

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE**

**STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS**

Par

**MARION ENGELMANN-PIREZ**

**REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES OXYDES D'AZOTE  
(NO<sub>x</sub>) PROVENANT D'EFFLUENTS GAZEUX INDUSTRIELS PAR  
L'HYDROGENE OU LE METHANE**

Le 9 décembre 2004 devant la Commission d'Examen :

M. Daniel DUPREZ, Directeur de Recherche CNRS (LACCO, Poitiers)	<i>Rapporteur</i>
M. Gérard DELAHAY, Chargé de Recherche CNRS (LMC30, Montpellier)	<i>Rapporteur</i>
M. Franck DELACROIX, Ingénieur (ADEME)	<i>Examineur</i>
M. Jean-Pierre SAWERYSYN, Professeur (PC2A, Lille)	<i>Examineur</i>
Mme Ginette LECLERCQ, Professeur (LCL, Lille)	<i>Examineur</i>
M. Pascal GRANGER, Professeur (LCL, Lille)	<i>Examineur</i>

## **Remerciements**

*Je remercie l'ADEME et la Région Nord Pas-de-Calais pour le soutien financier qui a permis la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier le Professeur Edmond PAYEN, directeur du Laboratoire de Catalyse de Lille, pour m'avoir accueillie au sein de sa structure.*

*Je tiens à remercier les Professeurs Ginette LECLERCQ, et Pascal GRANGER, pour m'avoir intégrée durant 4 ans au sein de leur équipe. Qu'ils reçoivent ici le témoignage de toute ma considération et de mon profond respect. Je les remercie très sincèrement pour la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard, mais aussi pour leur soutien, leur aide et leurs orientations scientifiques dans la réalisation de ce travail. Les réunions et discussions que nous avons eues, ont été d'une grande utilité dans la bonne conduite de cette thèse. Je leur suis particulièrement reconnaissante pour tout ce qu'ils m'ont appris et apporté.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Lucien LECLERCQ pour l'intérêt dont il a fait preuve pour ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur Daniel DUPREZ, et Monsieur Gérard DELAHAY qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur Frank DELACROIX, Ingénieur Ademe, pour le suivi de cette thèse et sa présence parmi les membres du Jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jean Pierre SAWERYSYN, d'avoir accepté de lire ce mémoire et de faire parti de ce jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur Olivier GARDOLL, pour sa contribution technique dans la réalisation des analyses thermogravimétriques, de réduction en programmation de température et de chimisorption, mais aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse dans la recherche de verrerie et de pièces de toutes sortes, ainsi que pour ses réponses à mes nombreuses questions: « Où sont les détecteurs ? Où est le spectromètre de masse ? Où est le chariot ? Où sont les pissettes ? Où est le catalogue ? Pourquoi ça ne marche pas ?... » Qu'il reçoive également le témoignage de toute mon amitié.*

*Je tiens à remercier Monsieur Daniel CLAEYS pour ses « mains en or », sa disponibilité, sa gentillesse et son aide précieuse pour toutes les réparations techniques.*

*Je tiens à remercier Monsieur Philippe ESTEVES pour ses explications et formations sur les différents appareils et logiciels d'analyses ainsi que sur le montage.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jean-Marc GIRAUDON pour sa gentillesse et les échanges scientifiques que nous avons pu avoir.*

*Je tiens à remercier Madame Noëlla BREMARD et Mademoiselle Sophie CORNIL, pour leur gentillesse lorsque je les dérangeais au secrétariat, pour du papier, des étiquettes, des commandes, des formulaires administratifs, mais aussi et surtout pour des bonbons.*

*Je tiens à remercier la Chouette Mimi des thésards, Madame Mireille CHEVALIER, pour son éternelle bonne humeur mais aussi pour tous les gâteaux, bonbons, fous rires et cadeaux qui nous sont offerts, et plus professionnellement, pour les photocopies et pour le choix judicieux de la page de garde de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier tous les Hommes Forts que j'ai pu croiser dans les couloirs, et qui m'ont aidé pour transporter les bouteilles de gaz, serrer ou desserrer des boulons ou encore déplacer du matériel.*

*Je tiens à remercier tout le personnel du laboratoire, enseignants et étudiants, avec qui j'ai pu travailler, discuter ou partager un café. Merci à tous ceux qui ont organisé des moments conviviaux et chaleureux, comme les barbecues, les soirées, les anniversaires, les jeux en réseau, les tournois de pétanque, les parties de tarot, etc... Je me souviendrais longtemps des bonnes parties de rigolade, des surprises à l'H<sub>2</sub>O, des visites inattendues d'armoires organisées par Monsieur Sport « Billy Le Caïd », de la séance relooking, si sollicitée, de Monsieur RCC, ou des onomatopées si plaisantes de Monsieur Gilou qui ont si bien animé le bureau pendant deux ans. En 4 ans, il y en a des souvenirs...*

*Enfin je remercie mes deux amies, Anne-Sophie et Séverine. Sans notre entraide et soutien mutuel quotidien, depuis 8 ans, sur tous les plans, ce travail ne se serait pas déroulé de la même façon. Bonne continuation à toutes les deux et bonne chance à toi ma petite Sev qui, en plus, soutient le même jour que moi.*

*Et pour finir, je dédie ce travail à mes parents et à celui qui partage ma vie parce qu'ils sont ce que j'ai de plus précieux au monde, mais aussi et surtout pour la fierté qu'ils auront de lire ce mémoire, ou plutôt de tourner les pages, en n'y comprenant rien.*

# SOMMAIRE

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	1
<b><u>Chapitre I : Bibliographie</u></b> .....	1
<b>I.1 Les oxydes d'azote : Emissions, pollution et réglementations</b> .....	5
<b>I.2 Différentes techniques de réduction des émissions de NO<sub>x</sub></b> .....	8
<b>I.3 La Réduction Catalytique Sélective</b> .....	9
I.3.1 Procédé actuellement utilisé : SCR par l'ammoniac.....	10
I.3.2 Différentes classes de catalyseurs utilisés en réduction catalytique sélective par l'ammoniac.....	11
a) Les oxydes mixtes de Vanadium et de Titane V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	11
b) Les Zéolithes.....	16
c) Les Métaux Nobles .....	17
<b>I.4 Solutions alternatives à l'utilisation de NH<sub>3</sub> : les hydrocarbures et l'hydrogène</b> .....	17
I.4.1 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures .....	17
I.4.2 Etude de la réduction de NO par les hydrocarbures autres que le méthane et l'hydrogène .....	18
a) Le catalyseur Cu/ZSM5.....	18
b) Autres zéolithes.....	20
c) Les métaux nobles supportés .....	21
I.4.3 Etude de la réduction de NO par le méthane .....	22
a) Zéolithes échangées au cobalt, palladium et au platine. ....	23
b) Zircones sulfatées.....	25
c) Métaux nobles et supports non acides .....	26
d) Oxydes de terre rares .....	27
1.4.3 Etude de la réduction de NO par l'hydrogène.....	28
a) Comparaison de l'activité des métaux nobles.....	28
b) Amélioration de la sélectivité des catalyseurs au platine supporté.....	31

<b>I.5 Les pérovskites et les oxydes mixtes cérine-zircone</b> .....	34
I.5.1 Les pérovskites ( $ABO_3$ ).....	34
I.5.2 Les oxydes mixtes type cérine-zircone ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ).....	36
<b>Références Bibliographiques</b> .....	37

## **Chapitre II : Techniques Expérimentales**.....43

<b>II.1 Préparation des catalyseurs</b> .....	45
II.I.1 Les pérovskites.....	45
a) Préparation par coprécipitation des sels .....	45
b) Préparation par la méthode aux citrates.....	46
c) Préparation par la méthode Pécchini .....	46
II.1.2 Les oxydes mixtes cérine-zircone.....	47
II.1.3 Mode de dépôt des métaux nobles (Palladium et Platine).....	47
<b>II.2 Techniques et caractérisations physico-chimiques</b> .....	47
II.2.1 Diffraction de rayons X (DRX).....	47
II.2.2 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD).....	48
II.2.3 Mesure des aires spécifiques .....	49
II.2.4 Réduction en programmation de température (TPR).....	49
II.2.5 Chimisorption d'hydrogène.....	50
II.2.6 Spectrométrie Raman .....	50
II.2.7 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	51
<b>II.3 Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction catalytique</b> .....	52
<b>Références Bibliographiques</b> .....	58

## **Chapitre III : Préparation et caractérisation de catalyseurs à base métaux nobles (Pd et Pt), supportés sur pérovskites $ABO_3$ (B=Co, Mn, Ni, Fe)** .....59

<b>Introduction</b> .....	61
<b>III.1.Préparation et caractérisations physico-chimiques de la pérovskite <math>LaCoO_3</math></b> .....	62

III.1.1. Comparaison des méthodes de préparation sol-gel et par coprécipitation des sels-Evolution des propriétés structurales au cours de la calcination.....	62
a) Calcination sous air suivie par diffraction de rayons X.....	62
b) Analyse calorimétrique et thermogravimétrique sous différentes atmosphères...	67
III.1.2. Caractérisations physico-chimiques des pérovskites $\text{LaCoO}_3$ obtenues après calcination en mode isotherme.....	72
a) Caractérisations structurales .....	72
- Pérovskites préparées par coprécipitation des sels .....	72
- Pérovskites préparées par la méthode sol gel aux citrates.....	73
b) Caractérisations texturales.....	76
III.1.3. Etude de la stabilité de $\text{LaCoO}_3$ en milieu réducteur.....	78
a) Analyse par réduction en programmation de température sous hydrogène.....	78
b) Analyse par diffraction de rayons X au cours d'une montée de température sous $\text{H}_2$ pur.....	81
III.1.4. Etude de l'évolution des propriétés structurales de la pérovskite $\text{LaCoO}_3$ au cours de cycles oxydo-réducteurs .....	83
a) Evolution des propriétés superficielles .....	83
b) Evolution des propriétés massiques.....	85
III.1.5. Influence du dépôt d'une phase métallique (Palladium et Platine) sur $\text{LaCoO}_3$ ..	88
a) Analyse par diffraction de rayons X après imprégnation du métal noble sur $\text{LaCoO}_3$ .....	88
b) Influence de l'ajout de métaux nobles sur la réductibilité de $\text{LaCoO}_3$ .....	90
<b>III.2. Influence de la composition de la pérovskite .....</b>	<b>92</b>
III.2.1. Propriétés physico-chimiques de $\text{LaMnO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$ et $\text{LaFeO}_3$ .....	92
a) Caractérisations structurales et texturales des pérovskites $\text{LaMnO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$ et $\text{LaFeO}_3$ .....	92
b) Etude de la réductibilité de $\text{LaMnO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$ et $\text{LaFeO}_3$ .....	95
III.2.2. Influence de la substitution de Co par Fe .....	100
a) Analyses par diffraction de rayons des pérovskites $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ .....	100
b) Analyses texturales des pérovskites $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ .....	104

