.

La sélectivité pour le catalyseur Rh/CeO₂ présentant la meilleure performance pour la réduction de NO a également été étudiée. Pour ce catalyseur, deux températures ont été choisies (140 et 300°C) correspondant aux deux maximums de réduction observés (figures III-13 et III-14). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III-11 : Sélectivité en termes de réduction sur le catalyseur Rh supporté sur CeO₂ en présence d'H₂O

Température (°C)	N ₂ O (%)	N ₂ (%)
140	1,9	98,1
300	0,2	99,8

Il apparait clairement que le catalyseur Rh/CeO₂ présente une sélectivité très élevée (>98%) pour la réduction de NO vers N₂.

Malgré la faible quantité produite de N₂O, Il convient de préciser que ces deux catalyseurs (Pt/CeO₂ et Rh/CeO₂) produisent plus de N₂O à basse température qu'à haute température. Panayotov et al. ont montré sur des catalyseurs à base de Pt et ou Rh, que le N₂O

est le produit dominant à basse température tandis que le N₂ est presque exclusivement produit à haute température [26]. Ceci n'a pas été le cas sur nos catalyseurs, cependant la tendance est la même.

IV. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons étudié la performance catalytique des matériaux à base de palladium, platine et rhodium supportés sur Al₂O₃ ou CeO₂. L'imprégnation des deux supports avec 1% de Pd, Pt ou Rh a montré une bonne amélioration de l'oxydation du CO et de la réduction du NO.

De manière générale, les résultats obtenus à ce stade sur les catalyseurs supportés sur le dioxyde de cérium sont plus importants que ceux obtenus sur les métaux nobles supportés sur l'alumine pour toutes les réactions étudiées. En effet, pour l'oxydation du CO, la réaction a lieu à une température plus basse dans le cas des catalyseurs 1% M/CeO₂ par rapport aux catalyseurs 1% M/Al₂O₃. Cependant, le même ordre d'activité des trois métaux a été conservé sur les deux supports : Rh < Pd < Pt. Pour l'élimination du NO, le platine supporté sur CeO₂ est le plus performant. Ce catalyseur a présenté la réduction du NO la plus importante (31% de réduction en milieu oxydant à 340°C). De plus, l'oxydation du NO, à éviter, était moins importante que sur d'autres catalyseurs.

Nous avons également mesuré l'impact de la présence de 8,2 % d'eau dans le flux réactionnel sur l'activité catalytique de matériaux à base de palladium, platine et rhodium supportés sur Al₂O₃ ou CeO₂. Cependant, un certain nombre de différences de comportement des catalyseurs a été repérée en fonction du métal de base et du support utilisé.

La présence d'eau a un effet bénéfique sur les différentes réactions. En effet, l'ajout de l'eau a diminué la température de l'oxydation du CO suite à l'ajout d'un troisième oxydant H₂O en plus de NO et O₂. L'ajout d'eau a également baissé l'oxydation du NO et augmenté la réduction de ce dernier suite à la production d'un deuxième réducteur plus performant pour la réduction du NO via la réaction de water gas shift. Ceci a été vérifié sur l'ensemble des catalyseurs à l'exception du Pd supporté sur Al₂O₃ ou CeO₂.

Ainsi, il convient de noter que les deux meilleurs catalyseurs Pt/CeO₂ et Rh/CeO₂, étaient sélectifs à plus de 97% en diazote. En revanche, la sélectivité n'est que très peu modifiée par une variation de température dans nos conditions.

Toutefois, au vu de cette étude, il apparaît clairement que la nature du métal influence les performances obtenues sur les différentes études, et que le platine et le rhodium présentent les meilleures performances dans ces conditions. Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont également permis d'apprécier l'influence de différents supports sur les performances de ces catalyseurs.

Références bibliographiques

- [1] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin, Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 57–71. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.024.
- [2] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* 216 (2003) 433–442. doi:10.1016/S0021-9517(02)00067-2.
- [3] P. Granger, V.I. Parvulescu, Catalytic NO_x abatement systems for mobile sources: From three-way to lean burn after-treatment technologies, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155–3207. doi:10.1021/cr100168g.
- [4] E.P. Parry, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *J. Catal.* 2 (1963) 371–379. doi:10.1016/0021-9517(63)90102-7.
- [5] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today.* 27 (1996) 497–532. doi:10.1016/0920-5861(95)00163-8.
- [6] C. Bin Wang, H.G. Lee, T.F. Yeh, S.N. Hsu, K.S. Chu, Thermal characterization of titania-modified alumina-supported palladium and catalytic properties for methane combustion, *Thermochim. Acta.* 401 (2003) 209–216. doi:10.1016/S0040-6031(02)00567-1.
- [7] E. Aneggi, M. Boaro, S. Colussi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, *Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends*, 1st ed., Elsevier B.V., 2016. doi:10.1016/bs.hpcr.2016.05.002.
- [8] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage, *J. Catal.* 86 (1984) 254–265. doi:10.1016/0021-9517(84)90371-3.
- [9] T. Nanba, K.I. Wada, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Obuchi, Enhancement of activity of Ir catalysts for selective catalytic reduction of NO with CO by physical mixing with SiO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 380 (2010) 66–71. doi:10.1016/j.apcata.2010.03.028.
- [10] I. Nakamura, T. Fujitani, Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111), *Catal. Surv. from Asia.* 13 (2009) 22–29. doi:10.1007/s10563-009-9064-x.
- [11] T. Kolli, K. Rahkamaa-Tolonen, U. Lassi, A. Savimäki, R.L. Keiski, Comparison of catalytic activity and selectivity of Pd/(OSC+Al₂O₃) and (Pd + OSC)/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Today.* 100 (2005) 297–302. doi:10.1016/j.cattod.2004.09.064.
- [12] H.L. Tidahy, S. Siffert, J.F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z.Y. Yuan, A. Vantomme, B.L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T.B. N’Guyen, J.M. Giraudon, G. Leclercq, New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO₂, TiO₂ and ZrO₂-TiO₂ catalysts for VOCs total oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 310 (2006) 61–69.

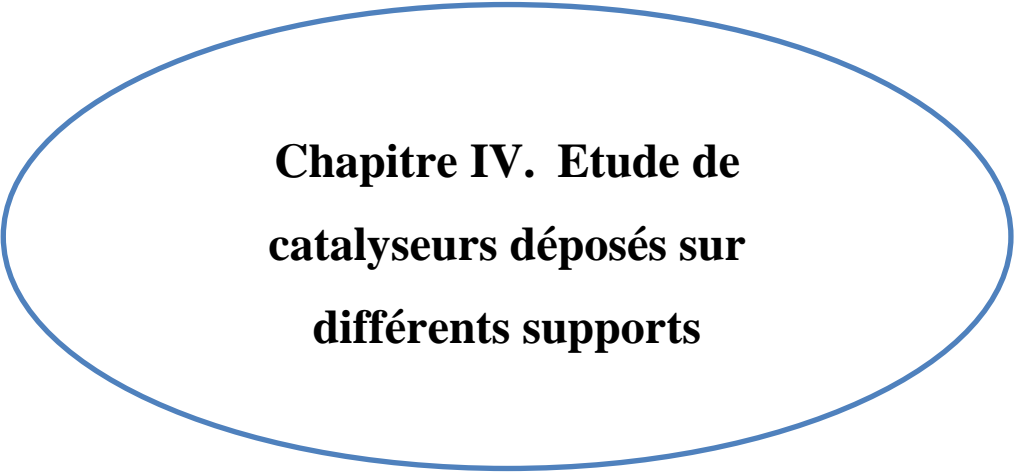
doi:10.1016/j.apcata.2006.05.020.

- [13] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX), *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 59–66. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.008.
- [14] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism, *J. Catal.* 237 (2006) 17–28. doi:10.1016/j.jcat.2005.10.015.
- [15] I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H₂ gas purification for fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 195–203. doi:10.1016/j.apcatb.2003.10.016.
- [16] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃, *J. Catal.* 171 (1997) 93–105. doi:10.1006/jcat.1997.1856.
- [17] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks, *Top. Catal.* 51 (2008) 76–88. doi:10.1007/s11244-008-9116-x.
- [18] S.S.C. Chuang, C.-D. Tan, Mechanistic Studies of the NO–CO Reaction on Rh/Al₂O₃ under Net-Oxidizing Conditions, *J. Catal.* 173 (1998) 95–104.
- [19] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, Light-off behaviour of PdO/γ-Al₂O₃ catalysts for stoichiometric CO-O₂ and CO-O₂-NO reactions: A combined catalytic activity-in situ DRIFTS study, *J. Catal.* 221 (2004) 85–92. doi:10.1016/S0021-9517(03)00277-X.
- [20] M. Shimokawabe, N. Umeda, Selective Catalytic Reduction of NO by CO over Supported Iridium and Rhodium Catalysts, *Chem. Lett.* 33 (2004) 534–535. doi:10.1246/cl.2004.534.
- [21] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, Catalytic removal of nitric oxide with hydrogen and carbon monoxide in the presence of excess oxygen, *Appl. Surfa.* 122 (1997) 273–277.
- [22] G.N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G.P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K.C. Prince, V. Matolín, K.M. Neyman, J. Libuda, Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles, *Nat. Mater.* 10 (2011) 310–315. doi:10.1038/nmat2976.
- [23] H. Cordatos, R.J. Gorte, CO, NO, and H₂ Adsorption on Ceria-Supported Pd, *J. Catal.* 159 (1996) 112–118.
- [24] D. Ciuparu, A. Bensalem, L. Pfefferle, Pd–Ce interactions and adsorption properties of

- palladium: CO and NO TPD studies over Pd–Ce/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B.* 26 (2000) 241–255.
- [25] J.H. Holles, M. a. Switzer, R.J. Davis, Influence of Ceria and Lanthana Promoters on the Kinetics of NO and N₂O Reduction by CO over Alumina-Supported Palladium and Rhodium, *J. Catal.* 190 (2000) 247–260. doi:10.1006/jcat.1999.2780.
- [26] D. Panayotov, M. Khristova, M. Velikova, Interactions NO-CO and O₂-NO-CO on and on γ -Al₂O₃- and CuCo₂O₄/ γ -Al₂O₃-supported Pt, Rh and Pt-Rh catalysts, a transient response study, *Appl. Catal. B Environ.* 9 (1996) 107–132.
- [27] H. ou Zhu, J.R. Kim, S.K. Ihm, Characteristics of Pt/WO₃/CeO₂/ZrO₂ catalysts for catalytic reduction of NO by CO, *Appl. Catal. B Environ.* 86 (2009) 87–92. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.024.
- [28] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. do C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, Preferential CO oxidation over nanosized gold catalysts supported on ceria and amorphous ceria-alumina, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 10–20. doi:10.1016/j.apcatb.2012.03.037.
- [29] M. Shen, L. Lv, J. Wang, J. Zhu, Y. Huang, J. Wang, Study of Pt dispersion on Ce based supports and the influence on the CO oxidation reaction, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 40–48. doi:10.1016/j.cej.2014.06.058.
- [30] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction, *J. Catal.* 242 (2006) 103–109. doi:10.1016/j.jcat.2006.06.002.
- [31] A. Suzuki, K. Nakamura, R. Sato, K. Okushi, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C.A. Del Carpio, M. Kubo, A. Miyamoto, Development and Application of Sintering Dynamics Simulation for Automotive Catalyst, *Top. Catal.* 52 (2009) 1852–1855. doi:10.1007/s11244-009-9352-8.
- [32] D. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction 1. The kinetics over supported metal catalysts, *J. Catal.* 67 (1981) 90–102. doi:10.1016/0021-9517(81)90263-3.
- [33] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction, *Catal. Today.* 112 (2006) 49–52. doi:10.1016/j.cattod.2005.11.026.
- [34] P. Malfoy, *Reduction catalytique de NO et N₂O par H₂, CO ou C₃H₈*, Université de Lille, 1997.
- [35] T.P. Kobylinski, B.W. Taylor, The catalytic chemistry of nitric oxide. II. Réduction of nitric oxide over noble metal catalysis, *J. Catal.* 33 (1974) 376–384.
- [36] R.K. Kerz, J. Sell, *Dynamic Behavior of Automotive Catalysts III. Transient*

Enhancement of Water-Gas Shift over Rhodium RICHARD, J. *Catal.* 94 (1985) 166–174.

- [37] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 107–114. doi:10.1016/S0926-3373(97)00040-4.



**Chapitre IV. Etude de
catalyseurs déposés sur
différents supports**

Les catalyseurs à base de métaux précieux Pd, Pt et Rh supportés sur l'alumine et l'oxyde de cérium ont montré des performances intéressantes en oxydation du CO et en réduction du NO en milieu oxydant. Les échantillons à base de platine et de rhodium sont ainsi particulièrement actifs et permettent une sélectivité quasi-totale vers le N₂, alors que les catalyseurs à base de Pd sont très sensibles à la désactivation en présence d'eau. C'est pourquoi ce chapitre est dédié à l'étude de l'effet de la nature du support sur des catalyseurs à base de platine et de rhodium.

I. Introduction

En catalyse hétérogène, de nombreux paramètres peuvent influencer sur l'activité et la sélectivité du catalyseur comme la taille des particules métalliques, leur morphologie, ou encore l'interaction métal/support. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les supports peuvent également intervenir dans les réactions catalytiques grâce à leurs propriétés (acide, basique, réductrice...).

Nous avons donc souhaité mesurer l'éventuel impact de supports aux propriétés spécifiques sur l'oxydation du monoxyde de carbone et la réduction du monoxyde d'azote dans nos conditions. Différents supports ont été étudiés : TiO₂ pour la forte interaction qu'il crée avec les métaux [1,2], SiO₂ pour ses propriétés neutres [3] et MgO pour sa basicité [3]. Nous avons alors préparé un certain nombre d'échantillons à base de platine ou rhodium déposés sur ces supports. Après détermination de leur accessibilité métallique, ces catalyseurs ont été évalués dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et de réduction du monoxyde d'azote en milieu oxydant et comparés aux échantillons supportés sur alumine et cérium. De plus, nous avons étudiés leurs résistances en présence d'eau ainsi que la sélectivité vers N₂ pour la réduction de NO.

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1. Caractérisation des supports

Les supports commerciaux étudiés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par mesure de leur surface spécifique.

II.1.1. Caractérisation structurale des supports par Diffraction des Rayons X (DRX)

Afin de de déterminer les structures cristallines des supports utilisés, la méthode de diffraction des rayons X a été utilisée et les diffractogrammes obtenus sont reportés sur la figure IV-1.

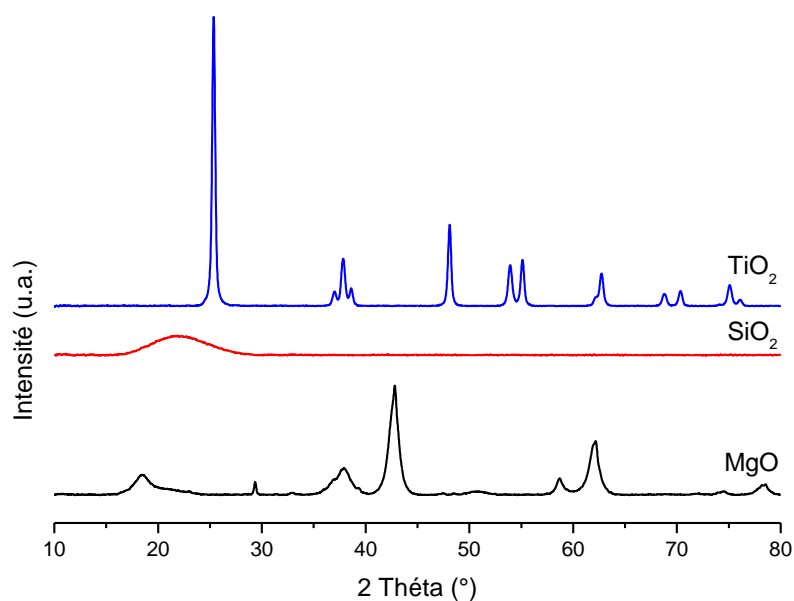


Figure IV-1. Diffractogrammes des supports MgO, SiO₂ et TiO₂

Le diffractogramme du MgO montre bien la présence d'une seule phase cristalline, MgO periclase, indexée par son numéro de fiche JCPDS-ICDD n°45-0946.

Le diffractogramme de la silice montre plutôt une structure amorphe (fiche JCPDS-ICDD n°51-1379).

Le titane, quant à lui présente deux variétés différentes qui sont : le TiO₂ anatase (fiche JCPDS-ICDD n°21-1272) et le TiO₂ rutile (fiche JCPDS-ICDD n°21-1276).

II.1.2. Surface spécifique

Tout d'abord, nous avons caractérisé les propriétés texturales des trois supports utilisés dans ce chapitre afin de déterminer leurs surfaces spécifiques. Le tableau III-1 résume les résultats obtenus.

Tableau IV-1 : Surfaces spécifiques des supports

Support	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
MgO	36
SiO₂	300
TiO₂	43

Les supports commerciaux étudiés présentent des aires spécifiques variés. En effet, la surface spécifique du MgO est légèrement inférieure à celle du titane et présentent tous les deux des surfaces spécifiques d'environ 40 m².g⁻¹. La silice quant à elle, présente une surface spécifique largement supérieure d'une valeur de 300 m².g⁻¹.

II.2. Caractérisation de la phase métallique

Les catalyseurs à base de métaux nobles (platine et rhodium) supportés sont largement utilisés dans des applications pratiques, tels que le contrôle des émissions de l'automobile, la combustion catalytique et diverses réactions d'hydrogénation. Il a été montré

que la réaction catalytique se produit alors principalement sur la surface métallique accessible. Par conséquent, la taille des particules du métal noble est l'un des facteurs les plus importants pour déterminer l'activité catalytique [4].

Il convient ainsi de caractériser nos matériaux de façon à déterminer leurs accessibilités métalliques ainsi que leurs tailles des particules par chimisorption d'hydrogène et/ou par microscopie électronique en transmission.

II.2.1. Etude de l'accessibilité métallique des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène

Le tableau IV-2 présente les résultats de l'accessibilité métallique et la taille des particules correspondantes du platine et du rhodium sur les différents supports obtenues par chimisorption d'hydrogène selon le protocole décrit dans le chapitre III.

Tableau IV-2 : Accessibilité métallique et taille des particules obtenues par chimisorption d'hydrogène

Catalyseur	Accessibilité métallique (%)	Taille des particules métalliques estimée (nm)
Pt/MgO	26	3,6
Pt/SiO₂	65	1,5
Pt/TiO₂	60	1,6
Rh/MgO	13	7,0
Rh/SiO₂	18	5,1
Rh/TiO₂	23	4,0

Les accessibilités métalliques mesurées par chimisorption d'hydrogène et reportés dans le tableau IV-2, montre que les catalyseurs à base de platine présentent des accessibilités métalliques beaucoup plus élevées que leurs homologues à base de rhodium supportés sur les supports MgO, SiO₂ et TiO₂.

La gamme d'accessibilité métallique obtenue sur les différents supports à base de rhodium varie entre 13 et 23 %. Par ailleurs, les tailles de particules estimées de rhodium sont nanométriques, comprises entre 4 et 7 nm. En outre, les catalyseurs à base de platine présentent des accessibilités métalliques entre 26 et 65 %, correspondant à des tailles de particules entre 1,5 et 3,6 nm.

II.2.2. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)

L'accessibilité métallique des catalyseurs déterminée par chimisorption d'hydrogène et ensuite renforcée par des analyses MET.

Les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission ainsi que les histogrammes de distribution en taille des particules de platine et de rhodium sont représentés sur la figure IV-2 et IV-3 respectivement.

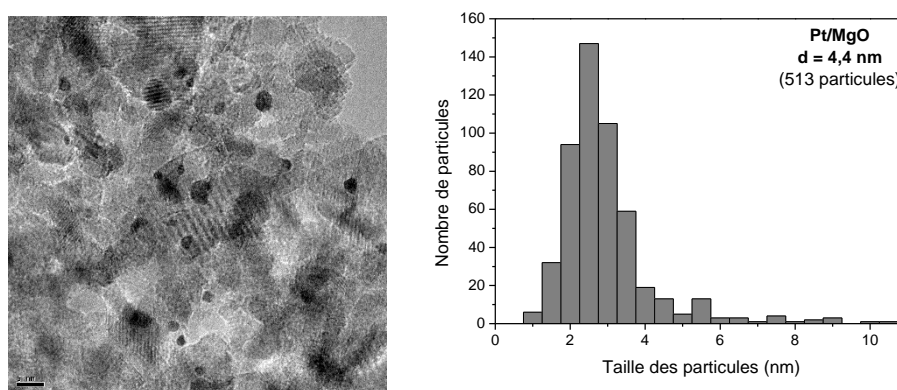


Figure IV-2. Clichés MET et répartition en tailles de particules du platine supporté

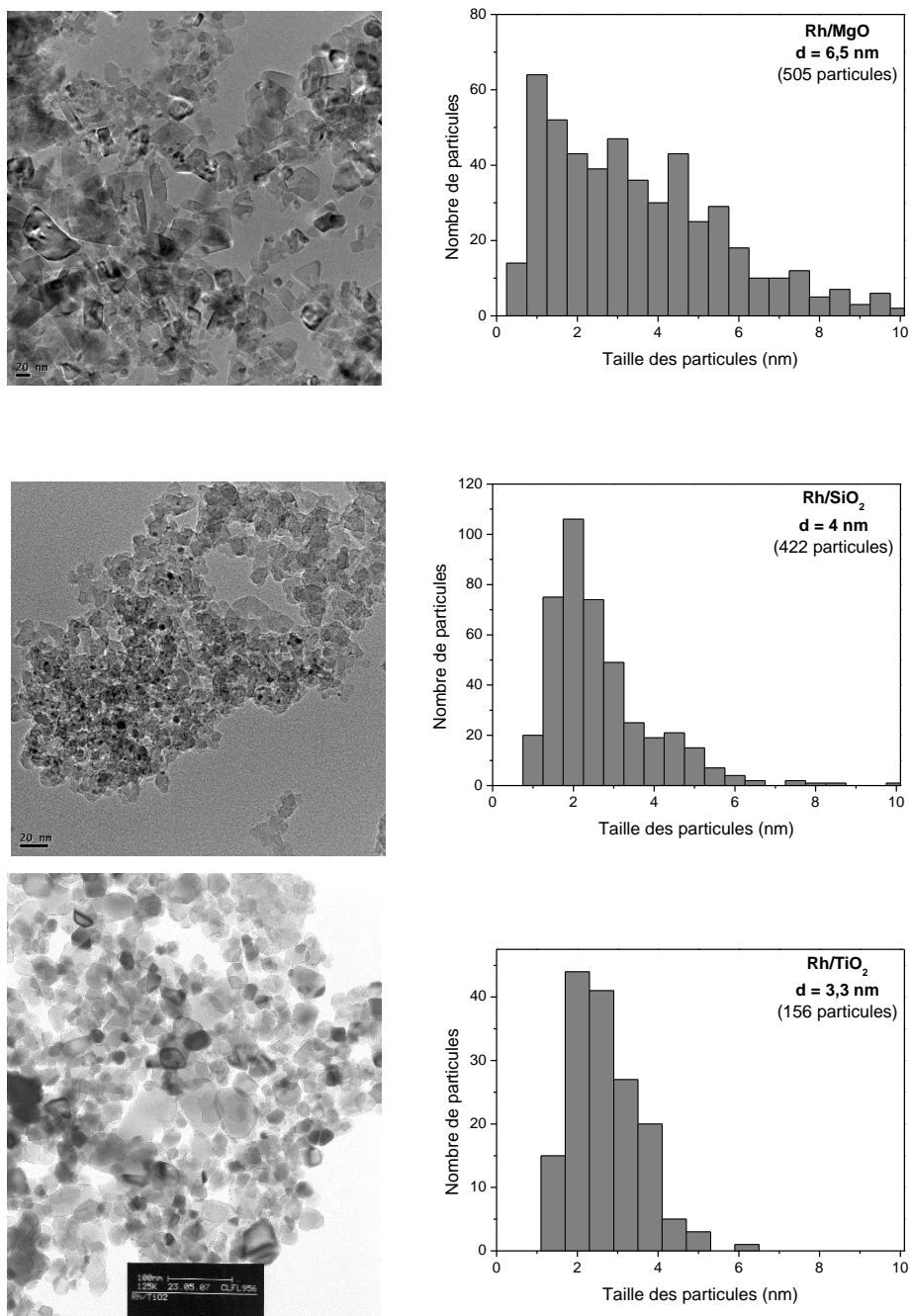


Figure IV-3. Clichés MET et répartition en tailles de particules du rhodium supporté

La distribution en taille de particules est relativement étroite pour les catalyseurs à base de Rh supportés sur SiO₂ et TiO₂ ainsi que le catalyseur Pt/MgO, contrairement au catalyseur Rh/MgO qui présente une répartition assez large. Ceci signifie que ce dernier est moins homogène que les deux autres catalyseurs. De plus, d'après les clichés MET, nous pouvons constater que les particules sont bien dispersées à la surface des différents supports.

Le tableau IV-3 récapitule les résultats de taille de particules estimées par chimisorption d'hydrogène et celles mesurées par microscopie électronique en transmission des catalyseurs à base de platine et de rhodium.

Tableau IV-3 : Comparaison des tailles de particules obtenues par chimisorption d'hydrogène et de microscopie électronique en transmission des différents catalyseurs

Catalyseurs	Taille des particules métalliques par MET (nm)	Taille des particules métalliques par chimisorption H ₂ (nm)
Pt/MgO	4,4	3,6
Pt/SiO₂	---	1,5
Pt/TiO₂	---	1,6
Rh/MgO	6,5	7,0
Rh/SiO₂	4,0	5,1
Rh/TiO₂	3,3	4,0

D'après le tableau, nous pouvons constater une assez bonne corrélation entre les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et ceux obtenus par microscopie électronique en transmission.

III. Etude de la réactivité des catalyseurs

Pour évaluer l'activité des matériaux catalytiques à base de platine et de rhodium déposés sur différents supports, deux mélanges gazeux, NO-CO-O₂ et NO-CO-O₂-H₂O, ont été étudiées.

III.1. Effet de la nature du support

Avant toute imprégnation, les performances des supports calcinés ont été déterminées.

Comme dans le cas des supports Al₂O₃ et CeO₂ présentés dans le chapitre III, les supports MgO, SiO₂ et TiO₂ oxydent le monoxyde de carbone totalement à très haute température ($T \geq 360$ °C) mais ne présentent aucune activité vis-à-vis de la réduction du NO dans ces conditions.

III.1.1. Activités catalytiques des catalyseurs à base de platine supporté

Les performances catalytiques des catalyseurs à base de platine ont été évaluées pour la purification du CO₂ dans les conditions d'oxycombustion afin d'éliminer simultanément le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote. Les profils de conversion du CO et de réductions et d'oxydations du NO en fonction de la température du platine déposés sur différents supports sont exposés dans la figure IV-4.

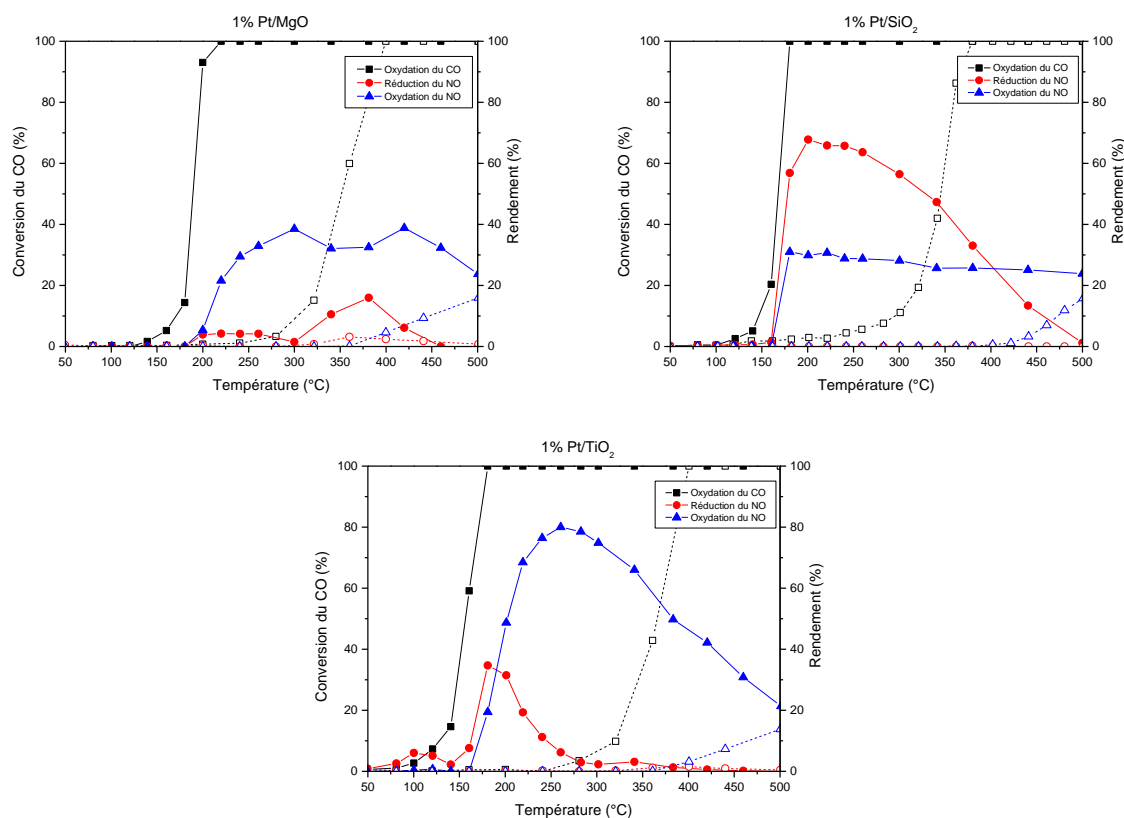


Figure IV-4. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température des catalyseurs à base de platine (en pointillé l'activité du support correspondant non imprégné)

Qu'il soit sur la silice ou le titane le platine présente une activité quasi-similaire pour l'oxydation du CO. Une activité qui débute vers 100-120 °C et qui atteint sa totalité à 180 °C. Sur le support MgO, l'activité du platine débute plus tard à 140 °C avec une oxydation complète du monoxyde de carbone à 220 °C.

À 100% de conversion de CO, une conversion quasi-totale du NO a été observée sur la silice imprégnée dont 68 % de réduction vers N₂ et/ou N₂O et 30% d'oxydation vers NO₂ à 200°C. Cette réduction reste relativement stable jusqu'à 260 °C puis commence à diminuer jusqu'à un rendement nul à 500 °C. Cependant l'oxydation du NO reste stable.

Contrairement au catalyseur Pt/SiO₂, les catalyseurs Pt/TiO₂ et Pt/MgO, présentent une oxydation du NO plus importante que la réduction du NO.

Il faut noter également que sur le support MgO, la réduction se fait à plus haute température (entre 300 et 460 °C) avec un maximum de réduction de 16% à 380 °C.

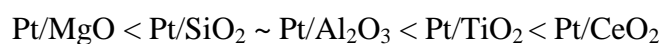
III.1.1.1. Réaction d'oxydation du CO

Afin d'étudier l'effet du support sur des catalyseurs à base de platine pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, les deux facteurs T_{50} et T_{90} seront considérés. Les valeurs correspondant à ces facteurs sont illustrées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4: Températures de demi-conversion (T_{50}) et à 90% de conversion (T_{90}) du CO sur des catalyseurs de platine supportés

Catalyseurs	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
Pt/Al₂O₃	164	176
Pt/CeO₂	112	145
Pt/MgO	190	199
Pt/SiO₂	168	176
Pt/TiO₂	156	174

En se basant sur le facteur T_{50} (température à 50 % de conversion), un classement par ordre croissant des supports peut être établi :



Il apparait clairement que, sur les catalyseurs à base de platine, le support semble avoir une influence sur la réaction. La cérine permet d'avoir la meilleure activité. En effet, avec ce support, l'oxydation se fait à plus basse température. L'alumine, la silice et le titane induisent une activité moyenne et assez proche, tandis que le support MgO permet une oxydation à plus haute température.

Selon la littérature, il semble y avoir une relation entre la taille des particules de platine et la réaction d'oxydation du CO. En effet, la conversion du CO en CO₂ augmente avec l'augmentation de la dispersion sur des catalyseurs à base de platine sur différents supports : Al₂O₃ [4], CeO₂ [5], SBA-15 [6]... Ceci pourrait expliquer la faible activité du catalyseur Pt/MgO, qui présente la plus faible dispersion (26%). Cependant, les catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/TiO₂ ont les meilleures dispersions (D=65 et 60 % respectivement) et pourtant ils sont moins actifs que le catalyseur Pt/CeO₂ (D=40 %). Ceci pourrait être expliqué par la capacité de ce dernier à mobiliser l'oxygène. En effet, plusieurs travaux ont montré que l'oxydation du CO par rapport à l'oxyde de cérium est obtenue par l'adsorption du CO et le départ d'un atome d'oxygène du réseau de cérium, ce qui crée des lacunes d'oxygène dans le réseau et la réduction des espèces Ce⁴⁺ en Ce³⁺. L'adsorption du dioxygène régénère les sites d'oxygène du réseau ainsi que la réoxydation des ions métalliques en Ce⁴⁺[7]. De plus, les catalyseurs Pt/CeO₂ et Pt/Al₂O₃ présentent la même dispersion, cependant leurs activités vis-à-vis de l'oxydation du CO sont différentes. Ceci signifie que le paramètre de dispersion n'est pas le seul à contrôler la réaction d'oxydation du CO et que les interactions métal-supports jouent également un rôle important.

III.1.1.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

Nous avons reportés tous les résultats obtenus sur le platine supporté sur les cinq supports commerciaux lors de la réduction du NO (à gauche) et l'oxydation du NO (à droite) figure VI-5.

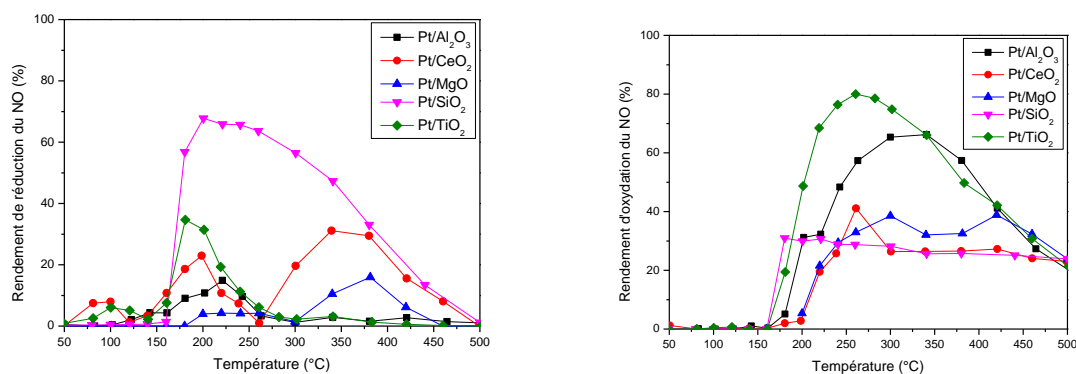


Figure IV-5. Rendements en réduction (gauche) et en oxydation (droite) du NO sur les catalyseurs à base de platine supporté

À l'exception du catalyseur Pt/CeO₂ qui présente trois zones de réduction, pour les autres catalyseurs, la conversion du NO (Fig VI- 5) passe par un maximum à une température définie. Le tableau VI-5 présente ces températures ainsi que le rendement en réduction correspondant. À la température la plus élevée étudiée (500 °C), des quantités négligeables de NO sont réduites sur tous les catalyseurs.

Tableau IV-5 : Températures de demi-conversion (T₅₀) et à 90% du CO de conversion (T₉₀) des supports Al₂O₃ et CeO₂ en présence et en absence d'H₂O

Catalyseurs	Rendement de réduction de NO (%)	T (°C)
Pt/Al₂O₃	15	220
Pt/CeO₂	31	340
Pt/MgO	16	380
Pt/SiO₂	68	200
Pt/TiO₂	35	180

Il apparaît clairement que la silice permet d'obtenir le meilleur rendement de réduction du monoxyde d'azote dans ces conditions, avec un rendement qui s'élève à 68 % suivi par le titane avec une réduction de 35 %. De plus, ces deux supports permettent une réduction de NO à plus basse température (180-200 °C) par rapport aux autres supports. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Yokota et al. qui ont également montré que le catalyseur Pt/SiO₂ est plus performant pour la réduction du NO que Pt/Al₂O₃ en milieu oxydant [8]. Cependant, d'autres auteurs ont reporté que les oxydes réductibles comme le TiO₂, utilisés comme support pour le platine, augmente plusieurs fois l'activité à basse température vis-à-vis de la réaction NO-CO par rapport à l'alumine et la silice [9]. En effet, nos catalyseurs étant réduits, ils permettraient ainsi de favoriser un échange d'électrons entre le TiO₂ et le NO adsorbé à la surface du Pt facilitant ainsi la dissociation de la liaison entre l'azote et l'oxygène du NO.

Outre son activité remarquable à basse température, le catalyseur Pt/SiO₂ présente une grande fenêtre de température de fonctionnement, ce qui est toujours hautement souhaitable pour tout système de réaction catalytique. En effet, cette caractéristique offre une flexibilité pour traiter la conception et la stabilité de l'opération. De plus, ce catalyseur présente une oxydation de NO minime par rapport à tous les autres catalyseurs, ce qui le rend encore plus performant et plus intéressant pour une application industrielle.