c) Etude de la réductibilité des pérovskites $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ .....	104
<b>Conclusion</b> .....	110
<b>Références bibliographiques</b> .....	113
<b><u>Chapitre IV : Etude de la réduction de NO par le méthane</u></b> .....	115
<b>Introduction</b> .....	117
<b>IV.1 Etude des performances de <math>\text{LaCoO}_3</math></b> .....	118
IV.1.1 Influence d'un prétraitement d'activation sous hydrogène.....	118
a) Etude préliminaire par thermogravimétrie.....	118
b) Réaction $\text{NO}+\text{CH}_4$ .....	119
IV.1.2 Influence de l'ajout d'oxygène.....	122
a) Etude après traitement réducteur .....	122
b) Etude en absence de traitement réducteur .....	125
<b>IV.2 Etude des performances du palladium dispersé sur différents supports</b> .....	126
IV.2.1 Influence de l'ajout d'oxygène.....	127
a) $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ .....	127
b) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	130
c) $\text{Pd}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .....	132
IV.2.2 Influence de la nature du traitement d'activation sur les performances des différents catalyseurs en présence d'un excès d'oxygène.....	136
a) $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	136
b) $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_2$ .....	138
c) $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ .....	139
IV.2.3 Influence de l'ajout de vapeur d'eau sur les performances de $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ et $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$ .....	142
IV.2.4 Influence de l'ajout de dioxyde de soufre sur les performances de $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ .....	143
<b>Conclusion</b> .....	145
<b>Références Bibliographiques</b> .....	147

<b><u>Chapitre V : Etude de la réduction de NO par l'hydrogène</u></b> .....	149
<b>Introduction</b> .....	151
<b>V.1 Etude des performances de LaCoO<sub>3</sub> en réduction de NO par l'hydrogène</b> .....	152
V.1.1 Réaction NO-H <sub>2</sub> en absence d'oxygène sur LaCoO <sub>3</sub> .....	152
a) Etude après calcination sous air à 600°C.....	152
b) Etude après traitement sous H <sub>2</sub> à 500°C .....	156
V.1.2 Réaction NO-H <sub>2</sub> en présence d'oxygène sur LaCoO <sub>3</sub> .....	162
a) Influence de la teneur en oxygène.....	162
b) Influence de la nature du traitement d'activation .....	166
V.1.3 Comparaison des performances de LaCoO <sub>3</sub> avec celles des oxydes simples La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , et mixtes en réduction de NO par H <sub>2</sub> .....	168
<b>V.2 Influence de la substitution du cobalt sur les propriétés catalytiques</b> .....	171
V.2.1 Comparaison des performances catalytiques de LaMnO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> et LaFeO <sub>3</sub> avec celles de LaCoO <sub>3</sub> pour la réaction NO-H <sub>2</sub> en présence d'un excès d'oxygène .....	171
a) Etude après calcination sous air .....	171
b) Etude après traitement réducteur à 500°C .....	174
V.2.2 Propriétés catalytiques des pérovskites LaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> en réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène .....	176
<b>V.3. Propriétés catalytiques des métaux nobles supportés (palladium et platine) en réduction de NO par H<sub>2</sub> en excès d'oxygène</b> .....	182
V.3.1 Comparaison des performances de Pd/LaCoO <sub>3</sub> et Pt/LaCoO <sub>3</sub> -Influence de la nature du traitement d'activation.....	182
V.3.2. Evaluation des performances de différents catalyseurs au palladium supportés après traitement réducteur à 500°C. ....	185
V.3.3. Evaluation des performances de différents catalyseurs au platine supportés après traitement réducteur à 500°C. ....	188
V.3.4. Influence de l'ajout de vapeurs d'eau sur les performances en réduction de NO par l'hydrogène .....	190
V.3.5. Influence de l'ajout de dioxyde de soufre sur les performances du palladium et du platine dispersé sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et LaCoO <sub>3</sub> .....	195

<b>Conclusion.....</b>	<b>212</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>213</b>
<b><u>Conclusion générale</u>.....</b>	<b>215</b>

## ***INTRODUCTION GENERALE***

L'objectif de ce travail de recherche concerne la réduction des émissions de polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), présents dans les effluents des installations industrielles. Actuellement, la Réduction Catalytique Sélective (SCR) des  $\text{NO}_x$  par l'ammoniac est un procédé efficace pour traiter les sources fixes, dans un domaine de température compris entre  $200^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ . Cependant, l'amélioration de ce procédé, et en particulier, le remplacement de l'ammoniac par un autre réducteur s'avère inéluctable, au regard des nombreux problèmes écologiques, pratiques et économiques liés à l'usage de l'ammoniac. Par ailleurs, des normes d'émissions des polluants de plus en plus restrictives devraient concerner un panel d'installations de plus en plus grand, dont les températures des effluents se situent hors du domaine de fonctionnement de la SCR par  $\text{NH}_3$ . C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Il vise à obtenir la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par l'hydrogène pour des applications dites *basse température*, voisinent de  $100^\circ\text{C}$ , ou par le méthane pour des applications dites *haute température*, lorsque celles-ci excèdent  $400^\circ\text{C}$ .  $\text{NO}$  doit être réduit sélectivement en  $\text{N}_2$ , pour des compositions de mélange complexes pour lesquelles, outre les oxydes d'azote, on retrouve de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de soufre.

Ce mémoire est composé de 5 chapitres. Dans le chapitre I, une synthèse bibliographique a été effectuée sur les nombreuses études qui ont été menées ces dernières décennies, d'une part sur le procédé SCR- $\text{NH}_3$ , d'autre part, sur la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par les hydrocarbures et l'hydrogène. Dans ce cas, pour chaque réducteur, les catalyseurs les plus performants, leurs domaines de fonctionnement, ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients, ont été étudiés. Cette synthèse a permis de sélectionner une formulation de catalyseur intéressante pour notre étude. Ainsi, le catalyseur choisi est constitué d'un support tel que les pérovskites ou les oxydes mixtes de type cérine-zircone, qui présentent des propriétés de mobilité des espèces oxygène, sur lequel est dispersé un métal noble (Palladium, Platine).

Le chapitre III est consacré à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des pérovskites, les processus mis en jeu au cours de leur préparation, ainsi que leur domaine de stabilité thermique en milieu réducteur. L'évolution de ces propriétés, une fois la phase métallique, palladium ou platine, dispersée sur ces supports, a également été étudiée.

Leurs performances en tant que catalyseurs, puis supports de métaux nobles, ont ensuite été évaluées en réduction de NO par le méthane, dans le chapitre IV, puis par l'hydrogène, dans le chapitre V. Pour chaque réducteur, l'influence de la nature du traitement d'activation, de la teneur en oxygène, puis de l'ajout de vapeur d'eau et de dioxyde de soufre a été étudié. Enfin, l'ensemble des techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation, la caractérisation, et l'évaluation des performances des catalyseurs, sont rapportés et détaillés dans le chapitre II.

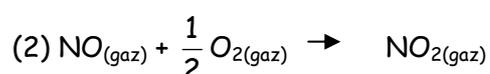
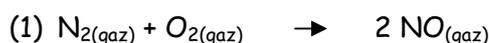
**CHAPITRE I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I.1 Les oxydes d'azote : Emissions, pollution et réglementations.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2 Différentes techniques de réduction des émissions de NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3 La Réduction Catalytique Sélective.....</b>	<b>9</b>
I.3.1 Procédé actuellement utilisé : SCR par l'ammoniac .....	10
I.3.2 Différentes classes de catalyseurs utilisés en réduction catalytique sélective par l'ammoniac.....	11
a) Les oxydes mixtes de Vanadium et de Titane V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	11
b) Les Zéolithes .....	16
c) Les Métaux Nobles.....	17
<b>I.4 Solutions alternatives à l'utilisation de NH<sub>3</sub> : les hydrocarbures et l'hydrogène..</b>	<b>17</b>
I.4.1 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures.....	17
I.4.2 Etude de la réduction de NO par les hydrocarbures autres que le méthane et l'hydrogène .....	18
a) Le catalyseur Cu/ZSM5 .....	18
b) Autres zéolithes .....	20
c) Les métaux nobles supportés.....	21
I.4.3 Etude de la réduction de NO par le méthane.....	22
a) Zéolithes échangées au cobalt, palladium et au platine.....	23
b) Zircons sulfatés .....	25
c) Métaux nobles et supports non acides.....	26
d) Oxydes de terre rares.....	27

1.4.3 Etude de la réduction de NO par l'hydrogène .....	28
a) Comparaison de l'activité des métaux nobles .....	28
b) Amélioration de la sélectivité des catalyseurs au platine supporté .....	31
<b>I.5 Les pérovskites et les oxydes mixtes cérine-zircone .....</b>	<b>34</b>
I.5.1 Les pérovskites ( $ABO_3$ ).....	34
I.5.2 Les oxydes mixtes type cérine-zircone ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ).....	36
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>37</b>

**I.1. Les oxydes d'azote : Emissions, pollution et réglementations**

Les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>, constitués en moyenne de 95% de monoxyde d'azote (NO) et de 5% de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), sont des polluants majeurs fortement impliqués dans les principaux problèmes de pollution atmosphérique. L'emploi de combustibles fossiles, contenant différents hétéroatomes dont l'azote, conduit à la formation de NO<sub>x</sub>. Dans les procédés de combustion, les constituants de l'air que sont l'azote et l'oxygène réagissent également à haute température selon les réactions (1) et (2), pour former des oxydes d'azote.



La production des NO<sub>x</sub> d'abord d'origine naturelle (action bactérienne, volcanique et foudre), s'est considérablement accrue consécutivement au développement des activités humaines. La figure I.1 suivante représente l'évolution de la répartition des émissions anthropiques de NO<sub>x</sub> en France métropolitaine en fonction des secteurs d'activité de 1960 à nos jours [1].