L'activité des catalyseurs de platine supporté sur différents supports ne s'explique pas directement par la surface spécifique. Cependant, il semble y avoir une relation entre la taille de particule et la réduction de NO dans ces conditions. En effet, plus la taille de particule est petite, meilleur est le rendement de réduction du NO et ceci a été vérifié sur l'ensemble des supports. De plus, nous supposons, que la différence d'activité observée est due également à des interactions différentes entre la phase active (le platine) et le support imprégné traduit généralement par des effets électroniques importants du support.

Il convient de noter que selon la littérature, il semble y avoir des corrélations entre l'acidité et l'activité catalytique pour la réaction de réduction du NO en présence d'un excès d'oxygène sur les catalyseurs à base de platine. Zhu et al. ont étudié la réaction NO-CO en présence et en absence d'oxygène sur des catalyseurs à base de platine supportés sur divers supports CeO₂, ZrO₂, CeZrO, WO₃/CeZrO et WO₃/ZrO₂. Ils ont constaté que dans un milieu

oxydant, plus d'acidité a conduit à une réduction de NO plus élevée, en particulier dans la plage de température basse (de 300 °C, début de réduction de NO, à 400 °C) [10]. Ceci n'a pas été vérifié lors de notre étude. En effet, par rapport au support alumine, le titane est moins acide [11], cependant l'alumine s'est avérée moins performante que le titane ou la silice qui est neutre. De plus, la réduction maximale obtenue avec leur meilleur catalyseur n'a pas dépassée 18% de réduction à environ 400°C avec uniquement 2% d'O₂. Or notre meilleur catalyseur Pt/SiO₂ présente une réduction beaucoup plus élevée 68 % à 200°C, soit un décalage de 200 °C à plus basse température par rapport à leurs catalyseurs et en présence de cinq fois plus d'oxygène. Cette grande différence d'activité pourrait être due au fait que leurs catalyseurs étaient oxydés et non pré-réduits et/ou due à la faible dispersion de leur meilleur catalyseur. Cependant notre catalyseur supporté sur MgO montre bien qu'un catalyseur possédant des propriétés basiques n'est que très peu actif. Donc l'acidité du support joue certainement un rôle. En effet, le CO₂, présent de manière importante dans notre flux gazeux, va s'adsorber sur les sites basiques du MgO (l'adsorption de CO₂ est une méthode utilisée pour caractériser les sites basiques du CO₂ [3]) et ainsi risque de bloquer toute activité catalytique.

III.1.2. Activités catalytiques des métaux à base de rhodium supportés

L'activité des catalyseurs à base de rhodium a été déterminée pour les réactions simultanées d'oxydation du CO et de réduction du NO dans les conditions d'oxycombustion. La figure IV-6 présente les résultats obtenus.

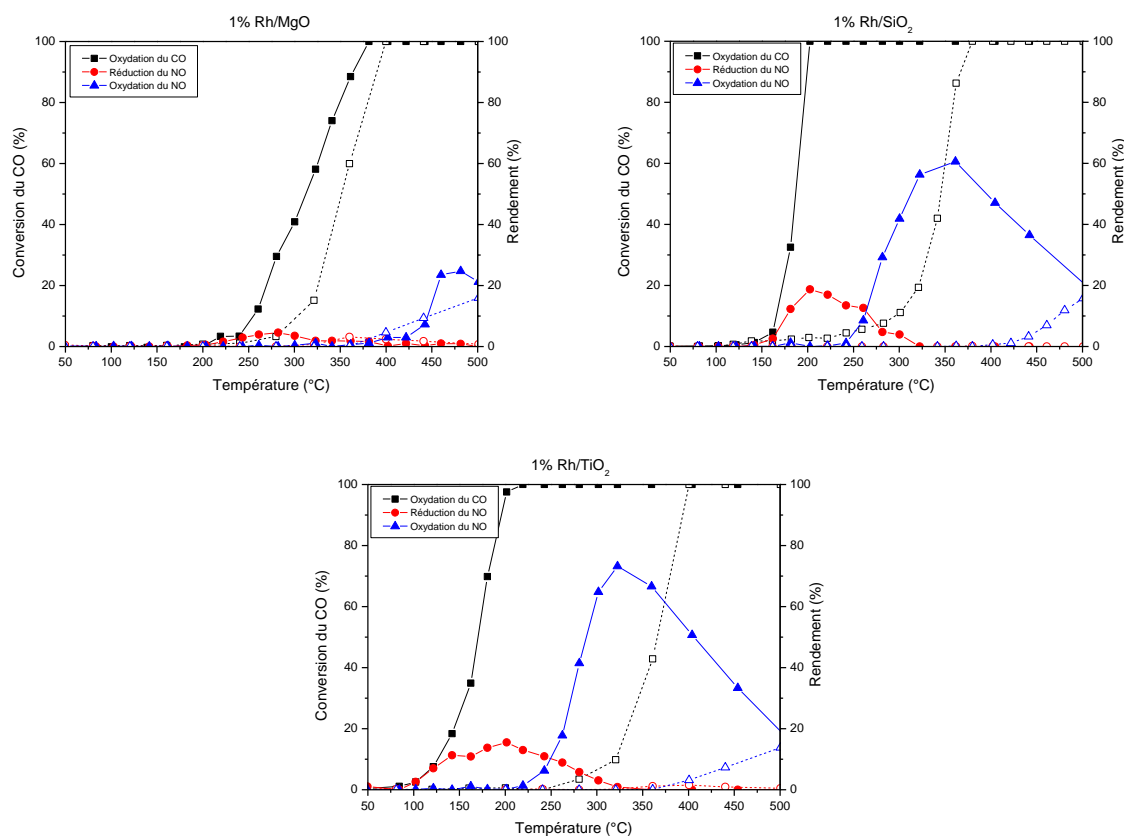


Figure IV-6. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température des catalyseurs à base de rhodium (en pointillés l'activité du support correspondant non imprégné)

Il apparait clairement que le support semble avoir une influence sur les catalyseurs à base de rhodium comme c'était le cas sur les catalyseurs à base de platine (paragraphe précédent). En effet, les catalyseurs Rh/SiO₂ et Rh/TiO₂ présentent un comportement assez proche, à savoir que les deux réactions d'oxydation du CO et de réduction du NO ont eu lieu parallèlement. A conversion totale du CO, la réduction du NO atteint son maximum puis commence à baisser avec l'augmentation de la température. A partir de 250 °C, c'est la réaction d'oxydation de NO qui est favorisée.

Concernant le catalyseur Rh/MgO, une très faible réduction de NO a été observée avec un maximum de 5 % à 280 °C. A plus haute température une légère oxydation du NO a eu lieu.

Une conversion totale du monoxyde de carbone a eu lieu sur l'ensemble des catalyseurs, à des températures inférieures à celles obtenues sur les mêmes supports non imprégnés.

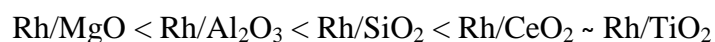
III.1.2.1. Réaction d'oxydation du CO

Afin de comparer les performances des différents catalyseurs à base de rhodium, les facteurs T_{50} et T_{90} seront considérés. Le tableau IV-6 récapitule les résultats obtenus.

Tableau IV-6 : Températures de demi-conversion (T_{50}) et à 90% de conversion (T_{90}) du monoxyde du carbone sur les catalyseurs à base de rhodium

Catalyseurs	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
Rh/Al₂O₃	237	276
Rh/CeO₂	170	196
Rh/MgO	373	424
Rh/SiO₂	188	198
Rh/TiO₂	170	194

Le classement suivant à partir du facteur T_{50} (ou T_{90}) a pu ainsi être effectué (Tableau IV-6) :



Comme dans le cas des catalyseurs platine supporté, les supports réductibles cériine et titane ont les meilleures performances pour la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. La silice et l'alumine présentent des activités moyennes et enfin, nous avons le MgO qui oxyde le CO à plus haute température.

Ces résultats sont en adéquation avec des études très récentes. Guo et al. ont reporté le même ordre d'activité des supports CeO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 imprégnés par CuO-MnO_2 pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone [12]. Ces auteurs ont attribué la bonne activité de la cérine à sa capacité de mobilisation de l'oxygène ainsi qu'aux effets synergiques entre la phase active et le support. Hussain et al. ont également prouvé que la cérine (support réductible) favorise plus la réaction d'oxydation du CO que la silice (support non réductible) [13]. Ils ont expliqué cette différence d'activité par l'interaction catalyseur-support dans laquelle le support réductible joue un rôle significatif par la réaction redox à l'interface du catalyseur.

D'autre part, Wang et al. ont étudié le rôle du support réductible TiO_2 sur la réaction d'oxydation du CO sur le catalyseur Au/TiO_2 et ont attribué la meilleure activité de ce support à un transfert de charge à l'interface métal/oxyde [14].

III.1.2.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

Nous avons reporté les résultats obtenus sur les catalyseurs à base de rhodium déposé sur les différents supports pour la réduction et l'oxydation du NO illustrés respectivement sur la figure IV-7.

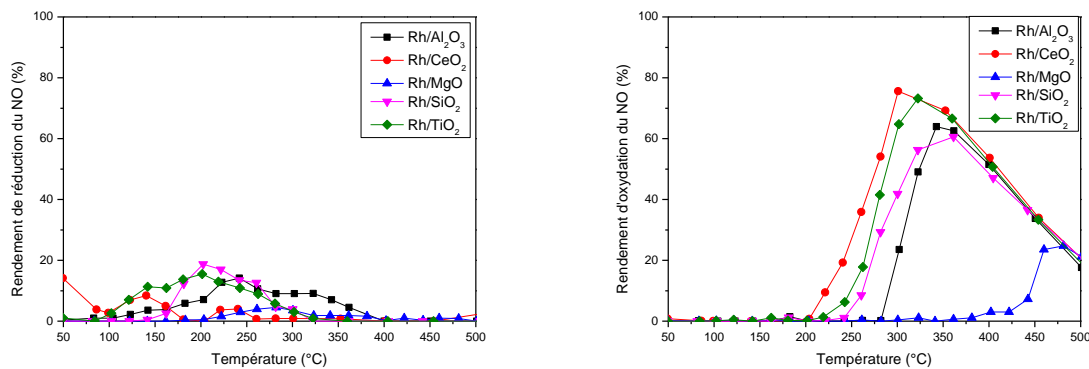


Figure IV-7. Rendements en réduction (gauche) et en oxydation (droite) du NO sur les catalyseurs à base de rhodium supporté

Contrairement aux catalyseurs à base de platine, l'évolution de la réduction du NO en fonction du support sur les catalyseurs à base de rhodium reste assez limitée, n'excédant pas 20 %. Cependant, la zone de réduction est assez similaire sur tous les supports à l'exception du matériau à base de cériine qui présente une faible réduction à plus basse température et celui à base de MgO qui ne montre quasiment pas de réduction dans ces conditions. Il convient donc d'établir un ordre d'activité selon le maximum de réduction. Le classement des catalyseurs Rh en fonction du support est le suivant : $\text{MgO} < \text{CeO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{SiO}_2$

Concernant l'oxydation du monoxyde d'azote, il apparaît clairement que la fenêtre d'oxydation du NO sur les supports Al_2O_3 , CeO_2 , MgO, TiO_2 et SiO_2 imprégnés par le rhodium est moins large que leurs homologues imprégnés par le platine.

A partir de 350 °C (température de fin de réduction notée sur les différents supports imprégnés par le rhodium), le profil d'oxydation est assez similaire avec tous les supports à l'exception du MgO qui n'induit qu'une faible réduction dans ces conditions et une légère oxydation à haute température entre 420 et 500 °C.

Il convient de noter que le support oxyde de magnésium imprégné par le platine ou le rhodium est le moins performant que ce soit pour la réaction de l'oxydation du CO ou de réduction de NO. Ceci pourrait être due à une absorption du dioxyde de carbone (molécule acide) présent dans le flux réactionnel (20%) sur ce support de caractère basique [15]

III.2. Effet de la présence d'eau dans le flux d'alimentation

Dans cette deuxième partie, nous avons étudié l'impact de la présence de 8,2 % d'eau dans le flux réactionnel sur les performances des catalyseurs à base de platine ou rhodium supporté sur la silice ou le titane. Le MgO, n'étant pas apparu performant que ce soit sur le platine ou le rhodium et sur les différentes réactions étudiées, il a été exclu de cette étude.

III.2.1. Activités catalytiques des catalyseurs à base de platine

L'effet de l'eau sur les réactions d'oxydation du monoxyde de carbone et de réduction du monoxyde d'azote a été étudié sur les deux catalyseurs de platine supporté sur la silice et le titane. Le résultat obtenu est reporté sur la figure IV-8.

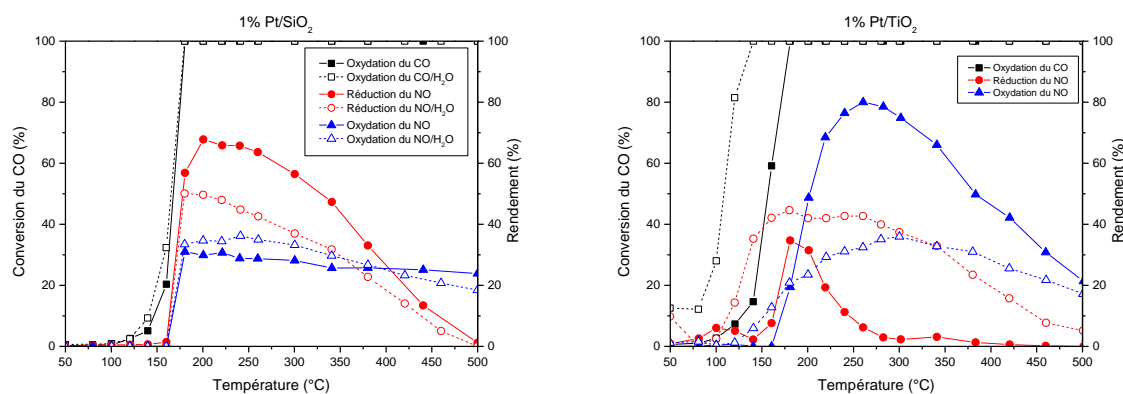


Figure IV-8. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température du Pt imprégné sur SiO_2 et TiO_2 en présence et en absence d' H_2O

Les deux supports imprégnés avec le platine en présence de 8,2 % d' H_2O se comportent différemment. En effet, contrairement au catalyseur Pt/SiO_2 , sur le catalyseur Pt/TiO_2 , une amélioration de l'activité catalytique a été observée. En effet, l'oxydation du monoxyde de carbone a eu lieu à plus basse température. De plus, la réduction du NO est devenue plus importante 45% à 180 °C contre 35 % à cette même température en absence de l'eau. L'oxydation du monoxyde d'azote a également connu une évolution positive en présence d'eau qui se traduit par une baisse de plus de 50 %.

Sur le catalyseur Pt/SiO_2 , la présence d'eau n'a pas eu d'impact sur l'oxydation du monoxyde de carbone ni celle du monoxyde d'azote. Par contre, elle a eu un effet de désactivation sur la réaction de réduction du monoxyde d'azote d'environ 25 %.

Les résultats obtenus sont en corrélation avec une étude réalisée par Kudo et al. Ces auteurs ont également constaté une amélioration d'activité de CO et de réduction du NO en présence d'eau sur Pt/TiO_2 et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec un effet plus important sur les supports semi-conducteurs tel que le TiO_2 [9].

La désactivation de Pt/SiO₂ pourrait être due soit à l'adsorption d'eau sur les sites actifs pour la réduction du NO ou encore à une augmentation de la taille des particules. En effet, il a été montré que la croissance des particules de métaux nobles est souvent observée dans les conditions de fonctionnement entraînant ainsi une désactivation de ces catalyseurs [4]. Pour s'assurer de cette dernière hypothèse, une caractérisation de la taille des particules après le test avec l'eau a été réalisée et le résultat obtenu (2,4 nm après test contre 1,5 nm du catalyseur frais) montre bien une augmentation de la taille de particules au cours de ce test, ce qui valide notre hypothèse.

III.2.1.1. Réaction d'oxydation du CO

Comme dans le cas de l'étude en absence d'eau, les facteurs T₅₀ et T₉₀ seront considérés pour comparer l'activité catalytique des matériaux. Le tableau IV-8 récapitule les résultats obtenus en absence et en présence d'eau sur les différents catalyseurs à base de platine.

Tableau IV-8 : Températures de demi-conversion du CO (T₅₀) et température à 90% de conversion (T₉₀) des catalyseurs à base de platine supporté en présence et en absence d'H₂O

Conversion du CO	T ₅₀ (°C)		T ₉₀ (°C)	
	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O
Pt/Al₂O₃	164	129	176	150
Pt/CeO₂	112	70	145	100
Pt/SiO₂	168	166	176	176
Pt/TiO₂	156	109	174	127

D'après les facteurs T₅₀ et T₉₀, il apparaît clairement que la présence d'eau dans le flux réactionnel améliore l'activité catalytique du platine supporté sur l'alumine, la cérine et le

titane, contrairement au catalyseur Pt/SiO₂ qui n'a subi aucun changement. Ceci signifie que l'eau a joué le rôle d'oxydant avec les catalyseurs Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ et Pt/CeO₂ selon la réaction de « water gas shift » (WGS). Sur le catalyseur Pt/SiO₂, cette réaction n'a pas eu lieu (résultat confirmé dans la littérature), ceci a été confirmé par la diminution de la réduction de NO en présence d'eau (figure IV-8) suite à l'absence de la production d'hydrogène (réducteur efficace pour le NO) via cette réaction ainsi qu'une augmentation de la taille des particules entraînant une diminution de l'activité. Ce dernier point est également en accord avec la littérature. Plusieurs chercheurs ont montré que le catalyseur Pt/SiO₂ est inactif pour la réaction de WGS [16,17]. Wang et al. ont expliqué cela par le fait que ce catalyseur est dépourvu ou ne stabilise pas l'espèce active [Pt-(OH)_x] pour la réaction de WGS [17].

Cependant, il faut noter que le classement des catalyseurs selon le facteur T₅₀ ou T₉₀ n'a pas changé avec l'ajout d'eau: Pt/SiO₂ < Pt/Al₂O₃ < Pt/TiO₂ < Pt/CeO₂.

III.2.1.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

La figure IV-9 regroupe les profils de réduction et d'oxydation du monoxyde d'azote sur des catalyseurs à base de platine déposé sur SiO₂ et TiO₂ en présence d'eau.

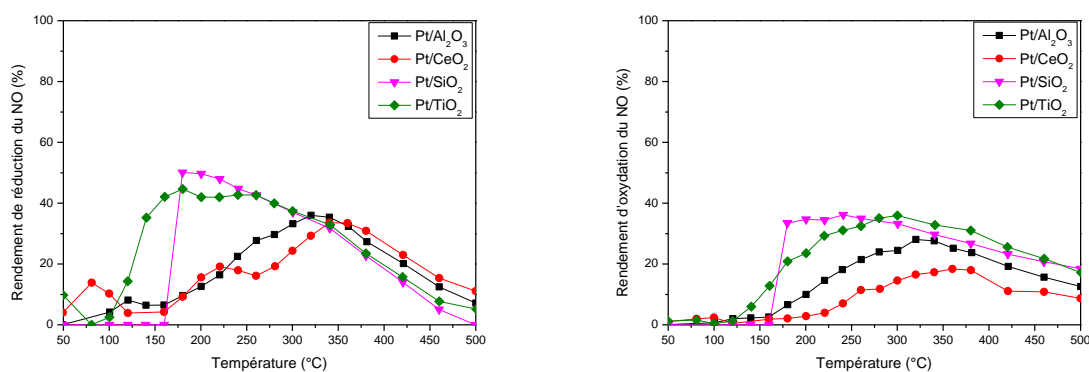


Figure IV-9. Rendements en réduction (à gauche) et en oxydation (à droite) du NO sur les catalyseurs à base de platine supporté en présence d'H₂O

Le catalyseur Pt/SiO₂, bien qu'il présente une désactivation de 25% en présence d'eau vis-à-vis de la réduction du monoxyde d'azote, reste le catalyseur le plus performant dans ces

conditions par rapport aux autres supports avec un rendement de réduction allant jusqu'à 50 % à 180 °C et une large fenêtre de réduction [160-500] °C.

Le catalyseur Pt/TiO₂ présente également une activité intéressante avec une large fenêtre de réduction [100-500] °C, et un maximum de réduction de 45% à 180°C qui reste relativement stable jusqu'à 240°C avant de diminuer. La haute performance de ce catalyseur pourrait s'expliquer par l'existence de fortes interactions entre le Pt et le TiO₂. En effet, Baker et al. [18] ont montré l'existence d'une forte interaction (« Strong Metal Support Interactions », SMSI) entre le Pt et le TiO₂ conduisant à la formation de fines cristallites de platine. Selon eux, le TiO₂ est réduit en Ti₄O₇ grâce aux interactions SMSI et les cristallites de Pt forment une relation structurale avec les espèces Ti₄O₇. Ces fortes interactions permettent ainsi un échange électronique aisé entre le support et le métal facilitant ainsi la dissociation de la liaison NO, permettant une réduction de celui-ci.

Le platine déposé sur l'alumine ou la cérine semble être moins performant que celui déposé sur la silice et le titane. En effet, la réduction de NO sur ces catalyseurs se fait à plus haute température [320-340] °C et atteint à peine 35 % de réduction. Ceci est en accord avec la littérature et pourrait être expliqué par la forte activité du catalyseur Pt/TiO₂ par rapport au catalyseur Pt/CeO₂ et Pt/Al₂O₃ pour la réaction de WGS assurant ainsi une activité à basse température ($T < 150^{\circ}\text{C}$) contre $T \geq 200^{\circ}\text{C}$ pour le catalyseur Pt/CeO₂ et Pt/Al₂O₃[16].

À partir de 350°C, les profils de réduction sont similaires sur les quatre supports.

Certains auteurs ont comparé l'effet de support sur des catalyseurs à base de platine pour la réduction du NO en milieu oxydant (5 % O₂) et en présence de 10 % d'H₂O. Il ressort de leur étude que Al₂O₃ est meilleur (62,6 % de réduction) suivi par TiO₂ (50,6 %) et enfin le MgO (43,6 %) [19]. Cette différence pourrait être liée au pouvoir réducteur de l'hydrogène (utilisé comme réducteur lors de leur étude) qui est plus important que le monoxyde de carbone sur les catalyseurs à base de platine [20]. De plus, nous avons vu dans le chapitre bibliographique que l'ordre d'activité des catalyseurs peut s'inverser en fonction du réducteur utilisé.

La fenêtre d'oxydation du monoxyde d'azote est assez similaire sur les différents supports avec un rendement plus important et quasi similaire sur la silice et le titane, suivi par

l'alumine et enfin la cérine. À partir de 350 °C, le rendement d'oxydation du NO commence à baisser sur l'ensemble des catalyseurs. La même tendance a été montrée dans la littérature par Ueda et al. qui ont expliqué ceci par la limitation thermodynamique entraînant ainsi des rendements de NO₂ inférieurs à des températures plus élevées (>300°C) mais dans leurs cas sur des catalyseurs à base de platine [19].

III.2.2. Activités catalytiques des matériaux à base de rhodium

Une étude similaire a été réalisée sur les catalyseurs à base de rhodium, afin de définir l'impact de l'eau sur ces catalyseurs. Les résultats obtenus en présence et en absence d'eau sont présentés sur la figure IV-10.

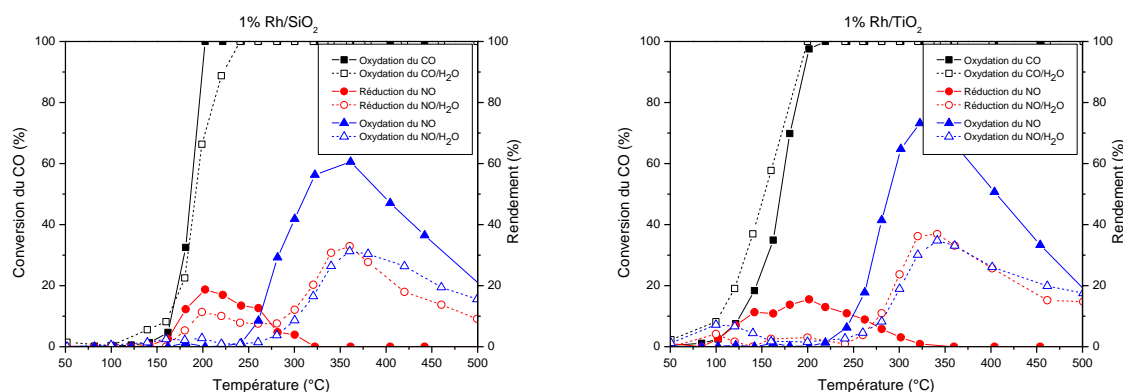


Figure IV-10. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température du Rh imprégné sur SiO₂ et TiO₂ en présence et en absence d'H₂O

La comparaison des activités de ces deux catalyseurs en absence et en présence d'eau, nous permet de constater un effet positif de la présence d'eau sur la réaction du monoxyde d'azote. La réduction du NO a été favorisée au-dessus de 280 °C, alors que celle à basse température a été inhibée par H₂O. En effet, cette même tendance a été également remarquée sur les catalyseurs de rhodium supporté sur l'alumine et la cérine présentés dans le chapitre III.

Sur le catalyseur Rh/SiO₂ et Rh/TiO₂ respectivement, lorsque 8,2 % d'H₂O a été introduit dans le mélange de gaz de réaction, la réduction maximale de NO est passée de 19 % à 33 % et de 15 % à 37 % (figure VI-10) et la température correspondant à la conversion maximale de NO est passée de 200 °C à 360 °C et de 200 °C à 340 °C respectivement.

L'inhibition à basse température peut être associée à une forte adsorption d'H₂O sur les sites actifs du catalyseur alors que la meilleure réduction de NO à plus haute température serait due au Water Gas Shift (WGS) qui produit de l'hydrogène permettant une bonne réduction de NO.

III.2.2.1. Réaction d'oxydation du CO

Le tableau III-9 présente les valeurs T₅₀ et T₉₀ de l'oxydation du monoxyde de carbone sur les matériaux supportés sur CeO₂ en absence et en présence d'H₂O.

Tableau IV-9 : Températures de demi-conversion du CO (T₅₀) et température à 90% de conversion (T₉₀) du Rh supporté en présence et en absence d'H₂O

Conversion du CO	T ₅₀ (°C)		T ₉₀ (°C)	
	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O
Rh/Al₂O₃	237	237	276	272
Rh/CeO₂	170	156	196	172
Rh/SiO₂	188	192	198	222
Rh/TiO₂	170	152	194	188

Les catalyseurs à base de rhodium supporté semblent réagir différemment en présence d'eau selon le support utilisé. Sur le support alumine, l'eau ne semble avoir aucune influence. Les deux supports, présentant les meilleures performances pour l'oxydation du CO, sont le

titane et la cérine où l'ajout de l'eau semble avoir un effet positif, contrairement au catalyseur Rh/SiO₂ qui se désactive en présence d'eau.

L'oxydation du CO en présence d'eau est dépendante de la nature du support. En effet, les supports réductibles réagissent très bien en présence d'eau et permettent une meilleure oxydation du CO [21]. De plus, il a été montré que plus la taille des particules métalliques est petite plus l'activité est meilleure [22,23]. Rappelons que le classement des catalyseurs par taille croissante des particules de métal déposé est le suivant : CeO₂ < Al₂O₃ < TiO₂ < SiO₂. Nous pouvons bien constater qu'il semble logique que les catalyseurs CeO₂ et TiO₂ subissent un effet positif car ils sont tous les deux réductibles et le catalyseur à base de cérine possède une petite taille de particules. Les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ et SiO₂ ne possèdent pas ce genre de propriétés. L'un possède une petite taille de particules et résiste donc à la présence d'eau alors que l'autre possédant une grosse taille de particules se désactive.

III.2.2.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

La figure IV-14 présente les résultats obtenus pour la réduction du monoxyde d'azote et l'oxydation de ce dernier en présence de 8,2% d'H₂O sur des catalyseurs à base de palladium, platine et rhodium supportés sur CeO₂.

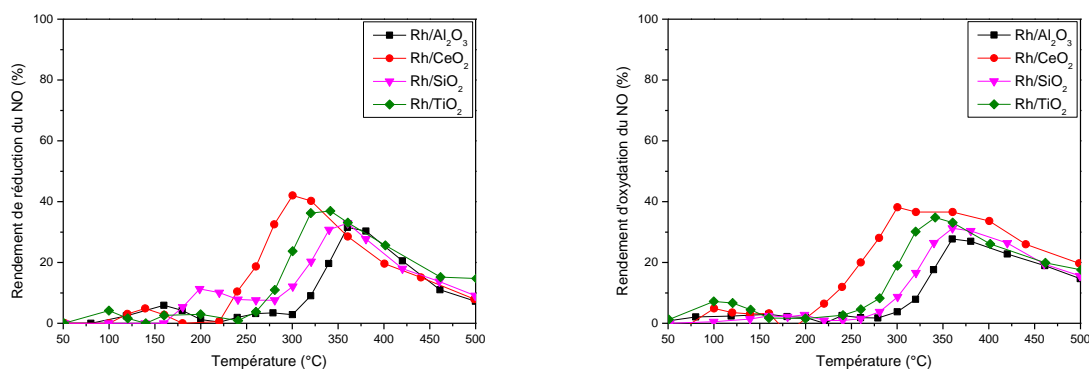


Figure IV-14. Rendements en réduction (gauche) et en oxydation (droite) du NO sur les catalyseurs Rh déposés sur différents supports

Contrairement aux catalyseurs à base de platine, les catalyseurs à base de rhodium présentent tous une réduction à haute température. Ce qui signifie que cette réduction est due à l'hydrogène produit par la réaction de Water Gaz Shift. En effet sur le rhodium, cette réaction a lieu à hautes températures $> 300^{\circ}\text{C}$ [24–26].

Comme dans le cas des catalyseurs à base de platine, à partir de 350°C , le support ne semble avoir aucune influence sur la réaction de réduction du monoxyde d'azote. En effet à partir de cette température, les profils des différents catalyseurs sont parfaitement superposables.

Si on se base sur le maximum de réduction, un classement pourrait ainsi être établi. Le pourcentage en rendement ainsi que la température correspondante sont notés entre parenthèses :

Al_2O_3 (32 %, 360°C) < SiO_2 (33 %, 360°C) < TiO_2 (37 %, 340°C) < CeO_2 (42 %, 300°C)

III.3. Sélectivité

La sélectivité a pu être déterminée grâce au montage photoacoustique (annexe I) qui nous permet une détection du N_2O à l'échelle du ppb. Ce test de sélectivité a été réalisé sur le

meilleur catalyseur, soit Pt/SiO₂ en absence d'eau. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Sélectivité en termes de réduction sur le catalyseur Pt supporté sur SiO₂

Température (°C)	N ₂ O (%)	N ₂ (%)
200	3,6	96,4
220	1,8	98,2
240	1	99
260	0,5	99,5

D'après ce tableau, il semble que la sélectivité varie légèrement en fonction de la température. Cependant, ce catalyseur est très sélectif pour le dioxyde d'azote ($S_{N_2} > 96\%$).

Toutefois, la fenêtre de réduction est assez large avec un rendement de réduction assez stable entre et 240 °C (figures IV-4 et IV-5). Afin d'optimiser les conditions opératoires pour avoir la plus grande sélectivité en N₂, il convient donc de se placer à 240 °C.

IV. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons préparé, caractérisé et évalué des catalyseurs à base de platine ou rhodium supportés sur l'oxyde de magnésium, la silice, et le titane. L'approche considérée dans ce chapitre a consisté à déterminer l'activité de ces catalyseurs de les comparer avec ceux obtenus sur alumine et cérine dans le chapitre précédent.

Cette étude fait nettement apparaître l'influence de la nature du support sur les propriétés catalytiques des matériaux imprégnés de platine et de rhodium. Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'apprécier l'influence de différents supports sur les performances de catalyseurs à base de platine et rhodium. En effet, nous avons pu

constater que les supports réductibles CeO_2 et TiO_2 permettent les meilleures performances pour la réaction d'oxydation du CO que ce soit avec le platine ou le rhodium comme phase active, dans les conditions sèches et humides.

Concernant la réaction de réduction du monoxyde d'azote, en absence d'eau et sur les deux métaux platine et rhodium, les supports SiO_2 et TiO_2 s'avèrent être les plus performants. Le catalyseur Pt/ SiO_2 présente jusqu'à 68 % de réduction en milieu oxydant et à basse température. De plus ce catalyseur montre une large fenêtre de réduction, ce qui est hautement souhaitable pour tout système de réaction catalytique. Le test de sélectivité a montré que cette réduction est d'au moins 96 % vers le diazote. En outre, l'oxydation du NO sur ce catalyseur est inférieure par rapports aux autres supports, ce qui rend ce catalyseur encore plus performant.

Cependant, l'ajout de l'eau a entraîné une légère désactivation de ce catalyseur suite à l'absence de la réaction de water gaz shift sur ce catalyseur et l'augmentation de la taille des particules en présence d'eau. Néanmoins, malgré cette désactivation le catalyseur Pt/ SiO_2 reste le plus performant pour la purification du CO_2 dans ces conditions.

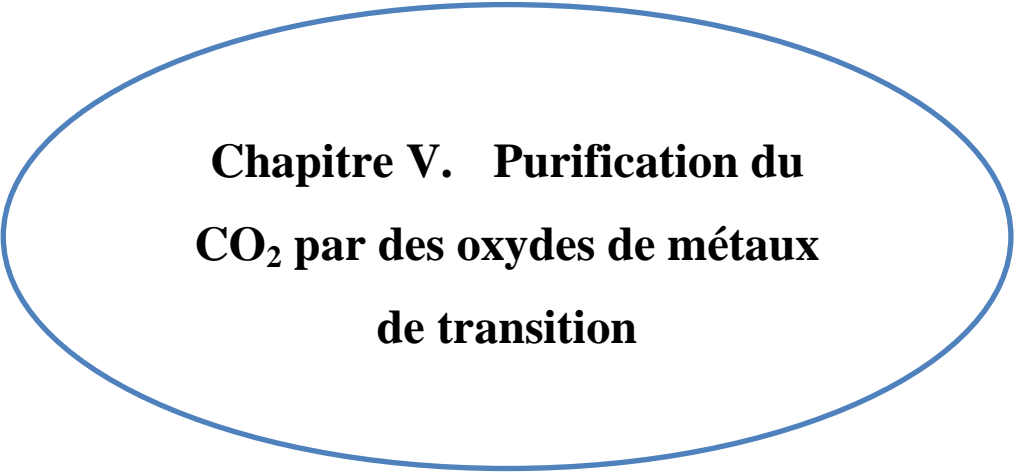
Dans le prochain chapitre, nous verrons l'étude de nouveaux catalyseurs à base de métaux de transition issus de la voie hydrotalcite.

Références bibliographiques

- [1] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170–175. doi:10.1021/ja00469a029.
- [2] S.J. Tauster, S.C. Fung, Strong Metal-Support Interactions: Occurrence among the Binary Oxides of Groups IIA-VB, *J. Catal.* 55 (1978) 29–35.
- [3] C. Poupin, Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique, Université de Poitiers, 2011.
- [4] M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, Effect of platinum dispersion on the catalytic activity of Pt/Al₂O₃ for the oxidation of carbon monoxide and propene, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 8–14. doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.055.
- [5] M. Shen, L. Lv, J. Wang, J. Zhu, Y. Huang, J. Wang, Study of Pt dispersion on Ce based supports and the influence on the CO oxidation reaction, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 40–48. doi:10.1016/j.cej.2014.06.058.
- [6] A.K. Prashar, S. Mayadevi, P.R. Rajamohanam, R. Nandini Devi, In situ encapsulation of Pt nanoparticles in mesoporous silica: Synthesis, characterisation and effect of particle size on CO oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 403 (2011) 91–97. doi:10.1016/j.apcata.2011.06.016.
- [7] K.N. Rao, P. Bharali, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, Supported copper-ceria catalysts for low temperature CO oxidation, *Catal. Commun.* 11 (2010) 863–866. doi:10.1016/j.catcom.2010.03.009.
- [8] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, Catalytic removal of nitric oxide with hydrogen and carbon monoxide in the presence of excess oxygen, *Appl. Surfa.* 122 (1997) 273–277.
- [9] A. Kudo, M. Steinberg, A. Bard, A. Campion, M. Fox, T. Mallouk, S. Webber, J. White, Reduction at 300 K of NO by CO over supported platinum catalysts, *J. Catal.* 125 (1990) 565–567. doi:10.1016/0021-9517(90)90327-G.
- [10] H. ou Zhu, J.R. Kim, S.K. Ihm, Characteristics of Pt/WO₃/CeO₂/ZrO₂ catalysts for catalytic reduction of NO by CO, *Appl. Catal. B Environ.* 86 (2009) 87–92. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.024.
- [11] C. Liu, J.W. Shi, C. Gao, C. Niu, Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 522 (2016) 54–69. doi:10.1016/j.apcata.2016.04.023.
- [12] Y. Guo, C. Zhao, J. Lin, C. Li, S. Lu, Facile synthesis of supported copper manganese oxides catalysts for low temperature CO oxidation in confined spaces, *Catal. Commun.* 99 (2017) 1–5. doi:10.1016/j.catcom.2017.05.016.