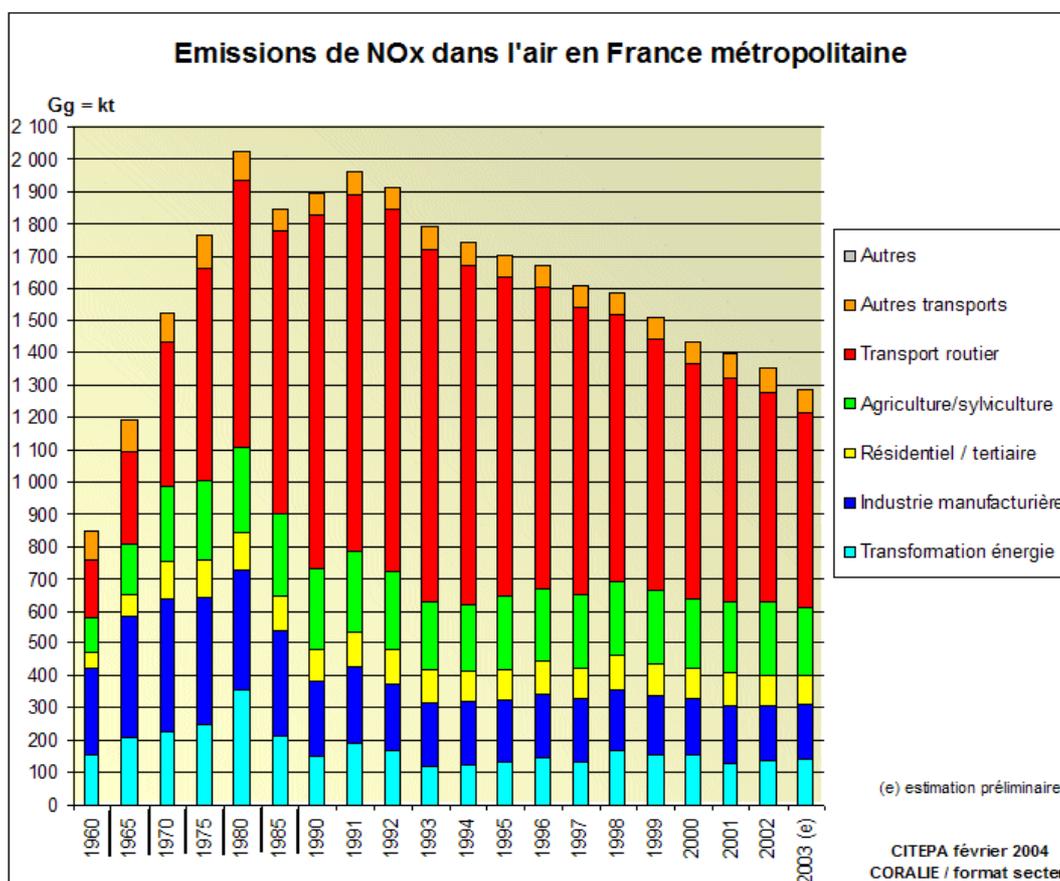


Fig.I.1 : Répartition des émissions d'oxydes d'azote en France métropolitaine en fonction des secteurs d'activité de 1960 à nos jours.

Le maximum d'émission a été observé en 1980. Depuis 1990, le niveau d'émission diminue régulièrement. Les émissions sont principalement dues à la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) des sources mobiles telles que le transport routier, qui reste le principal émetteur (49%). Depuis 1993, sa contribution est en diminution régulière dû à l'équipement progressif des véhicules en pots catalytiques. Les sources stationnaires telles que les centrales thermiques, les usines d'incinération, les cimenteries et les verreries ainsi que des procédés industriels tels que les raffineries, les ateliers de production d'acide nitrique, d'engrais, d'explosifs ou de traitement de surface sont également émetteurs de  $\text{NO}_x$ . L'objectif prévu pour 2010 par les directives européennes des plafonds nationaux d'émissions du 23 Octobre 2001, impose une réduction de 44% des émissions de  $\text{NO}_x$  par rapport au niveau actuel.

Les émissions d'oxydes d'azote entraînent des phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique. Ils contribuent également à l'effet de serre et à la réduction de la couche d'ozone dans la stratosphère. Les pluies acides sont dues à la transformation de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote en sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et en nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) dans le cas où l'atmosphère est sèche, et en acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) dans le cas où l'atmosphère est humide. Ces retombées acides sont à l'origine d'un dépérissement des écosystèmes forestiers et aquatiques. L'eutrophisation est liée à un enrichissement excessif des eaux en éléments nutritifs dû à un apport massif de composés azotés et phosphorés. Cet enrichissement se traduit par l'accroissement des biomasses végétales et animales conduisant à un appauvrissement critique des eaux en oxygène, et une asphyxie de l'écosystème. La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est due à la réaction entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COV) par réaction avec le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire, entraînant la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, nitrates de peroxyacétyl). Ces phénomènes ont lieu dans les couches d'air proches du sol. L'ozone formé à ce niveau est qualifié de "mauvais ozone" en raison de sa contribution à l'effet de serre, et de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

L'effet de serre est un phénomène naturel. Une partie du rayonnement solaire incident est absorbée par la terre, l'autre est renvoyée dans l'atmosphère sous la forme de rayonnements de longueurs d'ondes plus élevées. Ce rayonnement peut être à son tour absorbé et réfléchi par les gaz à effet de serre de l'atmosphère que sont la vapeur d'eau, le

dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, les CFC (chlorofluorocarbones) et l'ozone. Sans ce phénomène, la Terre serait inhabitable, puisque la température moyenne globale serait de 35°C plus basse. Cependant, depuis le début de l'ère industrielle, la concentration de ces gaz dans l'atmosphère a augmenté d'environ 30% pour CO<sub>2</sub>, 145% pour CH<sub>4</sub> et 15% pour N<sub>2</sub>O. Corrélativement, un accroissement de la température moyenne globale de l'ordre de 0,3 à 0,6°C est observé, entraînant des conséquences très préjudiciables sur les écosystèmes.

Les principales sources de protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O, formé par réduction incomplète du monoxyde d'azote sont l'agriculture, les forêts et les procédés de production d'acide nitrique. Le protoxyde d'azote est également la source principale de NO de la stratosphère (19-30 km d'altitude). NO réagit également avec l'ozone dans la stratosphère, entraînant ainsi sa réduction. Cet ozone est qualifié de « bon ozone » puisqu'il protège du rayonnement UV du soleil. Sa réduction entraîne un supplément de radiations UV arrivant sur le sol, ce qui perturbe l'équilibre thermique et contribue au réchauffement de la planète.

Les NO<sub>x</sub> sont également nocifs pour la santé. Ils sont à l'origine d'irritations au niveau des bronches et de l'accroissement de la fréquence et de la gravité des crises d'asthme chez les personnes sensibles. Leur toxicité est exaltée en présence d'autres polluants atmosphériques.

L'ensemble de ces phénomènes montre qu'il est nécessaire de diminuer les émissions des oxydes d'azote. Des législations régionales, nationales telles que précédemment citées, mais aussi européennes telles que la directive dite IPPC « Integrated Pollution Prevention and Control » restrictive sur la maîtrise des rejets industriels à partir de 2007, et mondiales comme le Protocole de Kyoto, pour limiter les émissions des gaz à effet de serre sont nécessaires pour préserver la qualité de l'air. Par conséquent, les procédés actuels de dépollution doivent encore être améliorés. Les organisations internationales, les législateurs, les associations et les scientifiques sont mobilisés pour réduire les émissions de l'ensemble des polluants atmosphériques. Notre étude sur la réduction des oxydes d'azote par catalyse hétérogène provenant d'effluents gazeux industriels s'insère dans ces projets de protection de l'environnement.

## I.2 Différentes techniques de réduction des émissions de NO<sub>x</sub>

Selon les sources d'émissions, mobiles ou fixes, différenciées par leur régime de fonctionnement transitoire ou stationnaire, différents modes de traitement sont mis en œuvre. Dans le cas des sources mobiles, la technologie du pot catalytique est aujourd'hui consolidée. Elle limite la production des NO<sub>x</sub> des véhicules équipés. La réduction simultanée des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures et CO opère sur des catalyseurs à base de Platine-Rhodium et Palladium déposés sur de l'alumine. L'amélioration de ce procédé, notamment au cours du démarrage à froid, où NO est incomplètement réduit en N<sub>2</sub>O, est à l'heure actuelle un défi technologique. Pour ce qui est des sources stationnaires, et en particulier des installations de combustion, deux types de techniques existent, les techniques primaires et les techniques secondaires. La figure I.2 représente le coût relatif de chacune de ces techniques en fonction du taux de réduction de NO<sub>x</sub> [2].

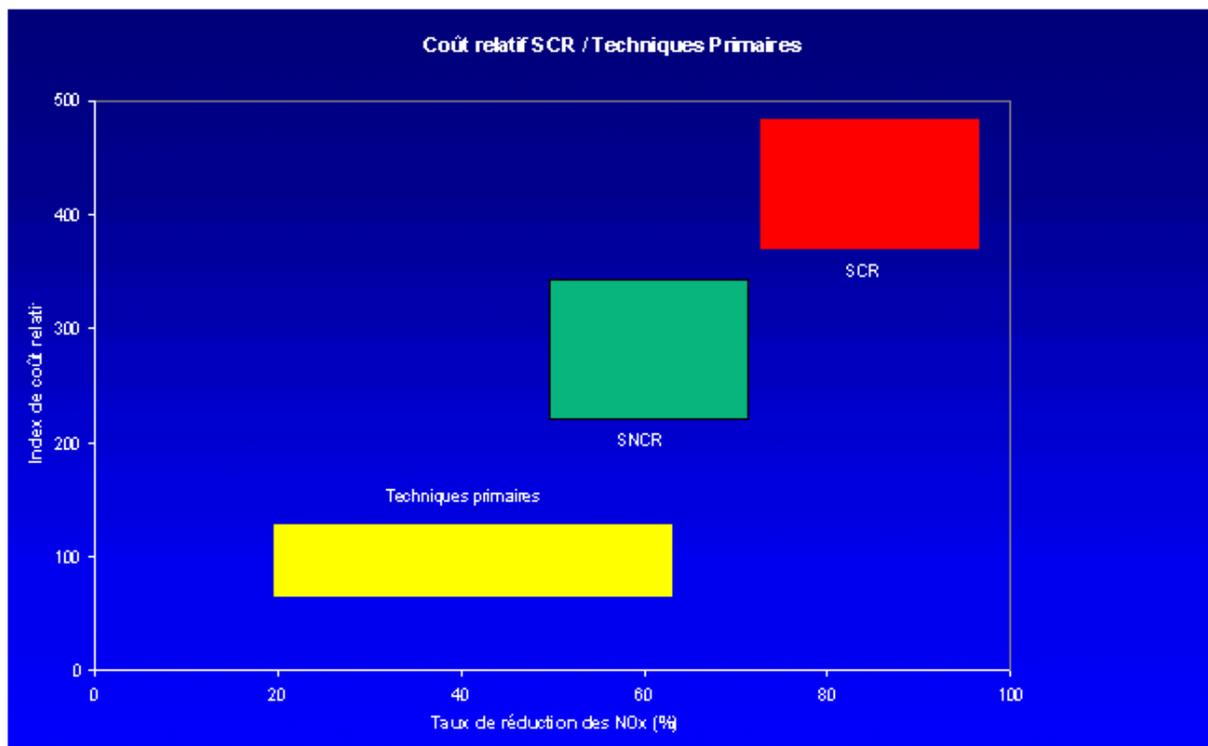


Fig.I.2 : Coût et taux de réduction de chacune des techniques primaires et secondaires pour traiter les émissions des oxydes d'azote provenant des sources fixes