- [13] S.T. Hussain, Y. Almesned, K. Zhang, E.T. Zell, D.T. Bernard, S. Balaz, R. Wang, Support structure effect on CO oxidation : A comparative study on SiO₂ nanospheres and CeO₂ nanorods supported CuOx catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 428 (2018) 598–608.
- [14] Y.G. Wang, Y. Yoon, V.A. Glezakou, J. Li, R. Rousseau, The role of reducible oxide-metal cluster charge transfer in catalytic processes: New insights on the catalytic mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ from ab initio molecular dynamics, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10673–10683. doi:10.1021/ja402063v.
- [15] N.T. Dung, C. Unluer, Influence of nucleation seeding on the performance of carbonated MgO formulations, *Cem. Concr. Compos.* 83 (2017) 1–9. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.07.005.
- [16] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction, *Catal. Today.* 112 (2006) 49–52. doi:10.1016/j.cattod.2005.11.026.
- [17] Y. Wang, Y. Zhai, D. Pierre, M. Flytzani-Stephanopoulos, Silica-encapsulated platinum catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 342–350. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.038.
- [18] R. Baker, E. Prestridge, R. Garten, Electron microscopy of supported metal particles I. Behavior of Pt on titanium oxide, aluminum oxide, silicon oxide, and carbon, *J. Catal.* 56 (1979) 390–406. doi:10.1016/0021-9517(79)90131-3.
- [19] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, Two conversion maxima at 373 and 573 K in the reduction of nitrogen monoxide with hydrogen over Pd / TiO₂ catalyst, *Catal. Today.* 45 (1998) 135–138. doi:10.1016/S0920-5861(98)00261-2.
- [20] P. Malfoy, *Reduction catalytique de NO et N₂O par H₂, CO ou C₃H₈*, Université de Lille, 1997.
- [21] L. Kundakovic, D.R. Mullins, S.H. Overbury, Adsorption and reaction of H₂O and CO on oxidized and reduced Rh/CeOx(111) surfaces, *Surf. Sci.* 457 (2000) 51–62.
- [22] T. Bunluesin, H. Cordatos, R.J. Gorte, A Study of CO Oxidation Kinetics on Rh/Ceria, *J. Catal.* 157 (1995) 222–226.
- [23] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 107–114. doi:10.1016/S0926-3373(97)00040-4.
- [24] J.C. Chlatter, P.J. Mitchell, Three-way Catalyst Response to Transients, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 288–293.
- [25] R.K. Kerz, J. Sell, Dynamic Behavior of Automotive Catalysts III. Transient Enhancement of Water-Gas Shift over Rhodium RICHARD, *J. Catal.* 94 (1985) 166–174.
- [26] D. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, The chemistry and catalysis of the water gas

shift reaction 1. The kinetics over supported metal catalysts, *J. Catal.* 67 (1981) 90–102. doi:10.1016/0021-9517(81)90263-3.



**Chapitre V. Purification du
CO₂ par des oxydes de métaux
de transition**

Ce chapitre est dédié, à l'évaluation des performances catalytiques des solides à base de métaux de transition préparés par la voie hydrotalcite comme solution alternative aux catalyseurs à base de métaux nobles rares et coûteux, pour la réduction du NO par le CO en milieu oxydant afin de purifier le CO₂ issu de l'oxycombustion.

I. Introduction

La réduction du NO par le CO en milieu oxydant et en présence de CO₂ a été étudiée dans les chapitres précédents sur des catalyseurs à base de Rh, Pd et Pt supportés sur différents supports. Ces matériaux ont présenté des résultats satisfaisants en absence et en présence de 8,2 % d'eau (Pt/SiO₂).

Malgré les résultats intéressants, le coût élevé de ces matériaux à base de métaux nobles peut limiter leurs utilisations. L'utilisation d'oxydes de métaux de transition peut être considérée comme une solution viable du point de vue économique.

Les catalyseurs contenant du cuivre sont particulièrement attrayants, puisqu'ils sont actifs pour la réaction de réduction des oxydes d'azotes par le CO [1–4] et par d'autres réducteurs tels que, le propène [5], le NH₃ [6], le méthanol [7], l'éthylène [8,9], ou encore la décomposition direct de NO sans réducteur [10]. Le Cu⁺ étant généralement considéré comme un site actif pour la réduction du NO.

Les catalyseurs à base d'oxydes de cobalt sont connus pour la réaction d'oxydation du CO à basse température [11–13].

Cependant, il a été établi que le mélange de deux oxydes différents peut offrir l'opportunité d'améliorer la performance de matériaux mais aussi former de nouveaux composés stables qui peuvent conduire à des propriétés physico-chimiques ainsi qu'à des comportements catalytiques totalement différents [14].

De plus, les composés de types hydrotalcites reçoivent une attention croissante, en particulier pour la synthèse des catalyseurs multi-composants avec une forte stabilité thermique, une bonne dispersion des métaux ainsi qu'une surface spécifique élevée [15]. Ces

matériaux présentent, également, des effets synergiques résultant de l'interaction entre les cations métalliques qui le constituent, améliorant ainsi leurs performances catalytiques [16].

L'objectif de cette étude est de préparer des oxydes mixtes à base de Co et/ou Cu (Co_{6-x}Cu_xAl₂ HT500 avec $0 \leq x \leq 6$) par la voie hydrotalcite et de les caractériser par différentes techniques. Ces échantillons sont destinés à être évalués en oxydation du CO et en réduction du NO en milieu oxydant afin de purifier le CO₂ issu de l'oxycombustion. Nous voulions également porter une attention sur l'impact de la présence d'eau sur les réactions citées, ainsi que d'étudier la stabilité du meilleur catalyseur dans ces conditions.

II. Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs étudiés lors de ce chapitre ont subi diverses caractérisations physico-chimiques. Tout d'abord, ils ont été analysés par la diffraction des rayons X, afin de déterminer leur structure, puis par adsorption d'azote à -196°C sous pression atmosphérique, réalisée par la méthode Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T), pour la mesure de la surface spécifique et enfin par la réduction en température programmée afin de déterminer les différentes phases réductibles au sein de nos catalyseurs.

II.1. Diffraction des rayons X

II.1.1. Echantillons séchés

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les échantillons séchés, suivant le protocole détaillé dans le chapitre II paragraphe II.1 sont présentés sur la figure V-1.

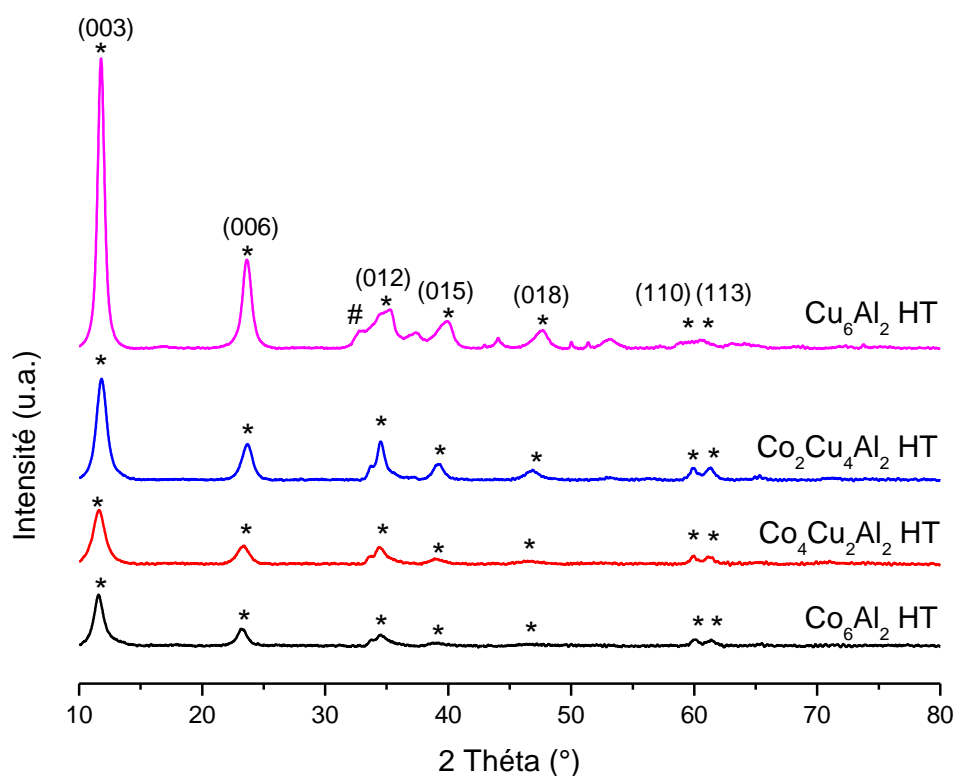


Figure V-1 : Diffractogrammes des solides séchés (* : Hydrotalcite, # : $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)

La figure V-1 montre que, pour l'ensemble des solides séchés, la phase hydrotalcite est bien présente (JCPDS-ICDD 22-0700) avec des pics de diffraction de la phase hydrotalcite aux angles de diffraction $2\theta = 11,3 ; 22,8 ; 34,5 ; 38,6 ; 45,5 ; 60$ et 62° correspondant respectivement aux plans réticulaires suivants : (003), (006), (012), (015) (018), (110) et (113). Ceci montre que, pour tous les échantillons, des hydrotalcites bien cristallisées sont formées.

Tous les matériaux étudiés ont cristallisé dans le réseau LDH (Layer Double Hydroxides) à l'exception du solide contenant une forte teneur en Cu : Cu_6Al_2 HT. Dans ce cas, en plus de la phase hydrotalcite, une autre phase est présente. Il s'agit de la phase cristalline malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ fiche JCPDS-ICDD 01-075-1163). Cette phase a été observée par d'autres auteurs qui ont expliqué ceci par la faible stabilité des ions Cu^{2+} dans la phase LDH due à l'effet Jahn-Teller [17,18].

En outre, le changement au niveau des intensités des pics d'un échantillon à un autre met en évidence la présence de différents degrés de cristallinité lors du changement de la composition cationique.

II.1.2. Echantillons calcinés

Après un traitement thermique à 500 °C, les différents matériaux Co_{6-x}Cu_xAl₂ HT500 ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure V-2.

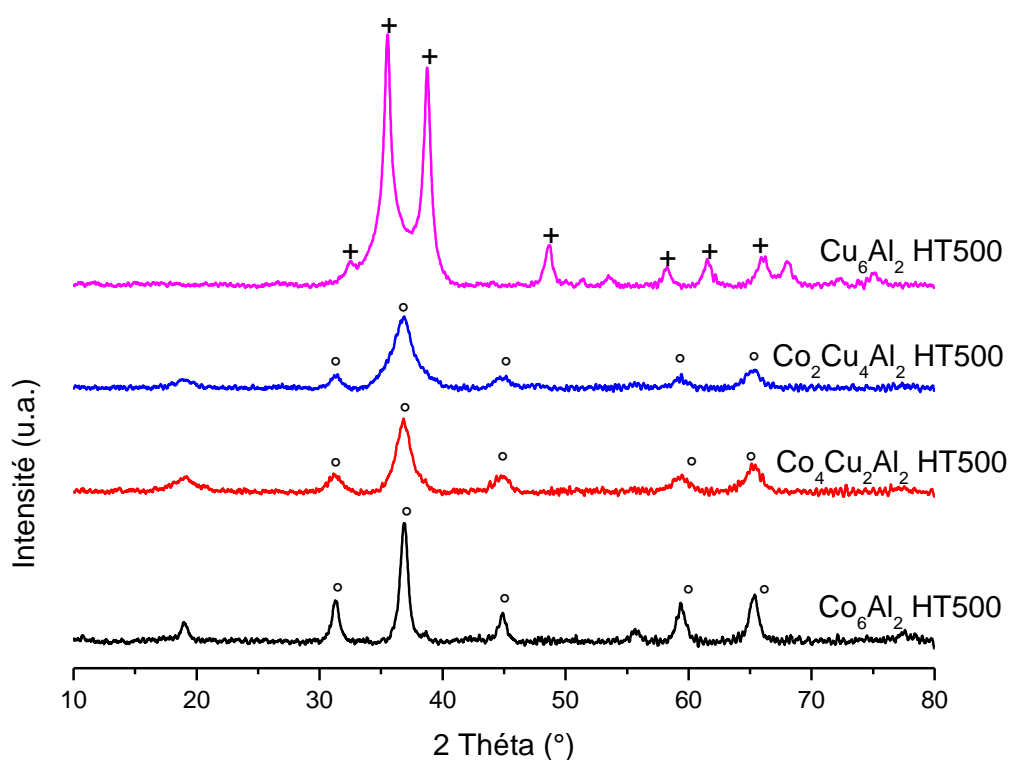


Figure V-2 : Diffractogrammes des solides calcinés (+ : CuO, ° : Spinnelle)

La figure V-2 montre une disparition de différentes raies caractéristiques de la phase hydrotalcite observée lors de l'analyse des matériaux séchés (figure V-1). Ce qui signifie, qu'après traitement thermique à 500 °C, la structure hydrotalcite a été entièrement détruite. Ceci a été confirmé par Genty lors d'une analyse thermique sur des oxydes mixtes à base de

cobalt ou de cuivre [19] et Hammoud qui a comparé des diffractogrammes de différents matériaux à base de cuivre calcinés à différentes températures et a conclu qu'à 500 °C la structure double lamellaire a été détruite [20].

L'analyse structurale par DRX a permis d'obtenir la phase dans laquelle les différents matériaux ont été cristallisés.

Le diffractogramme RX de l'échantillon Co_6Al_2 HT500 indique la présence de la phase spinelle Co_3O_4 (JCPDS-ICDD 42-1467) et/ou Co_2AlO_4 (JCPDS-ICDD 38-0814) et/ou CoAl_2O_4 (JCPDS-ICDD 44-0160). Toutefois, ces trois phases spinelles correspondent parfaitement aux raies de diffraction de notre échantillon avec des intensités à de valeurs de 2θ très proches.

Concernant le solide Cu_6Al_2 HT500, seule la phase CuO est visible (JCPDS-ICDD 48-1548). En effet, la formation de la phase spinelle pour les solides à base de cuivre ne peut avoir lieu qu'à des traitements thermiques à des températures plus élevées, 700°C est reportée par Alejandre et al [21] et 850°C par Kannan et al [22].

Pour les catalyseurs contenant les deux cations bivalents Cu^{2+} et Co^{2+} , leurs diffractogrammes correspondent plus aux raies de diffractions identifiées pour le catalyseur contenant le cation bivalent Co^{2+} seul, à savoir les trois phases spinelles Co_3O_4 (JCPDS-ICDD 42-1467) et/ou Co_2AlO_4 (JCPDS-ICDD 38-0814) et/ou CoAl_2O_4 (JCPDS-ICDD 44-0160) et/ou CuCo_2O_4 (JCPDS-ICDD 78-2175). Ceci est en accord avec la littérature. En effet, Kennan et al. [22] ont montré que la formation de la phase spinelle dépend de la nature du ou des cation(s) bivalent(s) et que pour les oxydes mixtes dérivant des hydrotalcites contenant un mélange $\text{Co}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ comme cation bivalent, la formation de la phase spinelle peut intervenir à 500°C grâce à l'oxydation facile des ions Co^{2+} en Co^{3+} .

II.2. Mesure de la surface spécifique des matériaux

L'analyse texturale établie par physisorption d'azote a permis de différencier les matériaux suivant leur surface spécifique. Le tableau V-1 présente les résultats obtenus en termes de surface spécifique pour les solides avant et après traitement thermique à 500 °C.

Tableau V-1 : Aires spécifiques des matériaux séchés et des matériaux calcinés

Aires spécifiques (m ² .g ⁻¹)	Solide séché	Solide calciné
Co₆Al₂	90	104
Co₄Cu₂Al₂	102	134
Co₂Cu₄Al₂	104	123
Cu₆Al₂	70	71

La surface spécifique des matériaux séchés varie en fonction du cation bivalent présent dans les feuillets. Les valeurs sont comprises entre 70 et 104 m²/g.

Les résultats obtenus montrent également que, l'ajout du cuivre au cobalt permet d'augmenter l'aire spécifique du matériau. La surface spécifique pour les solides Co₄Cu₂Al₂ HT et Co₂Cu₄Al₂ HT présente une aire B.E.T proche de 100m²/g, contre environ 90 m²/g pour le catalyseur contenant le Cobalt seul sans Cuivre (Co₆Al₂ HT), alors que le catalyseur contenant le cuivre seul (Cu₆Al₂ HT) présente l'aire spécifique la plus faible, avec seulement 70 m²/g.

Concernant les oxydes mixtes obtenus après calcination, quasiment la même tendance a été observée. Le solide Co₆Al₂ HT500 présente une aire spécifique de 104 m²/g. la substitution de Co²⁺ par Cu²⁺ entraîne une augmentation de l'aire spécifique des solides jusqu'à une certaine teneur en Cu. L'optimum est obtenu pour l'oxyde mixte Co₄Cu₂Al₂ HT500. La surface spécifique la plus faible a été trouvée pour l'oxyde Cu₆Al₂ HT500 avec une valeur de 71 m²/g.

Toutefois, la calcination à 500°C de ces matériaux synthétisés par voie hydrotalcite, a entraîné une augmentation de la surface spécifique de ces matériaux. En effet, ce traitement thermique engendre une destruction de la structure hydrotalcite provoquant ainsi un départ de l'eau et des anions CO₃²⁻ sous forme de CO₂ présents en interfeuillets [23]. Cette évolution de l'aire spécifique n'est pas identique pour tous les matériaux. Elle est plus visible sur

l'ensemble des matériaux contenant du Co. Le solide contenant uniquement du cuivre, Cu_6Al_2 HT500 n'a pas connu de changement de son aire spécifique après traitement thermique. Ceci pourrait être dû à la présence d'une quantité d'ions carbonates dans les interfeuillet non décomposée à 500°C . En effet, Chmielarz et al. [6] ont montré grâce à des analyses thermogravimétriques que le cuivre introduit dans la structure hydrotalcite stabilise les anions CO_3^{2-} , qui sont décomposés à des températures plus élevées ($T > 550^\circ\text{C}$).

II.3. Etude de la réductibilité des matériaux

La réductibilité des oxydes mixtes $\text{Co}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2$ HT500 ($0 \leq x \leq 6$) a été étudiée en montée en température après une étape de prétraitement à 150°C . Cette analyse de Réduction en Température programmée (RTP) a été réalisée suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Les profils obtenus sont présentés sur la figure V-3.