Les techniques primaires limitent les émissions en intervenant sur la combustion (brûleurs bas-NO<sub>x</sub>, oxycombustion, combustion catalytique, brûleurs sans flamme, etc...). L'efficacité de ces techniques s'échelonne entre 20 et 60%, dans le cas où plusieurs techniques primaires sont associées. Les techniques secondaires agissent sur l'effluent gazeux. Il existe plusieurs procédés parmi lesquels la surcombustion, plus couramment appelée

reburning, la décomposition catalytique, le craquage thermique, le lavage, la réduction non catalytique sélective (SNCR) et la réduction catalytique sélective (SCR). Ces deux derniers procédés permettent d'obtenir des taux de réduction meilleurs que pour les techniques primaires. Le procédé SNCR a une efficacité qui s'échelonne entre 50 et 70%, ce n'est pas le procédé privilégié dans les nouvelles installations. Le procédé SCR est le plus efficace malgré son coût relativement élevé. La réduction catalytique sélective utilisant l'ammoniac comme réducteur est le procédé le plus couramment utilisé. Cependant, compte tenu des normes d'émissions de plus en plus sévères et du panel de plus en plus important des installations concernées, la SCR par l'ammoniac, décrite dans le paragraphe suivant, ne sera sans doute plus le système le plus efficace, tout particulièrement dans le cas où les températures des effluents gazeux sont trop basses ou au contraire trop élevées.

### ***I.3 La Réduction Catalytique Sélective***

L'adoption d'un procédé mettant en œuvre la décomposition de NO, selon la réaction suivante, est sans doute la solution la plus astucieuse.



$$\Delta G^\circ = -86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

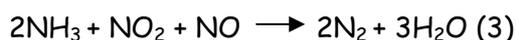
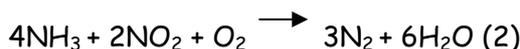
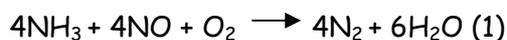
$$E_{(\text{activation})} = 364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

En effet, cette réaction est thermodynamiquement possible à basse température compte tenu de la valeur de l'enthalpie libre standard. En revanche, la vitesse de réaction est lente car l'énergie d'activation est élevée. Pour avoir une vitesse de réaction suffisante, il faut donc travailler à haute température, ou utiliser un système catalytique. Cependant l'adsorption forte d'oxygène provenant du mélange gazeux ou de la décomposition des NO<sub>x</sub> sur les sites actifs du catalyseur, entraîne leur empoisonnement. Un moyen d'éviter cet effet inhibiteur sur la vitesse de transformation de NO, est de travailler à haute température ou en présence d'un réducteur. L'emploi d'un réducteur est actuellement la solution retenue. En présence d'oxygène dans les effluents gazeux à traiter, les réactions d'oxydation du réducteur par O<sub>2</sub> et par NO interviennent simultanément. La réduction catalytique est dite sélective si cette compétition est en faveur de l'oxydation du réducteur

par NO, en revanche cette définition ne donne aucune indication sur la sélectivité dans la transformation de NO en N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O.

### ***I.3.1 Procédé actuellement utilisé : SCR par l'ammoniac***

La réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par l'ammoniac est actuellement le procédé le plus développé en raison de sa grande efficacité en milieu oxydant [3-5]. Cette technologie est utilisée depuis 1970 au Japon et 1985 en Europe [6]. Elle permet de traiter plus de 90% des flux de NO<sub>x</sub>. Son succès est dû au gain économique qu'elle offre et à son efficacité en présence d'autres composés gazeux tels que O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub>. Dans ces conditions, les réactions suivantes peuvent se produire :



La réduction incomplète de NO en N<sub>2</sub>O, ainsi que les réactions 5, 6 et 7 doivent être évitées. Le procédé est efficace si les réactions 1 à 4 sont favorisées au détriment des trois dernières. Les principaux avantages liés à l'utilisation de l'ammoniac comme réducteur sont une bonne sélectivité de transformation de NO essentiellement en N<sub>2</sub> et un effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de transformation de NO. Cependant, l'usage de l'ammoniac présente aussi de nombreux inconvénients dus à sa toxicité, tels que des problèmes de stockage, de rejets et de transport, mais aussi des problèmes d'ordre économiques liés à la formation de sels d'ammonium qui favorisent la corrosion des installations. Le SO<sub>3</sub>, formé par la réaction 5, réagit avec l'eau et l'ammoniac pour former de l'acide sulfurique et des sulfates d'ammonium NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, qui entraînent une corrosion et des pertes de charge importantes [6], altérant le bon fonctionnement de l'installation. Ces procédés doivent être bien optimisés, particulièrement l'alimentation en NH<sub>3</sub>, pour limiter au maximum les rejets dans l'atmosphère.

Trois grandes classes de catalyseurs sont actives en réduction de NO par l'ammoniac, chacun fonctionnant dans des domaines de température différents. Les catalyseurs à base de platine sont actifs entre 150 et 300°C. Les oxydes mixtes de vanadium et de titane sont les plus commercialisés et fonctionnent pour des températures comprises entre 260°C et 425°C. Les zéolithes sont actives à plus haute température, entre 345°C et 590°C.

### I.3.2 Différentes classes de catalyseurs utilisés en réduction catalytique sélective par l'ammoniac

#### a) Les oxydes mixtes de Vanadium et de Titane $V_2O_5/TiO_2$

Les catalyseurs  $V_2O_5-TiO_2$  modifiés ou non par ajout de  $WO_3$  ou  $MoO_3$  sont actuellement les plus utilisés pour des applications industrielles [7-17]. Actuellement, le catalyseur le plus performant et le plus commercialisé contient 1% en masse de vanadium (moins d'une monocouche) et 10% d'oxydes de tungstène ou de molybdène déposé sur le support  $TiO_2$  sous forme anatase [18-22]. Les performances sont optimales entre 300 et 400°C. La figure I.3 représente l'activité en réduction de NO par  $NH_3$  de  $V_2O_5-WO_3-TiO_2$  en présence de NO,  $NH_3$  et  $O_2$  [23].

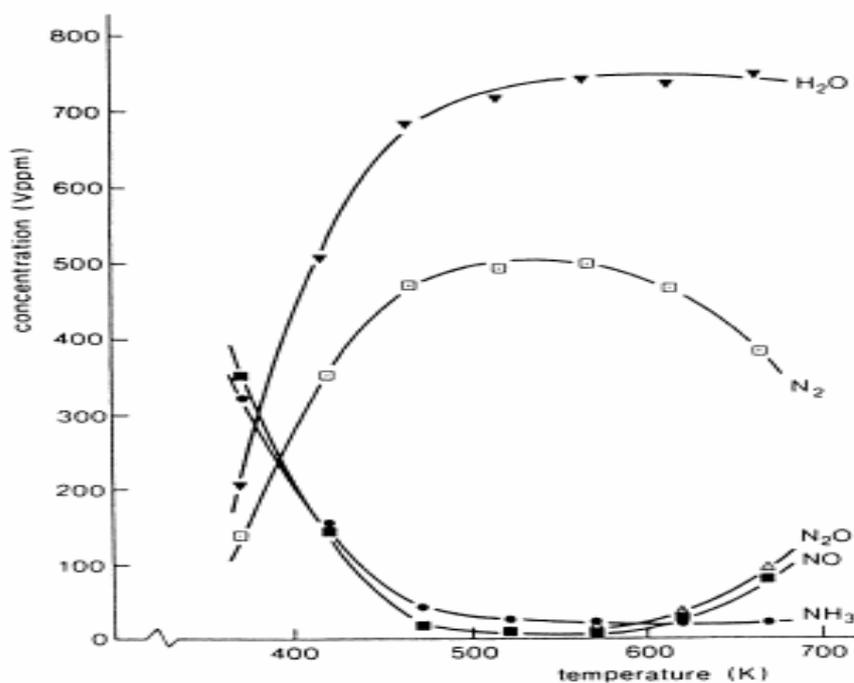


Fig.I.3 : Evolution de la concentration de NO,  $NH_3$ ,  $N_2$  et  $N_2O$  sur  $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ .  
 Conditions : 500 ppm de NO, 500 ppm de  $NH_3$ , 2% d' $O_2$  dilué dans l'hélium.  
 VVH (Vitesse Volumique Horaire):  $7,4 L.g^{-1}.h^{-1}$ .

Dans les années 60, différents travaux [24] ont montré que l'oxyde de vanadium était actif en réduction de NO par  $\text{NH}_3$ . L'ajout de  $\text{TiO}_2$  permet d'améliorer l'activité et la stabilité du catalyseur plus particulièrement en présence de  $\text{SO}_2$  [25,26]. L'amélioration des performances est expliquée par la formation d'espèces vanadyles isolées mais aussi polyvanadates tels que métavanadates, dispersées sur l'oxyde de titane [27-32]. Ces espèces, représentées sur la figure I.4, sont supposées être à l'origine de l'activité catalytique.

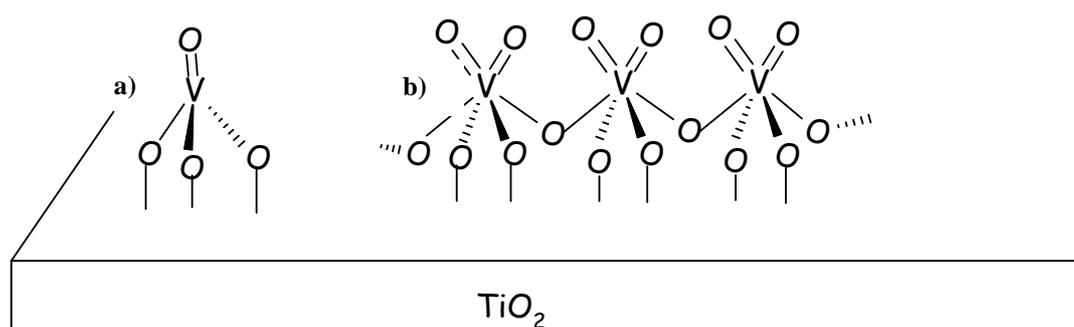


Fig.I.4 : Structure des espèces vanadyles monomériques (a) et métavanadates (b) sous forme déshydratée à la surface des catalyseurs  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ .