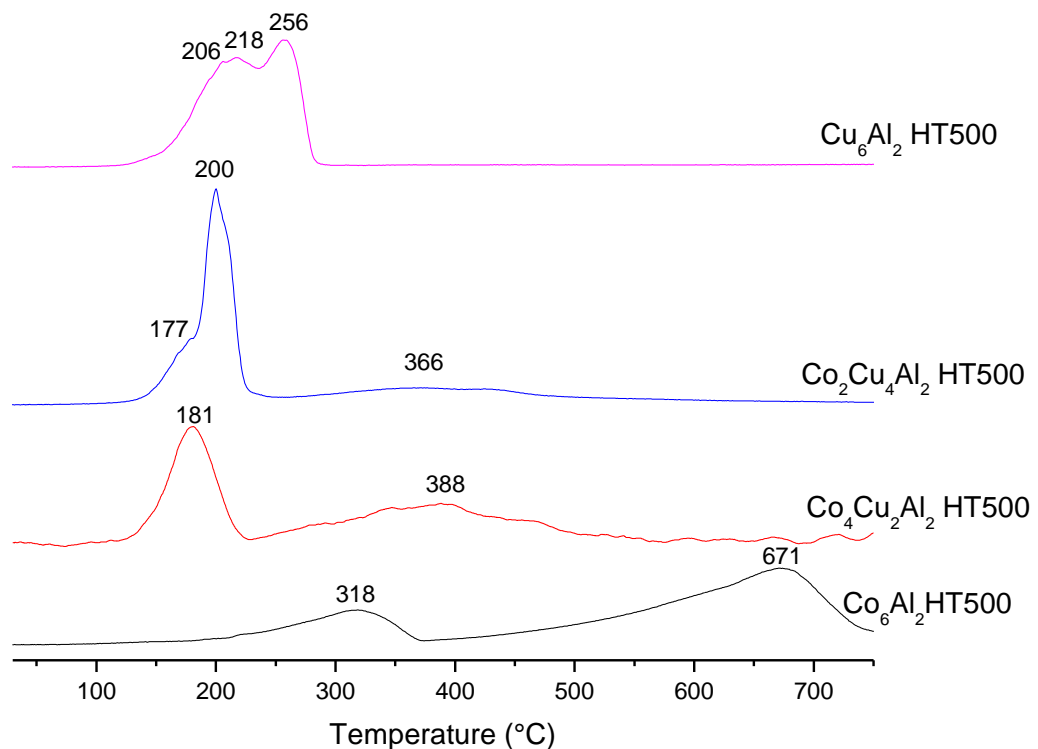
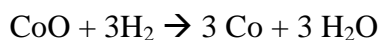
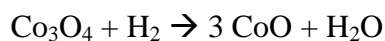


Figure V-3 : Profil RTP- H_2 des solides calcinés $\text{Co}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2$ HT500 ($0 \leq x \leq 6$)

Tout d'abord, pour le matériau Co₆Al₂ HT500, deux étapes distinctes de réduction sont observables. Un premier pic à 318 °C associé à la réduction de la phase spinelle en Cobalt métallique en deux étapes [19] selon les équations suivantes:



Le second pic de consommation d'hydrogène (671°C) correspond à la réduction des phases spinelles CoAl₂O₄ et/ou Co₂AlO₄ mises en évidence lors de l'analyse DRX [19].

Concernant le solide à base de cuivre Cu₆Al₂ HT500, le profil RTP indique la présence de trois pics de consommation d'hydrogène entre 100 et 300 °C, observé également par d'autres auteurs [19,24]. Ceci pourrait être dû à une réduction des oxydes de cuivre CuO en deux étapes [25,26] selon les deux réactions suivantes :



Le premier pic à 206 °C est relié à la réduction des espèces CuO hautement dispersées en Cu₂O, alors que le second pic (218 °C) est relié à la réduction du CuO en vrac en Cu₂O. Le dernier signal RTP observé à 256 °C est attribué à la réduction des espèces Cu₂O en Cu métallique [19].

Pour les solides ternaires, deux zones de consommations sont distingués : la première zone est caractérisée par deux pics sur Co₂Cu₄Al₂ HT500 et un seul pic sur Co₄Cu₂Al₂ HT500. Celle-ci correspond à la réduction du CuO en Cu métallique et de la phase spinelle observée en DRX en CoO. Le pic à haute température (366°C) correspond à la réduction du composé CoO et des phases spinelles CoAl₂O₄ et Co₂AlO₄ en Co métallique [14].

Le catalyseur le plus réductible est donc Co₄Cu₂Al₂ HT500 puis Co₂Cu₄Al₂ HT500, suivi par Cu₆Al₂ HT500 et enfin Co₆Al₂ HT500. Les réductions des espèces Cu et Co se font donc à des températures plus basses quand Cu et Co sont associés que s'ils sont avec l'aluminium. Cette meilleure réductibilité quand les oxydes de cuivre et de cobalt sont

associés montre donc un effet de synergie entre les espèces Cu et Co déjà observé dans la littérature [27].

III. Etude de la réactivité des oxydes mixtes

Pour évaluer l'activité catalytique des oxydes mixtes $\text{Co}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2$ HT500 ($0 \leq x \leq 6$) préparés par la voie hydrotalcite, les matériaux ont été testés en réduction du NO par le CO en milieu oxydant après avoir subi un prétraitement sous He à 200 °C afin d'éliminer toutes les espèces physisorbées à la surface du catalyseur, principalement les molécules d'eau et de carbonates. Le lit catalytique (150 mg de catalyseur + SiC) est placé sous flux gazeux composé de 20% CO_2 , 10% O_2 , 5% CO, 0,02% NO et 0-8,2% H_2O . La réaction est suivie dans une gamme de température entre 50 et 500°C avec des paliers de 20°C. Le protocole suivi et les conditions opératoires et d'analyses ont été détaillées dans le chapitre II paragraphes III.2 et III.3.

Il est important de noter que le meilleur catalyseur sera celui qui présente le maximum de réduction de NO en N_2 par le CO en milieu oxydant. De plus, il faut que ce catalyseur assure une oxydation totale du CO en CO_2 avec une oxydation minimale du NO en NO_2 . Le catalyseur devrait aussi résister à la présence de H_2O dans le flux réactionnel.

III.1. Evaluation de la performance des catalyseurs pour la purification du CO_2

Dans un premier temps, une étude en absence d' H_2O est menée en vue d'observer le comportement et l'activité catalytique des différents oxydes pour la réaction de réduction du NO par le CO en présence de 10% d'oxygène.

Les différents résultats obtenus, pour la conversion du CO, la réduction du NO et l'oxydation du NO sont présentés sur la figure V-4.

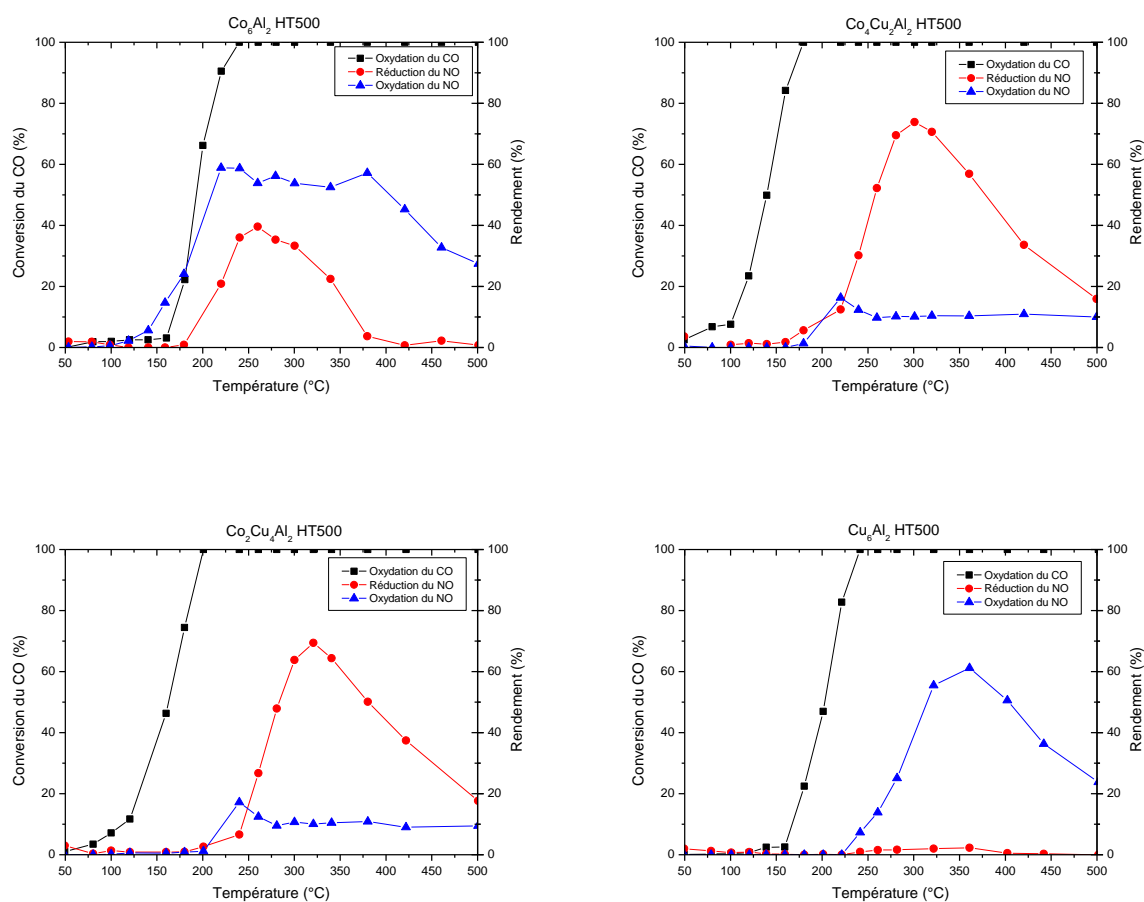


Figure V-4 : Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température en présence des catalyseurs $\text{Co}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2$ HT500 ($0 \leq x \leq 6$)

Les résultats présentés par la figure V-4 indiquent que le monoxyde de carbone est totalement oxydé en dioxyde de carbone sur les quatre oxydes étudiés avant 250°C. Pour les catalyseurs contenant du cobalt et du cuivre, la conversion du CO a débuté à 50°C. L'oxydation du CO a commencé à plus haute température, soit 140°C, sur les catalyseurs Cu_6Al_2 HT500 et Co_6Al_2 HT500.

D'autre part, la réduction du NO commence une fois le CO totalement oxydé sur les catalyseurs contenant du cobalt et du cuivre. Le catalyseur Cu_6Al_2 HT500 ne présente aucune réductibilité du NO dans ces conditions. Aux alentours de 340 °C, une chute de la conversion

du NO a été observée en raison de l'augmentation de la stabilité de NO à des températures plus élevées [28].

Concernant l'oxydation du NO, les deux catalyseurs contenant un mélange de Cu et de Co présentent un profil similaire avec une faible production de NO₂. En outre, Co₆Al₂ HT500 et Cu₆Al₂ HT500 présentent un pic large et prononcé en rendement d'oxydation de NO vers NO₂.

III.1.1. Réaction d'oxydation du CO

Pour l'oxydation du CO, les catalyseurs ont été comparés en se basant sur les facteurs T₅₀ et T₉₀. Ces facteurs correspondent respectivement à la température à laquelle 50% et 90% du CO sont convertis. Le tableau V-2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau V-2 : Températures de demi-conversion du CO (T₅₀) et à 90% de conversion (T₉₀) sur les différents oxydes mixtes

Matériaux catalytiques	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Co₆Al₂ HT500	193	220
Co₄Cu₂Al₂ HT500	140	164
Co₂Cu₄Al₂ HT500	164	190
Cu₆Al₂ HT500	204	228

Que ce soit en se basant sur le facteur T₅₀ ou T₉₀, le même classement des oxydes mixtes est obtenu :



Dans un premier temps, on peut remarquer que le cation bivalent joue un rôle important dans la réactivité des oxydes mixtes pour la réaction d'oxydation du CO. En effet,

la substitution totale ou partielle du Co²⁺ par le Cu²⁺ sur les oxydes contenant du cobalt et du cuivre entraîne une diminution de l'activité catalytique pour l'oxydation du CO. Une tendance similaire a été reportée dans la littérature sur des oxydes mixtes Co_{3-x}Cu_xO₄ (avec, X = 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1) par Salker et Fal Desai [28]. La meilleure activité est donc obtenue avec les catalyseurs ayant la plus grande quantité de cobalt. Ce résultat est en parfaite adéquation avec la bibliographie. En effet les oxydes de cobalt sont les meilleurs matériaux pour l'oxydation du CO après les métaux nobles [11–13].

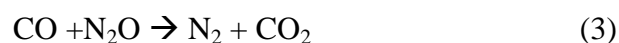
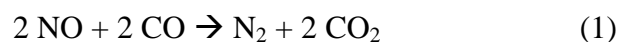
Selon Wang et al. [29], l'origine de cette activité élevée des oxydes de cobalt pour l'oxydation du CO, est la résistance à l'adsorption du CO ainsi que les propriétés rédox de ces matériaux. Xie et al. [11] ont confirmé l'importance de cette dernière propriété pour l'oxydation du CO. En effet, le CO est adsorbé sur des atomes de Co à faible état d'oxydation Co (II) [30]. Le CO adsorbé réagit ensuite avec un atome d'oxygène lié à un atome de Co (III) pour former du CO₂, créant ainsi une lacune d'oxygène et une réduction du cobalt. Ce cobalt réduit est ensuite réoxydé par l'oxygène présent dans le mélange réactionnel [30].

La meilleure activité sur les catalyseurs Co₄Cu₂Al₂ HT500 et Co₂Cu₄Al₂ HT500 vis-à-vis de Co₆Al₂ HT500 peut donc s'expliquer par la surface spécifique supérieure et par la meilleure réductibilité des espèces Co en présence d'un peu d'espèce Cu.

De plus, en comparant les courbes de light-off (figure V-4) ainsi que les facteurs T₅₀ et T₉₀ (tableau V-2) des différents catalyseurs, on peut observer qu'il n'y a pas de différence au niveau de la forme des courbes. En effet, tous les catalyseurs présentent une différence de l'ordre de 25 °C entre le T₅₀ et le T₉₀.

III.1.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

En présence du monoxyde de carbone en tant que réducteur et de 10% d'oxygène, le NO peut être oxydé et/ou réduit selon les équations de réaction suivantes :



Le tableau suivant illustre le rendement de réduction de NO sur les catalyseurs $\text{Co}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2$ HT500 ($0 \leq x \leq 6$) dans la gamme de températures [180-340] °C.

Tableau V- 3 : Rendement de réduction des différents oxydes mixtes en fonction de la température

Température (°C)	Rendement de réduction du NO (%)			
	Co_6Al_2 HT500	$\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2$ HT500	$\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{Al}_2$ HT500	Cu_6Al_2 HT500
180	1	6	0	0
220	21	12	4	0
260	40	52	27	2
300	33	74	64	2
320	29	71	69	2
340	22	57	64	2

Il semble que le cation bivalent joue un rôle aussi important en réduction de NO qu'en oxydation du CO. La substitution des ions Mg²⁺ dans la structure de l'hydrotalcite naturelle, par un cation Co²⁺ ou un mélange Co²⁺ et Cu²⁺ favorise la réduction du NO.

Le catalyseur Co₄Cu₂Al₂ HT500 a montré le rendement de réduction de NO le plus élevée, soit un maximum de 74% obtenu à 300°C. Co₂Cu₄Al₂ HT500 et Co₆Al₂ HT500 sont les catalyseurs suivants les plus actifs avec un maximum de rendement de réduction de 69% à 320°C et 40% à 260°C respectivement. La plus faible réactivité a été observée pour le catalyseur Cu₆Al₂ HT500.

Il est à noter également que, plus la teneur en cuivre augmente dans l'oxyde, plus la réduction du NO est décalée vers des températures plus élevées.

La mauvaise activité obtenue par le catalyseur Cu₆Al₂ HT500 est probablement due à la forte concentration d'oxygène (10%). Iwamoto et al. [31] ont reporté une élimination de la décomposition de NO sur un catalyseur à base de cuivre (3,6% Cu-ZSM-5) en présence de 10% d'O₂ dans la même gamme de températures.

L'activité exceptionnelle des catalyseurs Co₄Cu₂Al₂ HT500 et Co₂Cu₄Al₂ HT500 pourrait être liée à l'effet de synergie entre le cobalt et le cuivre [27] qui s'est montré par une meilleure réductibilité des oxydes mixte de Co et Cu.

De plus, la surface spécifique des oxydes mixtes croit avec l'augmentation de l'activité vis-à-vis de la réduction de NO. En effet, le catalyseur qui présente le meilleur rendement pour la réduction de NO est celui qui possède la plus grande surface spécifique. Cette observation suggère que, en plus du rôle du cation bivalent et de l'effet de synergie entre le Co et le Cu, la surface spécifique joue également un rôle essentiel dans la réduction de NO dans ces conditions.

Cependant, les résultats obtenus ne sont pas en accord avec la littérature. Chmielarz et al. [6] ont montré que les catalyseurs à base de cuivre seul préparés par voie hydrotalcite sont plus performants pour la réduction de NO que ceux à base de Cu et Co, les catalyseurs à base de cobalt seul étaient les moins performants. Cette différence de réactivité pourrait être due au réducteur utilisé (NH₃) et /ou à la faible concentration d'oxygène utilisé par rapport à la nôtre (2,5% contre 10% dans nos conditions).

Chen et al. [32] ont examiné l'effet du rapport Co/Cu dans les catalyseurs $\text{CuCoO}_x/\text{TiO}_2$ pour la réduction du NO par le CO. Ces auteurs ont prouvé que le rapport Co/Cu=2 est l'idéal pour avoir un maximum de décomposition de NO, ce qui est en parfait adéquation avec nos résultats.

La conversion de NO a donné également lieu à du dioxyde d'azote sur l'ensemble des catalyseurs à différentes concentrations. Ceci est probablement dû à la forte concentration d'oxygène dans le flux réactionnel. En effet, une étude thermodynamique réalisée par Goralski et Schneider [33] a montré que l'excès d' O_2 augmente la concentration de tous les oxydes d'azote. Ces effets proviennent de deux facteurs principaux :

- L'inhibition de l'oxygène pour la décomposition de NO (réaction(1)) suite au déplacement de l'équilibre vers la gauche selon le principe de Le Chatelier.
- L'amélioration des réactions d'oxydation du NO en NO_2 grâce à l'oxygène présent dans le flux réactionnel (réaction(4))

Toutefois, les catalyseurs $\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2$ HT500 et $\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2$ HT500 ont été beaucoup moins affectés par ce phénomène que les catalyseurs à base de cobalt seul Co_6Al_2 HT500 ou cuivre seul Cu_6Al_2 HT500.

Pour la réaction de réduction du NO, la formation de N_2 est souhaitable, alors que la présence de N_2O n'est pas appréciable du fait que ce dernier est un gaz à effet de serre avec un Pouvoir de Réchauffement Global (PRG) plus important que celui du CO_2 (Chapitre I, paragraphe I.3). Néanmoins, la décomposition catalytique du NO pourrait suivre différentes voies en fonction des catalyseurs utilisés. Par exemple, dans la réaction de décomposition directe de NO, la liaison NO est divisée et les atomes de N se recombinent en N_2 et les atomes de O en O_2 [33]. Selon Modén et al. [34], dans la décomposition de NO en N_2 et O_2 , N_2O agit comme intermédiaire, c'est-à-dire que la formation de N_2 se déroule via la séquence suivante : $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$. De ce fait la sélectivité du catalyseur est importante et celle-ci a été réalisée sur le matériau le plus performant $\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2$ HT500 grâce au montage photoacoustique selon le mode opératoire décrit en Annexe I.

Le résultat obtenu montre que le catalyseur $\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2$ HT500 est 100 % sélectif en diazote pour la réduction du NO à 300 °C.