L'amélioration de la stabilité en présence de  $\text{SO}_2$  est expliquée par une plus faible interaction entre le titane et les sulfates par rapport aux autres oxydes ce qui confère au catalyseur une plus grande résistance face à la désactivation [33].

Différentes études ont montré que l'ajout de  $\text{WO}_3$  [34-36] ou de  $\text{MoO}_3$  [37] sur  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  exerçait un effet promoteur à la fois sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques. L'origine de ces effets ainsi que la désactivation des catalyseurs en présence d'eau et de dioxyde de soufre sont largement discutés dans la littérature [38]. En effet, la transformation de l'oxyde de titane anatase en une phase rutil est thermodynamiquement favorisée quelle que soit la température et la pression. Cette transformation entraîne un frittage et une perte de surface spécifique du catalyseur. L'oxyde de tungstène et de molybdène stabilisent  $\text{TiO}_2$  sous sa forme anatase. Le domaine de température de fonctionnement du catalyseur est également amélioré en présence de  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  [39]. Certains auteurs pensent que des interactions électroniques entre les espèces V et W ou Mo augmentent la formation d'espèces polymérisées métavanadates [9-14], qui présentent des propriétés oxydo-réductrices bien supérieures aux espèces vanadyles isolées. Ces propriétés sont à l'origine de l'amélioration de l'activité, de la sélectivité mais aussi de la diminution de l'effet inhibiteur de  $\text{SO}_2$ . D'autres auteurs pensent que le gain d'activité est

lié à la présence d'un second site actif dû au tungstène et au molybdène [7]. Enfin d'autres, comme Lietti [9], expliquent que le gain d'activité particulièrement à basse température, est dû au nombre de lacunes d'oxygène plus important en présence de molybdène et de tungstène.

L'empoisonnement par l'eau peut être expliqué par son adsorption favorisée sur les sites de vanadium diminuant ainsi le nombre de sites actifs pour l'adsorption de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}$ , ou par un effet inhibiteur sur la réoxydation du vanadium [40]. L'effet de l'ajout de  $\text{SO}_2$  est différent selon la teneur en vanadium du catalyseur. Un effet promoteur est observé sur les échantillons contenant au plus une monocouche d'oxydes de vanadium, c'est le cas des catalyseurs commerciaux. Des sulfates, sont formés en présence d'eau, augmentant ainsi le nombres de sites acides de Brønsted, donc de sites actifs. Au-delà d'une monocouche, Amaridis [40] a observé des phénomènes de répulsion entre les espèces sulfates et vanadates, entraînant une agglomération des sulfates, à l'origine d'une désactivation. A l'heure actuelle, les effets de l'eau et de  $\text{SO}_2$  sur l'acidité du catalyseur sont encore mal expliqués.

Le mécanisme de la réaction de réduction de  $\text{NO}$  par  $\text{NH}_3$  sur ces catalyseurs est largement débattu dans la littérature. La plupart des auteurs s'accordent sur un mécanisme de type Eley-Rideal où  $\text{NO}$  en phase gaz, ou très faiblement adsorbé, réagit avec une espèce ammonium fortement adsorbée et activée.

Parmi ces modèles, celui d'Inamoto [41] proposé dans les années 80 puis repris par Gasior [42] et Odenbrand [43], fait intervenir les réactions représentées sur la figure I.5.

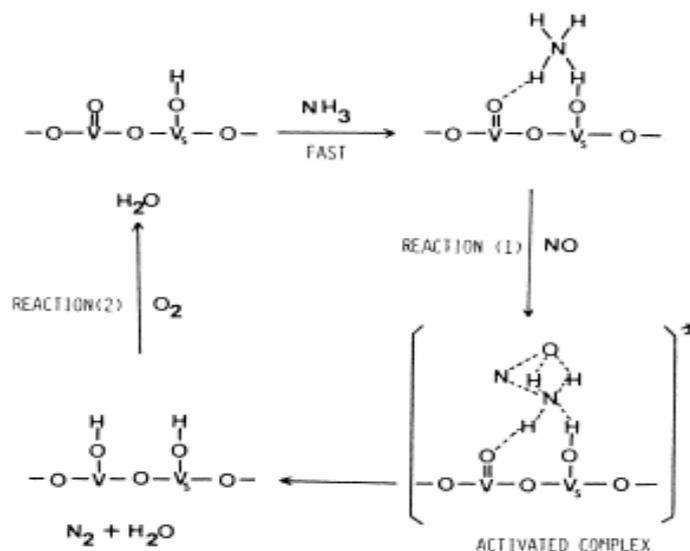


Fig.I.5 : Mécanisme réactionnel proposé par Inamoto [43]

La formation d'espèces  $V^{5+}=O$  est favorisée en présence d'oxygène. L'adsorption initiale de l'ammoniac se fait sur un site acide de Brønsted  $V^{4+}-OH$  adjacent à un site  $V^{5+}=O$  pour former  $NH_4^+$  qui réagit ensuite avec NO de la phase gaz pour former  $N_2$  et  $H_2O$ . L'espèce  $V-OH$  est ensuite réoxydée en  $V^{5+}=O$  par l'oxygène de la phase gaz. Il reste cependant des points à élucider dans ce mécanisme, en particulier les transferts électroniques et la structure du complexe activé. Ces précisions n'ont à l'heure actuelle toujours pas été apportées par les auteurs.

Dans les années 90, Janssen [44,45], Ozkan [46,47] et Efstathiou [48] ont proposé un mécanisme, représenté sur la figure I.6, où l'adsorption de  $NH_3$  se ferait sur des espèces polyvanadates  $O=V-O-V=O$  pour former une espèce intermédiaire amide  $V-O-NH_2$ . Cette espèce réagirait ensuite avec NO de la phase gaz pour former  $N_2$  et  $N_2O$ .

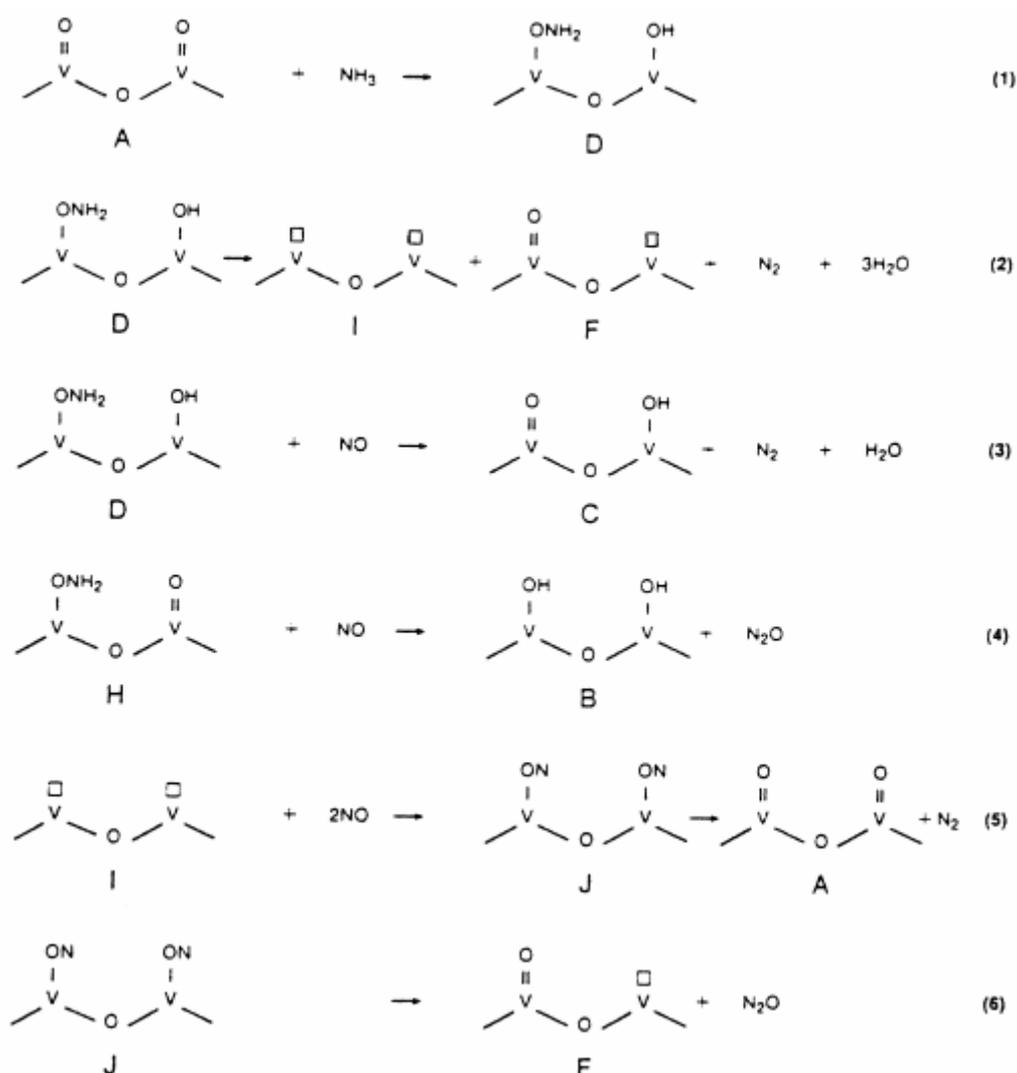


Fig.I.6 : Mécanisme réactionnel proposé par Janssen [44,45]

Ce mécanisme soulève encore un certain nombre d'interrogations puisque la nature chimique des espèces intermédiaires n'a pas été suffisamment bien caractérisée.

D'autres auteurs comme Ramis [49,50], et Went [51] ont proposé un mécanisme, représenté sur la figure I.7, où  $\text{NH}_3$  s'adsorberait, cette fois, sur un site acide de Lewis  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ , pour former une espèce amide  $\text{NH}_2$ , entraînant une réduction du catalyseur. Cette espèce réagirait ensuite avec  $\text{NO}$  en phase gaz, pour former un intermédiaire nitrosamide avant de se décomposer en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le catalyseur réduit est ensuite réoxydé par les oxygènes de la phase gaz.