Enfin, une comparaison de nos catalyseurs avec d'autres catalyseurs de la bibliographie contenant les mêmes phases actives Co-Cu a été réalisée. Le tableau V-4 regroupe les différentes caractéristiques ainsi que les résultats.

Tableau V-4 : Comparaison de l'activité catalytique de nos catalyseurs à base de cuivre et cobalt avec des catalyseurs équivalents issus de la bibliographie pour la réduction du NO

Catalyseur	Méthode de préparation	Conditions opératoires	Maximum de conversion de NO ; sélectivité en N ₂	Référence
Co₄Cu₂Al₂	Voie hydrotalcite	0,02 % NO, 0,5% CO, 10% O ₂ , 20% CO ₂ VVH = 2,24.10 ⁴ h ⁻¹	84 % à 300 °C ; 88%	---
CuCo/Al₂O₃	Imprégnation humide	0,5% NO	Environ 55% de conversion à 100°C ; 5%	[14]
CuCoMgAl	Voie hydrotalcite	2500 ppm NO, 2500 ppm NH ₃ , 2,5% O ₂ VVH = 7 000 h ⁻¹	Environ 83% à 250°C ; 95%	[6]
CuCo₂O₄/TiO₂	Imprégnation humide	0,1% NO, 1% CO, 10% O ₂ VVH = 20 000 h ⁻¹	56 % de conversion à 200°C	[32]

Il apparaît clairement que les catalyseurs d'oxydes mixtes à base de cuivre et de cobalt issus de la voie hydrotalcite présentent les meilleures performances pour la réduction du NO. En effet, le catalyseur CuCoMgAl et notre catalyseur Co₄Cu₂Al₂ présentent une conversion

similaire de l'ordre de 84 % à 250 °C et 300 °C respectivement avec une sélectivité d'environ 90 % vers le diazote. Cependant, il convient de noter la grande différence dans les conditions opératoires. En effet, lors de notre étude nous avons travaillé en présence d'une plus grande concentration d'oxygène (10 % contre 2,5 % d'O₂). De plus, le réducteur utilisé dans leur cas (NH₃) est plus puissant pour la réduction de NO que le CO.

III.2. Effet de la présence d'eau dans le flux réactionnel

De toute évidence, les gaz issus de l'oxycombustion contiennent de l'eau, donc la compréhension de son effet pour la purification du CO₂ est d'un grand intérêt.

Dans cette partie de l'étude, l'impact de l'eau sur l'oxydation du CO et la réduction du NO en milieu oxydant a été étudié sur les matériaux Co₆Al₂ HT500, Co₄Cu₂Al₂ HT500 et Co₂Cu₄Al₂ HT500, qui ont présenté une bonne conversion pour les deux réactions. Le catalyseur Cu₆Al₂ HT500 a été exclu de cette étude à cause de l'absence d'activité pour la réduction du NO.

Le test de réduction de NO par le CO en milieu oxydant a été réalisé en présence de 8,2% d'H₂O en plus de 20% de CO₂, 10% d'O₂, 0,5% CO et 0,02% NO. Ce test comporte donc un flux gazeux complet, constitué des différents gaz intervenant dans cette étude concernant la purification du CO₂ issu de l'oxycombustion.

Une comparaison des courbes de conversion de CO et de rendements de réduction et d'oxydation de NO, sans et avec eau, est présentée sur la figure V-5.

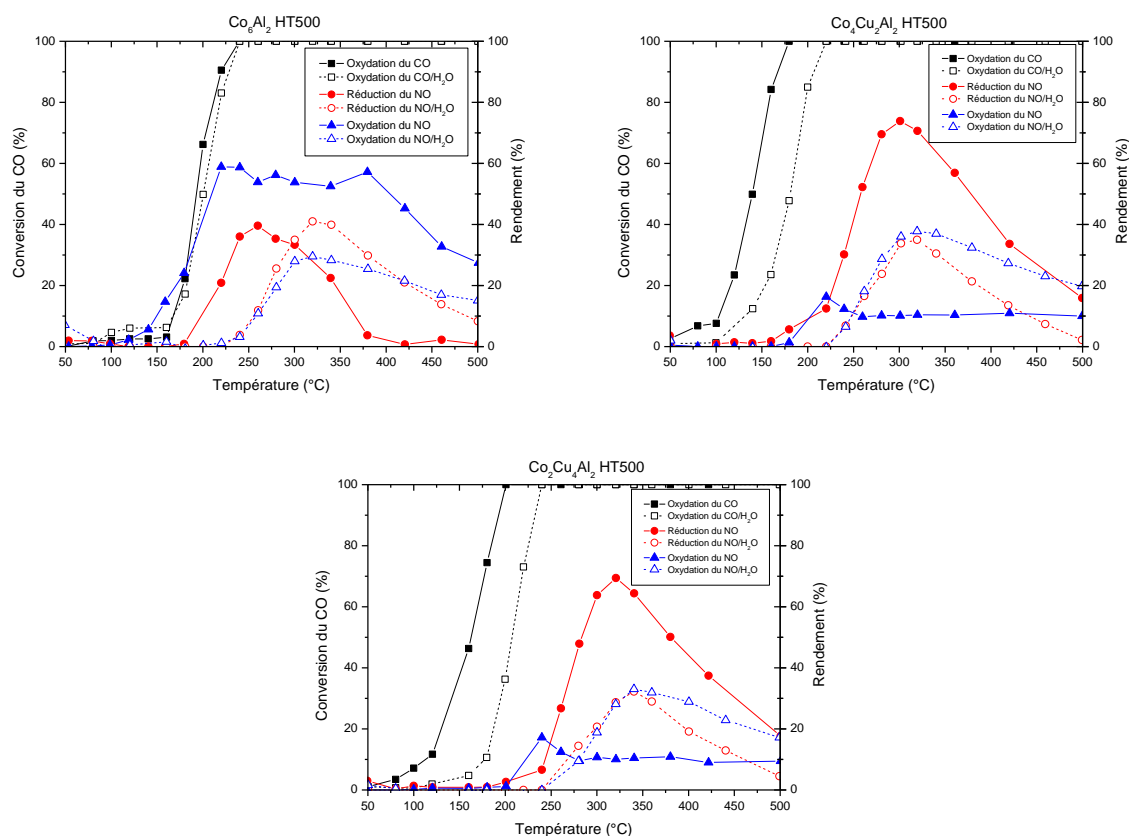


Figure V-5. Evolution de la conversion du CO et des rendements de réduction et d'oxydation du NO en fonction de la température HT500 en présence de catalyseurs $\text{Co}_{6-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2$ HT500 ($0 \leq x \leq 4$) en absence et en présence de H_2O

Ces résultats montrent que la présence de 8,2 % d'eau diminue clairement l'efficacité des différents oxydes pour l'oxydation du CO et la réduction du NO, à l'exception du catalyseur Co_6Al_2 HT500.

Pour l'oxydation du NO à éviter, un effet bénéfique a été constaté pour le catalyseur Co_6Al_2 HT500. En effet, la présence de H_2O dans le flux réactionnel inhibe significativement l'oxydation du NO sur ce matériau, contrairement aux catalyseurs où nous avons substitué partiellement le Co par du Cu. Sur ces derniers, l'oxydation du NO a augmenté en présence du H_2O . Ceci pourrait être dû à une désactivation des sites actifs du cuivre en présence d'eau [35–38]

III.2.1. Réaction d'oxydation du CO

Afin de comparer les différents oxydes mixtes pour la réaction d'oxydation du CO, et de mettre en évidence l'effet de l'eau sur ces matériaux, les facteurs T_{50} et T_{90} seront pris en compte, de la même manière que pour les tests sans H_2O . Le tableau V-5 liste ces facteurs sur les trois matériaux étudiés dans cette partie.

Tableau V-5: Température de demi-conversion du CO (T_{50}) et température pour 90% de conversion (T_{90}) des différents oxydes mixtes en présence et en absence d' H_2O

Conversion du CO	T_{50} (°C)		T_{90} (°C)	
	Sans H_2O	Avec H_2O	Sans H_2O	Avec H_2O
Co_6Al_2 HT500	193	200	220	226
$Co_4Cu_2Al_2$ HT500	140	181	164	204
$Co_2Cu_4Al_2$ HT500	164	208	190	230

Le classement de différents catalyseurs en fonction de T_{50} en présence de H_2O a été établi :



Il apparaît clairement que l'ajout d'eau a un effet négatif sur la réaction d'oxydation du CO sur les différents matériaux. Cependant, cet effet négatif est différent selon le cation bivalent. Il est moins prononcé sur le catalyseur à base de Co. En effet, la température correspondante à 50% de conversion a augmenté d'environ 7 °C en présence d'eau, contre 40 °C pour les catalyseurs contenant un mélange Co-Cu. La même tendance a été observée pour les températures pour 90% de conversion. Ce résultat est confirmé par la bibliographie. Plusieurs auteurs ont signalé que les oxydes de Cobalt se désactivent facilement en présence d'humidité [11,13,39]. Ceci pourrait être dû soit :

- A l'adsorption forte des molécules d'H₂O sur les sites actifs Co³⁺ d'une coordination octaédrique, bloquant ainsi l'adsorption du CO [39–42]
- A la dissociation de H₂O sur la surface du catalyseur pour former des groupements OH à la surface qui inhibent l'adsorption de CO ou O₂ [40]
- A la formation des espèces carbonate à la surface du catalyseur en présence de H₂O [39,40]

III.2.2. Réactions de réduction et d'oxydation de NO

Le tableau suivant compare l'activité catalytique vis-à-vis du rendement de NO des trois oxydes mixtes Co_{6-x}Cu_xAl₂ HT500 (0 ≤ x ≤ 4) en présence et en absence de H₂O à différentes températures.

Tableau V- 6 : Rendement de réduction des différents oxydes mixtes en fonction de la température en présence et en absence de H₂O

Température (°C)	Rendement de réduction du NO (%)					
	Co ₆ Al ₂ HT500		Co ₄ Cu ₂ Al ₂ HT500		Co ₂ Cu ₄ Al ₂ HT500	
	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O	Sans H ₂ O	Avec H ₂ O
180	1	0	6	0	0	0
220	21	0	12	0	4	0
260	40	12	52	17	27	7
300	33	35	74	34	64	21
320	29	41	71	35	69	29
340	22	40	57	30	64	33

Les oxydes mixtes issus de la voie hydrotalcite montrent une baisse de la réactivité des catalyseurs vis-à-vis de la réduction de NO. Un classement en fonction du maximum de rendement a ainsi pu être établi, avec entre parenthèse la température correspondante :



Il apparaît clairement que l'ajout de cuivre dans l'oxyde mixte diminue la réduction de NO en présence de H₂O et que l'oxyde le plus actif est le Co₆Al₂ HT500.

Nous pouvons également constater que l'influence de l'eau est variable selon le cation bivalent. En effet, le matériau Co₆Al₂ HT500 a gardé son activité maximum en absence de H₂O, mais avec un décalage de 60°C vers des températures plus élevées. Un décalage moins important de 20°C a été également observé pour les matériaux contenant du Cu en plus du Co accompagné cette fois-ci avec une baisse de la réduction de NO d'environ 50% en présence d'eau.

Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature par Sierra-Pereira et al. [3], qui ont montré que 3% de vapeur d'eau a entraîné une chute de la conversion de 40% sur des catalyseurs d'oxyde de cuivre.

Dans des conditions humides, le monoxyde de carbone peut réagir avec l'eau pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène selon la réaction de « Water Gas Shift » (WGS) suivante :

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

Cet hydrogène peut jouer le rôle d'un deuxième réducteur plus puissant que le CO, ou réagir avec le NO pour former du NH₃ qui est également un réducteur plus puissant que le CO (chapitre I). Cette réaction de WGS est possible sur des catalyseurs à base de cobalt. Cependant, une étude récente de Jha et al. [43] suggère clairement que seule la phase métallique du cobalt est active dans la réaction du WGS et que le cobalt partiellement réduit (CoO) et Co₃O₄ étaient catalytiquement inactifs pour cette réaction. Ce qui explique le résultat obtenu avec nos oxydes mixtes et particulièrement Co₆Al₂ HT500.

La présence de la vapeur d'eau a considérablement diminué le rendement de réduction de NO uniquement sur les catalyseurs contenant du Cu en plus du Co. Ce résultat a été confirmé par la littérature. En effet, cette désactivation en présence d'eau est probablement

associée au cuivre passant à des positions inactives (cristallites de CuO) [36]. Plusieurs auteurs ont reporté une désactivation des catalyseurs à base de Cu en présence de la vapeur d'eau [35–38]. Certains auteurs ont expliqué que cette réduction de l'activité dans la décomposition du NO peut être attribuée à un effet de concurrence entre l'eau et l'oxyde nitrique pour l'adsorption sur les mêmes sites actifs de Cu [36]. D'autres chercheurs ont expliqué la désactivation observée par le frittage d'ions de cuivre [37], cependant, ces derniers auteurs ont opéré entre 600-800°C.

Xi et al. [32] ont reporté une bonne résistance de catalyseur à base de cuivre et de cobalt CuCo₂O₄/TiO₂ en présence de H₂O avec une baisse de 7 % uniquement par rapport au test en absence de H₂O. Le comportement différent de ce catalyseur par rapport aux nôtres est dû à la fois à l'absence d'oxygène dans leurs flux réactionnels qui a un effet inhibiteur pour cette réaction ainsi qu'à la faible teneur de H₂O (4% contre 8,2% utilisés lors de nos tests).

De plus, les oxydes mixtes contenant le mélange Cu-Co ont connu une augmentation de l'oxydation de NO en présence d'eau, allant jusqu'à 280% pour le catalyseur Co₄Cu₂Al₂ HT500 et 230% pour le catalyseur Co₂Cu₄Al₂ HT500. Le catalyseur Co₆Al₂ HT500 qui a bien résisté à la présence de H₂O vis-à-vis de la réduction de NO, a montré également une baisse de l'oxydation de NO en présence d'eau.

IV. Conclusion générale

Nous avons étudié les performances des oxydes mixtes Co_{6-x}Cu_xAl₂ HT500 ($0 \leq x \leq 6$) préparés par voie hydrotalcite en purification du CO₂ issu de l'oxycombustion comme solution alternative aux catalyseurs à base de métaux nobles. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la réaction d'oxydation du CO et de la réduction du NO en milieu oxydant, à l'impact de la présence de 8,2% de H₂O dans le flux réactionnel et la sélectivité des catalyseurs.

Nous avons ainsi déterminé que la nature du cation bivalent joue un rôle important dans les réactions étudiés. Ainsi, pour l'oxydation du CO et la réduction du NO en milieu oxydant (10% O₂), nous avons pu établir le classement suivant par ordre d'activité croissante :

$\text{Co}_6\text{Al}_2 \text{ HT500} < \text{Co}_2\text{Cu}_4\text{Al}_2 \text{ HT500} < \text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2 \text{ HT500}$. Ceci a été dû à un effet de synergie entre le Co et le Cu montré par une meilleure réductibilité en TPR ainsi qu'à la surface spécifique des matériaux. En outre, le catalyseur le plus performant $\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2 \text{ HT500}$ (84% de conversion de NO) présente 88% de sélectivité en N_2 et 12% de sélectivité en NO_2 . Le matériau $\text{Cu}_6\text{Al}_2 \text{ HT500}$ n'a présenté aucune activité catalytique pour cette réaction.

Nous avons également étudié l'influence de la présence de 8,2% d'eau dans le flux réactionnel sur les trois oxydes mixtes présentant une activité catalytique en absence d'eau. Le matériau à base de cobalt était le plus performant. Il a montré une bonne résistance en présence d'eau vis-à-vis de l'oxydation du CO et de la réduction du NO (même rendement maximum mais avec 60°C de décalage vers des températures plus hautes) avec une baisse de la production de NO_2 d'environ 50% en présence d'eau. La substitution partielle du Co par du Cu a engendré une diminution de la réduction de NO ainsi qu'une forte augmentation de l'oxydation du NO par rapport aux tests sans eau. Ce comportement a été attribué principalement à la compétition entre NO et H_2O pour les sites actifs du cuivre.

Néanmoins, bien que les oxydes mixtes $\text{Co}_4\text{Cu}_2\text{Al}_2 \text{ HT500}$ et $\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{Al}_2 \text{ HT500}$ n'aient pas été très performants en présence de 8,2% d'eau, et ont perdu 50% de leurs activités catalytiques pour la réduction de NO, il sera cependant intéressant d'étudier leur comportement en présence d'une quantité plus faible en H_2O . En effet, ces catalyseurs peuvent bien convenir à des installations industrielles possédant un condensateur d'eau.

Références bibliographiques

- [1] V. Muñoz, F.M.Z. Zotin, L.A. Palacio, Copper–aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement, *Catal. Today*. 250 (2015) 173–179. doi:10.1016/j.cattod.2014.06.004.
- [2] F. Amano, S. Suzuki, T. Yamamoto, T. Tanaka, One-electron reducibility of isolated copper oxide on alumina for selective NO-CO reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 64 (2006) 282–289. doi:10.1016/j.apcatb.2005.12.011.
- [3] C.A. Sierra-Pereira, E.A. Urquieta-González, Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam, *Fuel*. 118 (2014) 137–147. doi:10.1016/j.fuel.2013.10.054.
- [4] X. Jiang, F. Du, X. Zhang, Y. Jia, X. Zheng, Catalytic properties of CuO/Sn_{0.9}Ti_{0.1}O₂ and CuO/Sn_{0.7}Ti_{0.3}O₂ in NO+CO reaction, *J. Zhejiang Univ. A.* 8 (2007) 1839–1845. doi:10.1631/jzus.2007.A1839.
- [5] C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G.L. Haller, M. Fernandez-Garcia, Selective reduction of NO_x with propene under oxidative conditions: nature of the active sites on copper based catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2905–2914. doi:10.1021/ja961629y.
- [6] L. Chmielarz, P. Kuśtrowskiai, A. Rafalska-Łasocha, D. Majda, R. Dziembaj, Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2002) 195–210. doi:10.1016/S0926-3373(01)00254-5.
- [7] J.R.H. Ross, P. Clancy, The use of copper catalysts for the selective reduction of NO with methanol, *Catal. Today*. 137 (2008) 146–156. doi:10.1016/j.cattod.2007.10.115.
- [8] S. Bennici, P. Carniti, A. Gervasini, Bulk and surface properties of dispersed CuO phases in relation with activity of NO_x reduction, *Catal. Letters*. 98 (2004) 187–194. doi:10.1007/s10562-004-8679-9.
- [9] S. Bennici, A. Gervasini, Catalytic activity of dispersed CuO phases towards nitrogen oxides (N₂O, NO, and NO₂), *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 336–344. doi:10.1016/j.apcatb.2005.09.001.
- [10] T. Ohnishi, K. Kawakami, M. Nishioka, M. Ogura, Direct decomposition of NO on metal-loaded zeolites with coexistence of oxygen and water vapor under unsteady-state conditions by NO concentration and microwave rapid heating, *Catal. Today*. 281 (2017) 566–574. doi:10.1016/j.cattod.2016.07.012.
- [11] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods., *Nature*. 458 (2009) 746–749. doi:10.1038/nature07877.
- [12] S. Royer, D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal

- Oxides, ChemCatChem. 3 (2011) 24–65. doi:10.1002/cctc.201000378.
- [13] A. Alvarez, S. Ivanova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co_3O_4 : Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance, Appl. Catal. A Gen. 431–432 (2012) 9–17. doi:10.1016/j.apcata.2012.04.006.
- [14] B. Ivanov, I. Spassova, M. Milanova, G. Tyuliev, M. Khristova, Effect of the addition of rare earths on the activity of alumina supported copper cobaltite in CO oxidation, CH_4 oxidation and NO decomposition, J. Rare Earths. 33 (2015) 382–390. doi:10.1016/S1002-0721(14)60430-0.
- [15] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catal. Today. 11 (1991) 173–301.
- [16] L. Balduzzi, F. Prinetto, G. Ghiotti, A. Bianchini, M. Livi, A. Vaccari, FT-IR study of Pt, Cu and Pt-Cu phases supported on hydrotalcite-derived mixed oxides., Elsevier Masson SAS, 2001. doi:10.1016/S0167-2991(01)80137-3.
- [17] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, X. Correig, J.E. Sueiras, Preparation and Study of Cu-Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors, Chem. Mater. (1999) 939–948.
- [18] R. Manivannan, A. Pandurangan, Formation of ethyl benzene and styrene by side chain methylation of toluene over calcined LDHs, Appl. Clay Sci. 44 (2009) 137–143. doi:10.1016/j.clay.2008.12.017.
- [19] E. Genty, Synthèse par méthodes conventionnelles ou non d'oxydes mixtes par voie hydrotalcite : Application pour l'oxydation des COV et du CO. Université du Littoral-Côte d'Opale, 2014.
- [20] D. Hammoud, Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite : Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol, Université du Littoral-Côte d'Opale, 2015.
- [21] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J.E. Sueiras, Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions, 30 (2001) 195–207.
- [22] S. Kannan, V. Rives, H. Knözinger, High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites, J. Solid State Chem. 177 (2004) 319–331. doi:10.1016/j.jssc.2003.08.023.
- [23] J. Das, D. Das, K.M. Parida, Preparation and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing cerium, J. Colloid Interface Sci. 301 (2006) 569–574. doi:10.1016/j.jcis.2006.05.014.
- [24] F. Hosoglu, J. Faye, K. Mareseanu, G. Tesquet, P. Miquel, M. Capron, O. Gardoll, J.F. Lamonier, C. Lamonier, F. Dumeignil, High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites-ethanol reactivity, Appl. Catal. A Gen. 504 (2015)

533–541. doi:10.1016/j.apcata.2014.10.005.

- [25] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2007) 46–57. doi:10.1016/j.apcatb.2007.07.006.
- [26] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca, Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol. I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor, *J. Catal.* 228 (2004) 43–55. doi:10.1016/j.jcat.2004.08.026.
- [27] J. Carpentier, Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de cuivre, de cobalt et de fer dérivés de précurseurs de type hydrotalcite destinés à l'oxydation totale du toluène, 2003.
- [28] A. V. Salker, M.S.F. Desai, CO-NO/O₂ redox reactions over Cu substituted cobalt oxide spinels, *Catal. Commun.* 87 (2016) 116–119. doi:10.1016/j.catcom.2016.09.016.
- [29] H.F. Wang, R. Kavanagh, Y.L. Guo, Y. Guo, G. Lu, P. Hu, Origin of extraordinarily high catalytic activity of Co₃O₄ and its morphological chemistry for CO oxidation at low temperature, *J. Catal.* 296 (2012) 110–119. doi:10.1016/j.jcat.2012.09.005.
- [30] M.J. Pollard, B.A. Weinstock, T.E. Bitterwolf, P.R. Griffiths, A. Piers Newbery, J.B. Paine, A mechanistic study of the low-temperature conversion of carbon monoxide to carbon dioxide over a cobalt oxide catalyst, *J. Catal.* 254 (2008) 218–225. doi:10.1016/j.jcat.2008.01.001.
- [31] M. Iwamoto, H. Hamada, Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes, *Catal. Today.* 10 (1991) 57–71.
- [32] X. Chen, J. Zhang, Y. Huang, Z. Tong, M. Huang, Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide on copper-cobalt oxides supported on nano-titanium dioxide, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 1296–1301. doi:10.1016/S1001-0742(08)62418-3.
- [33] C.T. Goralski, W.F. Schneider, Analysis of the thermodynamic feasibility of NO_x decomposition catalysis to meet next generation vehicle NO_x emissions standards, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 263–277. doi:10.1016/S0926-3373(01)00317-4.
- [34] B. Modén, P. Da Costa, B. Fonfé, D.K. Lee, E. Iglesia, Kinetics and Mechanism of Steady-State Catalytic NO Decomposition Reactions on Cu-ZSM5, *J. Catal.* 209 (2002) 75–86. doi:10.1006/jcat.2002.3622.
- [35] G. Landi, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Tortorelli, Effect of water on NO adsorption over Cu-ZSM-5 based catalysts, *Catal. Today.* 191 (2012) 138–141. doi:10.1016/j.cattod.2012.01.018.
- [36] B.I. Palella, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Notaro, Enhancement of hydrothermal stability of Cu-ZSM5 catalyst for NO decomposition, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 728–736.

doi:10.1134/S0023158406050119.

- [37] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts, *Appl. Catal. B, Environ.* 2 (1993) 225–237. doi:10.1016/0926-3373(93)80050-N.
- [38] Y. Zhang, M. Flytzani-Stephanopoulos, Hydrothermal stability of cerium modified Cu-ZSM-5 catalyst for nitric oxide decomposition, *J. Catal.* 164 (1996) 131–145. doi:10.1006/jcat.1996.0369.
- [39] F. Grillo, M.M. Natile, A. Glisenti, Low temperature oxidation of carbon monoxide: The influence of water and oxygen on the reactivity of a Co_3O_4 powder surface, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 267–274. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.003.
- [40] H.F. Wang, R. Kavanagh, Y.L. Guo, Y. Guo, G.Z. Lu, P. Hu, Structural origin: Water deactivates metal oxides to CO oxidation and promotes low-temperature CO oxidation with metals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 6657–6661. doi:10.1002/anie.201108981.
- [41] X.L. Xu, J.Q. Li, DFT studies on H_2O adsorption and its effect on CO oxidation over spinel Co_3O_4 (110) surface, *Surf. Sci.* 605 (2011) 1962–1967. doi:10.1016/j.susc.2011.07.013.
- [42] D. a H. Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo, M. Haruta, Influence of dry operating conditions : observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co_3O_4 and Au / Co_3O_4 catalysts, 25 (1994) 257–264.
- [43] A. Jha, Y.-L. Lee, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, H.-S. Roh, D.-W. Jeong, S.G. Jeon, J.-G. Na, W.L. Yoon, Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction, *Mol. Catal.* 433 (2017) 145–152. doi:10.1016/j.mcat.2016.12.028.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif global de cette étude a consisté à développer des catalyseurs actifs et sélectifs pour la purification du CO₂ issu de l'oxycombustion. Pour cela, des catalyseurs à base de métaux précieux supportés et d'oxydes de métaux de transition ont été étudiés pour la conversion simultanée du monoxyde d'azote (réduction) et du monoxyde de carbone (oxydation) en conditions oxydantes. L'influence de l'ajout de l'eau sur cette réaction a été également étudiée.

L'analyse de la littérature nous a montré que très peu d'études ont été effectuées sur la réduction des NO_x par le CO dans des conditions opératoires similaires. Toutefois, en dépollution automobile, les catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles : platine, rhodium et palladium supportés sur l'alumine et la cérine et sont appelés catalyseurs trois voies pour la conversion simultanée de NO (assuré par le rhodium) et le CO et les hydrocarbures (assuré par le platine et le palladium). D'autres catalyseurs ont été étudiés spécifiquement pour la réaction NO-CO, cependant la plupart des études sont faites en conditions stœchiométriques NO:CO qui sont les plus favorables pour cette réaction. De plus, en présence d'une forte concentration d'oxygène, les catalyseurs ont tendance à réaliser une oxydation préférentielle du CO au détriment de la réduction du NO.

La première partie du travail a permis de comparer les performances de catalyseurs à base de palladium, platine et rhodium supportés sur Al₂O₃ ou CeO₂. Les résultats obtenus sur les catalyseurs supportés sur la cérine sont meilleurs pour la réaction d'oxydation du CO. Cependant, l'ordre d'activité des trois métaux a été conservé sur les deux supports : Rh < Pd < Pt. Pour la réduction du NO, le catalyseur Pt/CeO₂ est le plus performant suite à l'interaction entre le platine et la cérine. En présence d'eau, il y a une amélioration des performances des catalyseurs à base de platine et de rhodium. Cette amélioration s'explique par la production d'un deuxième réducteur H₂ plus performant pour la réduction du NO via la réaction de « water gaz shift » (WGS). Nous avons retrouvé ce résultat sur l'ensemble des catalyseurs à l'exception du Pd supporté sur Al₂O₃ ou CeO₂. De plus, les deux meilleurs catalyseurs Pt/CeO₂ et Rh/CeO₂, sont sélectifs à plus de 97% en diazote.

Nous avons ensuite exploré une autre piste pour l'optimisation de ces catalyseurs à base de platine et de rhodium. Nous avons donc décidé de les déposer sur d'autres supports avec différentes propriétés (acide, basique,...). Cette étude a montré que le support a une

influence sur l'activité des catalyseurs. Pour l'oxydation du CO, les supports réductibles, CeO₂ et TiO₂, présentent les meilleures performances quelle que soit la phase active ou les conditions (sèches ou humides). Cependant, une conversion totale a été obtenue sur l'ensemble des catalyseurs. Pour la réduction du NO, les catalyseurs à base de rhodium se sont montrés moins performants que ceux à base de platine. L'activité catalytique de ces derniers augmente pour les échantillons supportés sur SiO₂ ou TiO₂ par rapport à l'activité mesurée avec d'autres supports notamment CeO₂, Al₂O₃ et MgO. Le catalyseur Pt/SiO₂ permet jusqu'à 68 % de réduction en milieu oxydant et à basse température. De plus, ce catalyseur présente une large fenêtre de réduction, ce qui est hautement souhaitable pour toute application. Le test de sélectivité a montré en plus, que cette réduction est d'au moins 96 % vers le diazote. En outre, l'oxydation du NO sur ce catalyseur est inférieure à celle obtenue avec les autres supports, ce qui rend ce matériau encore plus performant. Cependant, l'ajout de l'eau a entraîné une légère désactivation suite à l'absence de la réaction de « water gaz shift » sur ce catalyseur ainsi qu'une augmentation de la taille des particules en présence d'eau.

Malgré ces résultats intéressants, le coût élevé de ces matériaux à base de métaux nobles peut limiter leurs applications industrielles. Dans cette optique, nous avons décidé d'étudier des catalyseurs oxydes de métaux de transition à base de cuivre et/ou de cobalt synthétisés par voie hydrotalcite. Les tests catalytiques réalisés ont montré que la nature du cation bivalent joue un rôle important dans les réactions étudiées. Ainsi, pour l'oxydation du CO et la réduction du NO, nous avons pu établir le classement suivant par ordre d'activité croissante : Cu₆Al₂ < Co₆Al₂ < Co₂Cu₄Al₂ < Co₄Cu₂Al₂. La meilleure activité des oxydes mixtes Co-Cu peut s'expliquer par un effet de synergie entre le Co et le Cu et par la surface spécifique des matériaux. En outre, le catalyseur le plus performant Co₄Cu₂Al₂ présente jusqu'à 74 % de réduction en diazote (N₂).

L'ajout de l'eau dans le flux réactionnel a montré une bonne résistance du catalyseur Co₆Al₂ vis-à-vis de la réduction du NO (même rendement maximum mais avec 60 °C de décalage vers des températures plus hautes) avec une baisse de la production de NO₂ d'environ 50 %. La substitution partielle du Co par du Cu a engendré une diminution de la réduction de NO ainsi qu'une forte augmentation de l'oxydation du NO par rapport aux tests

sans eau. Ce comportement a été attribué principalement à une adsorption compétitive entre NO et H₂O sur les sites actifs du cuivre.

Ce travail mené sur la réduction du NO par le CO en milieu oxydant nous permet de dégager plusieurs voies à explorer pour améliorer l'activité et la stabilité des catalyseurs :

- Doper le Pt/SiO₂ par l'apport d'un alcalin tel que le sodium permettant ainsi à ce catalyseur de pouvoir réaliser la réaction de « water gas shift ».
- Synthétiser un support mixte CeO₂-SiO₂ afin d'allier les effets bénéfiques de ces deux supports.
- Encapsuler les nanoparticules de platine dans la silice afin de limiter l'augmentation de la taille des particules.
- Doper les matériaux à base de cuivre par l'ajout d'un lanthanide permettant ainsi une augmentation du nombre de sites réductibles en cuivre impliqués dans le mécanisme de la décomposition du NO.

Enfin, il faudrait utiliser un mélange réel issu d'une oxycombustion et voir si le CO₂ purifié est alors compatible avec le stockage et la valorisation de celui-ci pour des réactions sensibles aux polluants. Dans cette perspective de purification optimale du CO₂ issu de l'oxycombustion, il faudrait également trouver une solution pour enlever la possible présence du SO₂ dans le flux.

ANNEXE I

Principe de l'installation photoacoustique utilisée pour la détection du N₂O lors des tests catalytiques

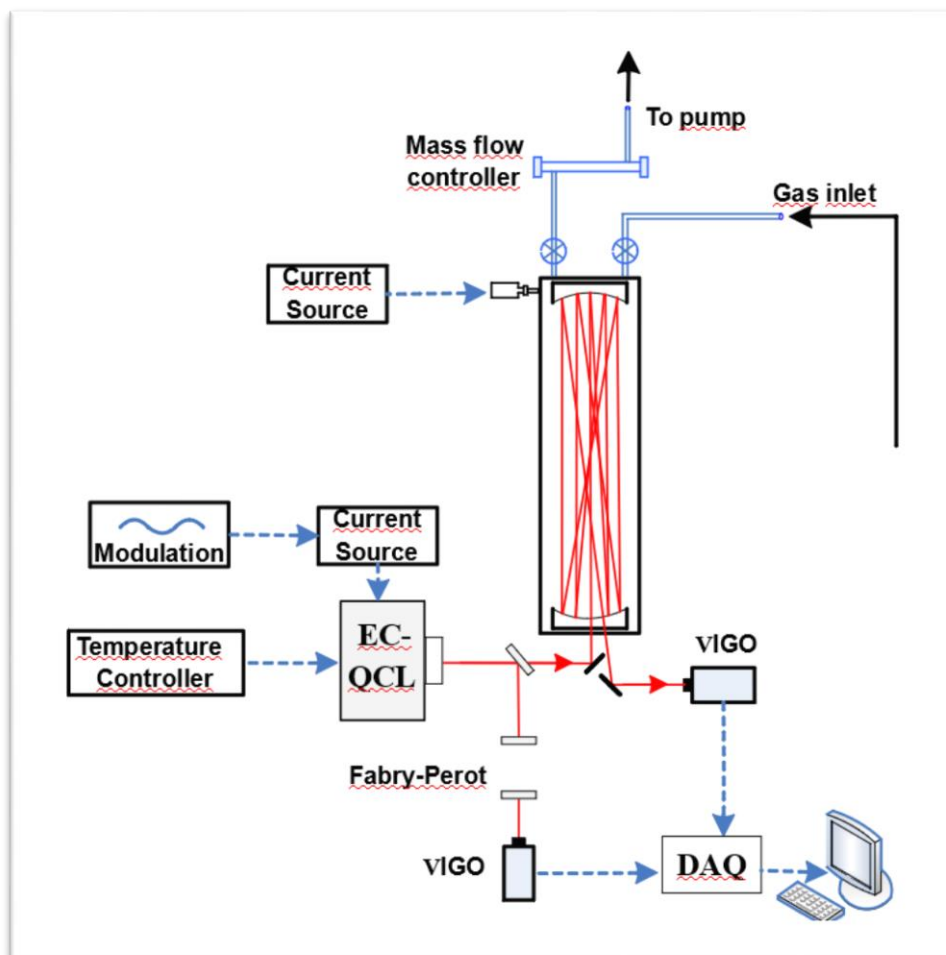


Figure 1 : Experimental setup used for N₂O monitoring (BS: beam splitter)

The experimental setup is shown in figure 1. A continuous-wave (CW) external cavity quantum cascade laser (EC-QCL) operating in the mid-infrared around 8 μm is used for optical monitoring of N₂O evolution in catalytic reaction. The EC-QCL (TLS-41000-MHF, Daylight solutions Inc.) is controlled by a specific controller (Model 1001-TLC, Daylight solutions Inc.) and continuously tunable in frequency from 1223 to 1263 cm^{-1} (7.91-8.17 μm) with optical output powers of more than 60 mW over 40 cm^{-1} spectral coverage, which makes it suitable for sensitive optical sensing of multi-species: water vapor (H₂O), methane (CH₄), nitrous acid (HONO) and nitrous oxide (N₂O). The frequency (in

wavenumber) accuracy is $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ with a laser emission linewidth of 5 MHz (0.0001 cm^{-1}), resulting in a laser resolving powers of about 10^7 . The full spectral scan can be realized by coarse tuning with a step of 0.01 cm^{-1} , while high spectral resolution fine tuning can be derived with a piezoelectric (PZT) scan over $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$.

In order to well quantify the concentration of N_2O produced along the catalytical reaction, the laser frequency should be scanned across an appropriate absorption line of N_2O . For this purpose fine frequency tuning is realized by applying a sine-wave (50 Hz, $+3V_{\text{PP}}$, and $+1.6V_{\text{DC}}$ offset) from a function generator to the external cavity of the laser via a PZT element.

As shown in figure 1, a beam splitter (10/90) is used to divide the incident laser beam into two parts. The 10% is sent to a Fabry-Perot etalon for laser frequency metrology. The main part (90%) is directed into a multi-pass cell to enhance the measurement sensitivity by long optical path absorption spectroscopy.

The used modified-Herriot multipass cell, equipped with a wedged entrance window, has a fixed effective optical path of 100 m (with 182-pass) and a volume of 3.2 L (New Focus, Model 5612). Laser light enters and exits the cell through the same hole at the front window assembly. The input and output beams travel in the horizontal plane, cross at the front mirror surface, and make an angle of 3 to 6 degrees with respect to the cell axis. The emerging laser beam is focused onto a thermoelectrically cooled infrared photovoltaic detector (VIGO PVI 4-TE-10.6), with a detectivity of $3 \times 10^9 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ and a responsivity of 0.7 A/W . A National Instruments data acquisition card controlled with a LabVIEW program, is used for spectral data acquisition, and the acquired data are then transferred to a laptop for further data processing to retrieve N_2O concentration based on the Beer-Lambert law.