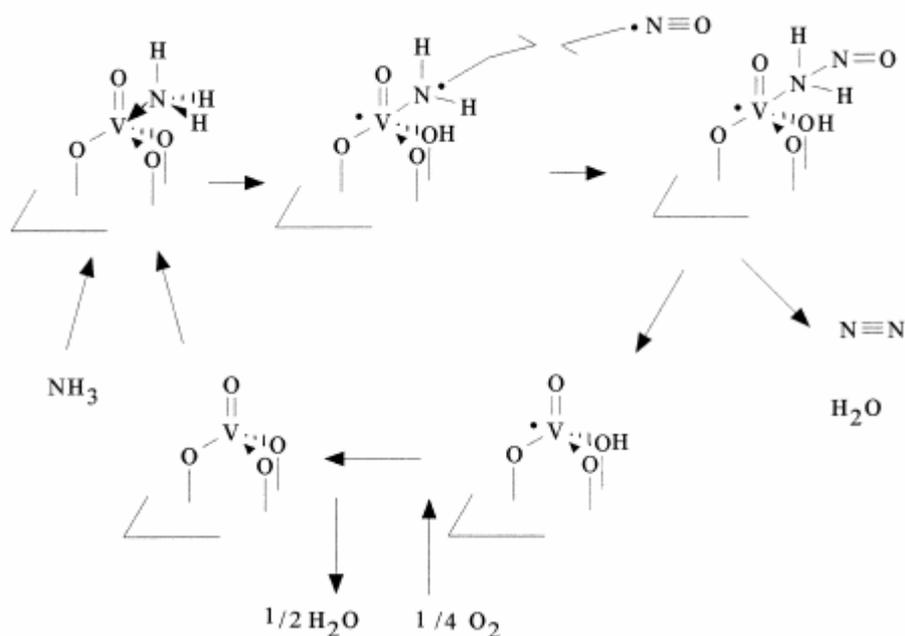


Fig.I.7 : Mécanisme réactionnel proposé par Ramis [49,50]

Plus récemment Topsøe [52] a proposé un mécanisme inspiré de celui de Ramis. L'adsorption de l'ammoniac se ferait sur un site acide de Brønsted associé à l'espèce  $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ , qui se réduit en  $\text{V}^{4+}\text{-OH}$  et non sur un site de Lewis. Les autres mécanismes proposés dans la littérature résultent généralement de modifications et de combinaison des trois précédemment cités. Ces mécanismes sont bifonctionnels, puisqu'ils font intervenir à la fois des réactions acido-basiques et oxydo-réductrices. Cependant, des divergences sur le nombre et la nature des sites actifs intervenant dans ce mécanisme existent toujours. Le rôle des espèces polyvanadates  $\text{V}_x\text{O}_y$  ou des espèces oxydes V-Mo et V-W n'est toujours pas clairement identifié. L'acidité de surface peut être influencée par la présence d'eau et de  $\text{SO}_2$ , et les études spectroscopiques et mécanistiques menées jusqu'ici l'ont été en absence de ces deux derniers composés. Aujourd'hui, même si il reste encore des points à élucider, le mode de fonctionnement des catalyseurs est mieux cerné. Les propriétés catalytiques de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  résulteraient de leurs propriétés redox mais aussi de leurs propriétés acides nécessaires pour l'adsorption dissociative de l'ammoniac.

### b) Les Zéolithes

Les zéolithes sont utilisées pour des procédés fonctionnant à des températures plus élevées 345-590°C [53], là où les oxydes mixtes de vanadium et de titane se désactivent rapidement. Ces catalyseurs ont la particularité de ne pas favoriser l'oxydation de l'ammoniac par  $O_2$ , qui est un facteur limitant pour ce type d'application. La zéolithe au cuivre (Cu/ZSM5) est la plus couramment utilisée en réduction catalytique sélective par l'ammoniac mais aussi par les hydrocarbures comme nous le verrons par la suite. Elle présente également des propriétés remarquables en décomposition de NO [54,55], alors que les oxydes mixtes de vanadium et de titane sont complètement inactifs. Cependant la zéolithe au cuivre subit une désactivation en présence d'eau illustrée sur la figure I.8.

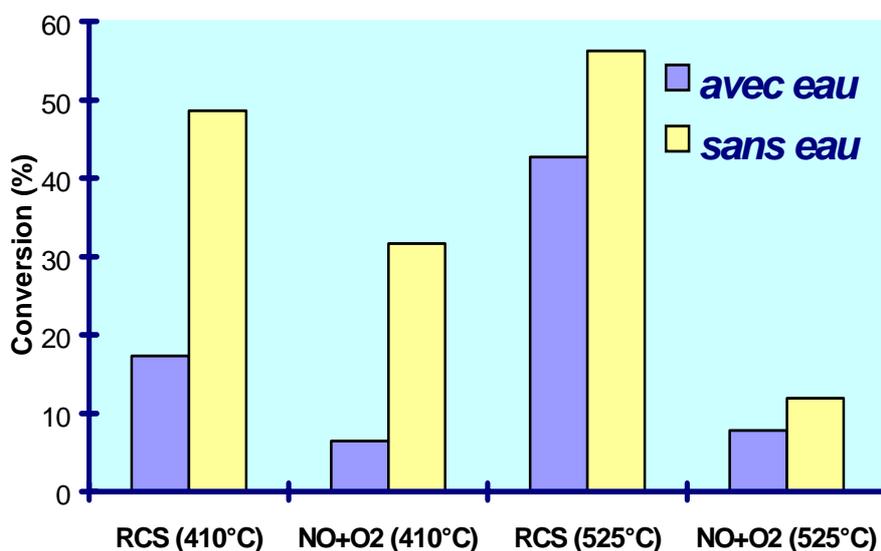


Fig.I.8 : Influence de la vapeur d'eau en réduction catalytique sélective par  $NH_3$  (RCS), et en décomposition de NO ( $NO+O_2$ ) sur Cu/ZSM5.

La désactivation du catalyseur est associée à une perte d'aluminium qui migre hors de la structure de la zéolithe et à un frittage des particules de cuivre [56]. En présence de dioxyde de soufre,  $SO_2$  s'adsorbe sur les ions  $Cu^+$  qui s'oxydent en  $Cu^{2+}$  plus stables, ce qui est à l'origine d'une perte d'activité [57,58].

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

### ***c) Les Métaux Nobles***

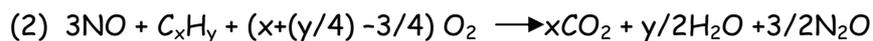
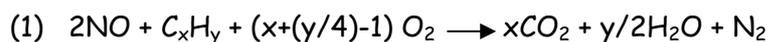
Les métaux nobles sont utilisés en catalyse de post-combustion automobile depuis les années 70 en raison de leur meilleure activité intrinsèque, compte tenu des temps de séjour des réactifs très courts. Les catalyseurs à base de métaux nobles pourraient être les meilleurs candidats pour des applications fonctionnant à basse température [59,60]. Leurs désavantages, en catalyse DeNO<sub>x</sub> par l'ammoniac, sont, une faible sélectivité, une oxydation de l'ammoniac à basse température, et une production trop importante de N<sub>2</sub>O qui doit être évitée compte tenu de son impact sur l'effet de serre.

#### ***I.4 Solutions alternatives à l'utilisation de NH<sub>3</sub> : les hydrocarbures et l'hydrogène.***

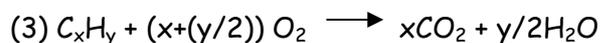
Le remplacement de l'ammoniac par un autre réducteur moins toxique tel que les hydrocarbures ou l'hydrogène dans les procédés de réduction catalytique sélective constitue un enjeu aussi bien économique qu'écologique. Cette option pourrait également être envisagée dans le cas de sources dont les températures des effluents ne se situent plus dans le domaine de fonctionnement d'un procédé classique de SCR par NH<sub>3</sub>. Ainsi, d'autres réducteurs pourraient être utilisés, tels que l'hydrogène lorsque les températures avoisinent 100°C, ou les hydrocarbures, tels que le méthane, lorsque celles-ci excèdent 500°C. Dans ces conditions, leur utilisation pourrait s'avérer être une solution attrayante à divers points de vue, pratique, puisque ces réducteurs offrent une plus grande souplesse d'emploi, mais aussi économique, le méthane étant présent en grande quantité dans le gaz naturel. Dans cette partie, nous ferons un rappel bibliographique sur les nombreuses études qui ont été menées ces dernières décennies sur un certain nombre d'hydrocarbures autres que le méthane tels que l'éthylène, le propane, le propène ou le butène, puis nous ferons un bilan de l'état actuel des recherches sur la réduction de NO par le méthane puis par l'hydrogène.

##### ***I.4.1 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures***

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



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



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

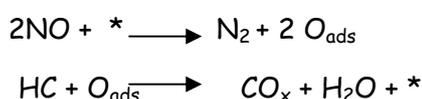
La réduction de NO par les hydrocarbures a été largement étudiée sur les zéolithes [61]. Un résumé de tous les brevets publiés sur les zéolithes telles que Cu-, Fe-,Pt-, Co-, Gé-, Ce- et H-ZM5 a été rapporté par Tabata [62]. La zéolithe Cu/ZSM5 présente les meilleures performances en réduction de NO par l'éthylène, le propène et le butène. Lorsque le propane et le méthane sont utilisés comme réducteurs, les zéolithes échangées au cobalt, sont les plus actives. Les métaux nobles sont également actifs, particulièrement le platine supporté sur l'alumine gamma. D'autres catalyseurs à base de métaux de transition supportés [63,64], d'oxydes métalliques [65,66] et de pérovskites [67-69] ont été étudiés, mais les résultats obtenus ont montré qu'en présence d'un excès d'oxygène, la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure par l'oxygène est largement favorisée sur ces catalyseurs, au détriment de la réduction de NO.

#### ***I.4.2 Etude de la réduction de NO par les hydrocarbures autres que le méthane et l'hydrogène***

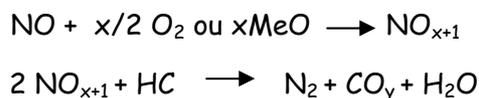
##### ***a) Le catalyseur Cu/ZSM5***

En 1990, Iwamoto et Held ont montré que le catalyseur Cu/ZSM-5, était particulièrement actif avec les hydrocarbures insaturés, éthène, propène et butène, comparés à leurs homologues saturés [70-72]. Le maximum d'activité est observé à 250°C avec C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 300°C avec C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> et 325°C avec C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Les performances sont remarquables en présence d'un excès d'oxygène. Iwamoto est à l'origine d'une classification sur la sélectivité ou non des hydrocarbures pour la zéolithe Cu/ZSM5. Les hydrocarbures insaturés, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> sont sélectifs. La réduction de NO est favorisée au détriment de leur oxydation par

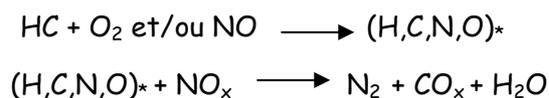
l'oxygène. En revanche, les hydrocarbures saturés ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et le dihydrogène sont considérés comme non-sélectifs, ceux-ci étant rapidement oxydés par  $\text{O}_2$ . Récemment il a été montré que cette classification n'est pas généralisable à tous les catalyseurs [61]. Iwamoto a également montré que la structure de la zéolithe influençait l'activité catalytique. Le cuivre échangé sur la zéolithe ZSM5 est plus actif comparé aux zéolithes de type fierrite, mordenite, L, ou Y. La nature des espèces actives et du mécanisme réactionnel est très controversée. Les mécanismes rapportés dans la littérature peuvent être divisés en trois groupes [73-78]. Dans le premier mécanisme, NO s'adsorbe dissociativement pour produire  $\text{N}_2$ . L'hydrocarbure en phase gaz réagit avec l'oxygène adsorbé pour régénérer le site actif. Le mécanisme fait intervenir les réactions suivantes :



Dans le second mécanisme, l'étape importante est l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  ou  $\text{NO}_3^-$  par l'oxygène de la phase gaz ou les oxygènes de réseau. L'étape suivante est la réaction entre l'hydrocarbure et ces oxydes d'azote pour former  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_x$ , selon les réactions suivantes :



Enfin, dans le dernier mécanisme proposé, la première réaction est l'oxydation de l'hydrocarbure par l'oxygène ou NO pour former un intermédiaire organique composé de carbone, d'azote et d'oxygène. Ce dernier réagit avec NO pour former  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce mécanisme peut être représenté de façon schématique par les réactions suivantes :



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

Cu/Zéolithe, les espèces intermédiaires observées dépendent du taux d'échange du cuivre dans la zéolithe, mais aussi de la composition du mélange réactionnel, comme par exemple, la formation de nitrosopropane, mais aussi de nitrosyl, nitrites et nitrates, observée seulement sur des zéolithes faiblement échangées. Des études supplémentaires sur la formation des espèces de surface en fonction du taux d'échange de la zéolithe au cuivre sont nécessaires pour une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel. Teraoka [79] a montré que l'ajout d'un co-cation tel que Ca, Sr, Fe, Co ou Ni améliore l'activité et le domaine de température de fonctionnement du catalyseur. Aucun effet sur la température du maximum d'activité n'a cependant été observé. Tous ces catalyseurs sont plus actifs que Cu/ZSM5 pour la réduction de NO par l'éthylène, le plus actif étant CaCu/ZSM5.

Même si les zéolithes au cuivre sont les catalyseurs les plus actifs en réduction par les hydrocarbures autres que le méthane et le propane, le problème majeur reste sa désactivation observée en présence d'eau et de SO<sub>2</sub>.

### ***b) Autres zéolithes***

Les zéolithes échangées au cobalt montrent une activité intéressante particulièrement avec le méthane, mais l'activation de ce réducteur nécessite des températures de fonctionnement élevées supérieures à 400°C, leur étude sera approfondie dans le paragraphe suivant. Tabata [80] a également montré que Co-ZSM5 était plus actif en réduction de NO par le propane que la zéolithe échangée au cuivre. La différence de comportement observé entre Co et Cu-ZSM5 est due à des propriétés d'activation différentes de l'oxygène. Le cuivre Cu<sup>2+</sup> peut être facilement réduit en Cu<sup>+</sup> dans la structure de la zéolithe [81], par contre les ions Co<sup>2+</sup> sont difficilement réductibles en Co<sup>+</sup> ou Co<sup>0</sup> mais aussi difficilement oxydables en Co<sup>3+</sup> [82,83]. Une des particularités de la zéolithe au cobalt est sa forte résistance en présence d'eau comparée aux zéolithes échangées au palladium, gallium, indium et H-ZSM5 qui présentent des activités comparables mais pour lesquelles l'eau altère leur comportement sélectif.

Les zéolithes échangées à l'argent montrent une faible activité attribuée à l'absence d'oxydation préalable de NO en NO<sub>2</sub> considéré comme un intermédiaire réactionnel. Masuda [84] a ajouté du palladium, et Li [85] du cérium sur le catalyseur, pour favoriser l'oxydation de NO, mais la faible résistance en présence d'eau du catalyseur limite son application.

Les zéolithes échangées au manganèse et au nickel ont été largement étudiées avec différents hydrocarbures,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Ces zéolithes ne semblent pas plus performantes que celles au cobalt, la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  semblant même accrue sur ces derniers comparé à Co/ZSM5 [86,87].

Les zéolithes échangées au fer présentent une activité intéressante en réduction de NO par les hydrocarbures. Feng et Hall [88] ont observé une très bonne activité en réduction par l'isobutane sur Fe/Na-ZSM5. L'influence de la structure de la zéolithe a également été étudiée. Iwamoto [87] a montré que la zéolithe Fe/Na-mordenite est la plus active comparée aux zéolithes ZSM5, Y et L. Les zéolithes échangées au fer présentent un certain nombre de désavantages. Une conversion maximale est observée à basse température lorsque la teneur en fer est faible, mais l'activité n'est pas satisfaisante. Lorsque la teneur en fer augmente, l'activité augmente mais le maximum est décalé vers les trop hautes températures. Un autre désavantage est la production trop importante de CO qu'il faut pallier en ajoutant une phase active pour l'oxydation de ce dernier en  $\text{CO}_2$ . Ainsi, Kôgel [89] et Inui [90], ont montré que l'ajout de platine favorise l'oxydation complète de CO en  $\text{CO}_2$  sans altérer l'activité en réduction de NO respectivement sur Pt-Fe/ZSM5 et H-[Pt-Fe]silicate.

Les zéolithes ZSM5 contenant du platine [76] sont actives à plus basse température ( $200^\circ\text{C}$ ) que Cu/ZSM5 et Fer/Na-mordenite. Elles se singularisent par leur plus grande résistance à l'empoisonnement par l'eau et  $\text{SO}_2$ . Cependant, le catalyseur Pt/ZSM5 présente un certain nombre de désavantages qui sont d'une part, une oxydation rapide de l'hydrocarbure par l'oxygène au détriment de NO, et d'autre part, la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  accentuée en présence d'un excès d'oxygène. Récemment, Wunsch [91] a montré que l'ajout d'alcalino-terreux ou d'oxydes de terres rares permet de limiter la formation de  $\text{N}_2\text{O}$ .

### ***c) Les métaux nobles supportés***

Hamada [92] en 1991 a, le premier, rapporté les meilleures performances catalytiques du platine comparé au palladium et au rhodium supportés sur l'alumine  $\gamma$ , en réduction de NO par le propane en excès d'oxygène. Le maximum de conversion est observé à  $250^\circ\text{C}$  avec le platine et  $300^\circ\text{C}$  avec le palladium et le rhodium dispersé sur l'alumine à 1% en masse [93,94]. Lorsque le platine est supporté sur  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ce maximum est observé à

plus faible température, 200°C [95]. La température du maximum de conversion est fonction de la nature du support mais aussi de la teneur en platine. Les activités sont comparables à celles obtenues avec les zéolithes. Cependant, sur ces dernières et sur les catalyseurs au palladium, rhodium et ruthénium supportés, la présence de  $SO_2$  exerce un effet très néfaste sur l'activité et la sélectivité, alors que l'effet inverse est observé avec le platine déposé sur l'alumine. Zhang [95] attribue cet effet promoteur sur le platine à une adsorption de  $SO_2$  sur les sites responsables de la formation de  $N_2O$ , améliorant ainsi la sélectivité, et à un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure plutôt que sur la réduction de  $NO$ . Nakatsuji [94] a observé un effet promoteur jusqu'au maximum de conversion, au-delà et à plus haute température, la réaction d'oxydation de  $SO_2$  en  $SO_3$  se produit, entraînant une accumulation de sulfates à l'origine de la désactivation.

Peu de travaux sont rapportés dans la littérature sur le mécanisme réactionnel. Sasaki [96] a suggéré que la première étape dans la réduction de  $NO$  par le propane sur  $Pt/Al_2O_3$  est l'oxydation partielle du propane. Burch [97] a proposé un mécanisme où  $Pt$  est réduit par le propène ce qui génère des sites actifs  $Pt^0$ , sur lesquels  $NO$  s'adsorbe puis se dissocie pour former  $N_2$  et  $N_2O$ , libérant un site  $Pt$  oxydé. Même si ce catalyseur présente une activité intéressante à basse température, et une résistance à l'empoisonnement par l'eau et  $SO_2$ , ses principaux désavantages sont, une fenêtre de température de fonctionnement trop étroite, et une formation de  $N_2O$  et de  $SO_3$  trop importante, ce qui limite leur développement ultérieur.

#### ***I.4.3 Etude de la réduction de NO par le méthane***

Le méthane suscite beaucoup d'intérêt pour sa plus grande souplesse d'emploi et sa plus grande disponibilité que l'ammoniac ou que les autres hydrocarbures. La principale répercussion à long terme serait l'emploi généralisé du gaz naturel (qui contient des proportions importantes de méthane mais aussi d'autres hydrocarbures). Le méthane est une molécule plus stable que les autres hydrocarbures. La rupture de la liaison C-H nécessite un apport d'énergie important et implique de travailler à haute température. En présence d'un excès d'oxygène, le méthane est généralement non sélectif, sa réaction avec l'oxygène plutôt qu'avec  $NO$  étant favorisée. Un certain nombre de catalyseurs ont été étudiés en réduction de  $NO$  par le méthane mais en absence d'oxygène. Lorsque ce dernier est ajouté dans le

mélange, c'est la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  qui est favorisée. Li et Armor [98,99] en 1992 ont les premiers rapporté l'activité des zéolithes et en particulier Co-ZSM5 en réduction de NO par le méthane en présence d'un excès d'oxygène. Les zéolithes protonées échangées au palladium présentent également une activité intéressante pour la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ , l'acidité intrinsèque des zéolithes favorisant l'adsorption du méthane et la rupture de la liaison C-H. Récemment, un effet de synergie a été observé sur les zéolithes Co-Pd/ZSM5 et Co-Pt/ZSM5. Ces mêmes métaux ont également été étudiés sur des supports acides autres que les zéolithes tels que les zircons sulfatés. Des oxydes métalliques tels que Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Li/MgO et les métaux nobles dispersés sur l'alumine, la silice ou l'oxyde de titane ont également été étudiés.

#### ***a) Zéolithes échangées au cobalt, palladium et au platine.***

Sur la zéolithe Co/ZSM5, NO est réduit sélectivement en N<sub>2</sub> par le méthane. La présence d'oxygène améliore l'activité et la conversion de NO en N<sub>2</sub> est observée dès 400°C. Le maximum est atteint à 450°C, au-delà, la diminution de la conversion de NO est expliquée par Li et Armor [99] par la diminution de la concentration en méthane qui réagit avec l'oxygène pour former CO<sub>2</sub>, tandis que Hall [100,101] associe cette désactivation à une diminution de la formation de NO<sub>2</sub>. Aucune formation de N<sub>2</sub>O n'a été observée, alors que sur les zéolithes au platine, le protoxyde d'azote est le principal produit de réaction. Li et Armor [99] ont montré une dépendance linéaire de l'activité de Co-MFI avec la quantité de cobalt. Le cobalt échangé sur des zéolithes autres que ZSM5 telles que mordenite, beta, Y, L ou déposé sur l'alumine présente une très faible activité. Plusieurs mécanismes réactionnels pour la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$  sur Co/ZSM5 ont été proposés [102-104]. Dans ces mécanismes, NO en présence d'oxygène s'oxyde et les produits se trouvent adsorbés, sous forme d'espèces NO<sub>2ads</sub>, NO<sub>3ads</sub>, ou en phase gazeuse NO<sub>2</sub>(g). Le méthane est activé sur ces espèces adsorbées pour produire des radicaux CH<sub>3</sub>· très réactifs, qui peuvent se recombinaison avec NO<sub>2</sub> ou NO\* pour former le nitrométhane, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> ou le nitrosométhane, CH<sub>3</sub>NO. Cet intermédiaire réagit avec NO ou NO<sub>2</sub> de la phase gaz pour former N<sub>2</sub>. D'après les auteurs, l'étape déterminante est la rupture de la liaison C-H, cette rupture étant facilitée par la présence d'espèces NO<sub>2</sub> en surface. Les divergences concernent le rôle de NO<sub>2</sub>, comme intermédiaire adsorbé ou gazeux.

Le rôle du cobalt et des sites acides de Brønsted fait l'objet d'un débat dans la littérature [105]. D'après Miller [106], Co/H-ZSM5 est plus actif que Co/Na-ZSM5. L'auteur suggère que la réaction d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> se fait sur les cations cobalt Co<sup>2+</sup> et que la réduction de NO<sub>2</sub> par le méthane est catalysée par les ions H<sup>+</sup>, sites acides de Brønsted. A l'inverse, Campa [107] a observé la même activité sur ces deux zéolithes, excluant alors le rôle des sites acides de la zéolithe. Sun [108] a montré par RPE et XPS une stabilisation du cobalt à l'état +II dans Co/Na-ZSM5, suggérant que les transferts d'électrons n'étaient pas nécessaires pour que les réactions opèrent.

Les zéolithes échangées au palladium et protonées présentent également une bonne activité pour la réaction NO+CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>. Par contre, les zéolithes Pd/Na-ZSM5 sont complètement inactives pour la réaction NO+CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> [109]. Ce résultat montrerait que les protons sont indispensables pour que le palladium soit actif. Le mécanisme réactionnel proposé sur Pd-H/zéolithe fait intervenir une oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sur Pd<sup>2+</sup> ou H<sup>+</sup>, qui réagit ensuite avec le méthane sur les sites acides pour former N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Sur la base de ce mécanisme, l'effet promoteur de la sulfatation sur l'activité en réduction de NO ne serait pas uniquement dû à la stabilisation de la dispersion du métal à la surface. Les sites acides participeraient directement en accélérant l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> et sa réduction ultérieure en N<sub>2</sub>. Resasco [110] a montré que, sur des supports acides, le palladium est présent sous forme d'identités isolées, Pd<sup>2+</sup> alors que sur des supports non acides il est rapidement aggloméré sous forme de particules PdO. Les zéolithes permettent de stabiliser les ions Pd<sup>2+</sup>, considérées comme les espèces actives par un transfert de particule à particule sur les sites de Brønsted [111]. Bell [112] a suggéré que Pd est présent sur Pd/H-ZSM5 échangé à 4% sous forme PdO coordonné à deux sites de Brønsted: -zéolithe+(PdO)H+zéolithe-. Ce complexe est, d'après les auteurs, très sélectif pour la réduction de NO par le méthane. Pour de fortes teneurs en palladium, des particules PdO actives pour la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> sont formées, entraînant une perte d'activité. Adelman et Sachtler [113] ont montré que la formation de NO<sub>2</sub> favorisait la redispersion de PdO sous la forme d'entités Pd<sup>2+</sup>, où intervient la formation d'espèces Pd(NO<sub>3</sub>) ou Pd(NO<sub>3</sub>)<sup>+</sup> qui diffusent dans la structure de la zéolithe.

Les zéolithes au palladium ne semblent pas présenter plus d'avantages que celles au cobalt, d'autant que les comparaisons sont assez difficiles, puisque les charges en cobalt sont généralement plus importantes que celles en palladium.

L'eau, comme NO, est une base de Lewis, elle s'adsorbe donc de façon compétitive sur les mêmes sites que ce dernier, inhibant l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, considérée comme une étape clé du mécanisme [114]. La désactivation est également associée à la migration de l'alumine hors de la structure de la zéolithe entraînant à long terme sa destruction. Sur la zéolithe au cobalt, en présence simultanée d'eau et de SO<sub>2</sub>, la conversion de NO diminue pour des températures inférieures à 550°C. Au-delà, la conversion augmente, elle est même doublée à 600°C. Cet effet est associé à une adsorption préférentielle de SO<sub>2</sub> sur les sites actifs de la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, favorisant alors la réaction NO+CH<sub>4</sub> aux hautes températures [115,116]. Des travaux très récents ont montré une amélioration de l'activité, mais aussi de la stabilité, particulièrement en présence d'eau, sur des zéolithes bimétalliques Pd-Co-ZSM5 et Pt-Co/ZSM5. Un effet de synergie a été observé par Ogura et Montes [117-119] sur Co-Pd/ZSM5, et par Fierro et Petunchi sur Co-Pt/ZSM5 [120-123]. La formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> actif pour l'oxydation du méthane par l'oxygène est favorisée sur la zéolithe Co/ZSM5, ce qui diminue la sélectivité de formation de N<sub>2</sub>. Lorsqu'un métal noble est ajouté au cobalt, les ions Co<sup>2+</sup> seraient, d'après Fierro, moins facilement oxydables, évitant ainsi la formation consécutive de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La réduction de NO n'étant plus inhibée par la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> sur ces oxydes, les performances du catalyseur s'en trouvent améliorées. Les métaux nobles participent également à l'activation du méthane par la rupture de la liaison C-H. L'activité est liée à une bonne dispersion de ces espèces sur la zéolithe. Ces études montrent que l'ajout de palladium ou de platine améliore l'activité, la sélectivité mais aussi la stabilité thermique de la zéolithe Co/ZSM5, en présence d'eau. Il reste encore un certain nombre de points à élucider sur le mode de fonctionnement de ces catalyseurs, et en particulier la nature de l'interaction entre le cobalt et le métal noble à l'origine de l'effet de synergie observé.

### ***b) Zircons sulfatés***

L'intérêt suscité par l'utilisation des zircons sulfatés est dû à leur meilleure résistance hydrothermique comparée à celle des zéolithes. Hamada [124] a le premier montré que les oxydes de métaux sulfatés (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) étaient actifs en réduction de NO par le propane. Feeley [125] a étudié les performances du gallium et Li et Zhang [126], celles de Co, Mn, In et Ni dispersés sur des zircons sulfatés. En présence d'un excès d'oxygène, mais en absence d'eau et de SO<sub>2</sub>, le maximum de conversion de NO observé à 550°C, suit cet

ordre  $\text{Co} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{Ni}$ . L'activité observée sur  $\text{Ga}/\text{SZ}$  est faible. Li a observé une bonne activité de  $\text{Co}/\text{SZ}$  et une meilleure résistance en présence de  $\text{SO}_2$  par rapport à  $\text{Co}/\text{ZSM5}$ . L'effet de  $\text{SO}_2$  n'est que partiellement réversible sur  $\text{Co}/\text{ZSM5}$ , tandis que la réversibilité totale est observée sur la zircone sulfatée. Le rôle des ions sulfates est de stabiliser les ions  $\text{Co}^{2+}$  et d'éviter leur oxydation qui forme des oxydes de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme observé précédemment sur les zéolithes.

Tabata et Ohtsuka [127-129], Bahamande [130] et Resasco [131,132] ont étudié l'activité des métaux nobles sur des zircons sulfatés. Seuls le palladium et le rhodium exhibent une activité intéressante. Les catalyseurs  $\text{Pd}/\text{SZ}$  présentent une activité comparable à celle de  $\text{Pd}/\text{H-ZSM5}$ , mais leur intérêt est leur plus grande résistance en présence d'eau et de  $\text{SO}_2$ , en partie due à l'absence d'aluminium dans leur structure.

### ***c) Métaux nobles et supports non acides***

Burch [133] a étudié l'influence de la nature du métal noble, Pd, Pt et Rh, et la nature du support sur la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$ , en absence d'oxygène. Dans ces conditions, le platine est plus actif que le palladium lui-même plus actif que le rhodium. Pt et Rh sont plus actifs lorsqu'ils sont dispersés sur  $\text{SiO}_2$ , contrairement au palladium qui est plus actif avec l'alumine. Burch suggère que la conversion de NO en  $\text{N}_2$  se fait par dissociation de NO sur des sites métalliques. Dans tous les cas, la formation de  $\text{NH}_3$  est très importante au dessus de  $400^\circ\text{C}$ . Aucune formation de  $\text{N}_2\text{O}$  n'est observée avec le rhodium, tandis qu'elle est très prononcée avec le platine et le palladium. Les résultats obtenus sur  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  montrent une influence de la nature du traitement d'activation sur les performances catalytiques. Après traitement réducteur à  $500^\circ\text{C}$ , la conversion de NO et de  $\text{CH}_4$  est complète à  $500^\circ\text{C}$ , alors qu'elle diminue à 86% et 77% respectivement, lorsque la température de réduction est abaissée à  $300^\circ\text{C}$ , et après traitement en milieu oxydant. Cependant, la réaction n'a pas été étudiée en présence d'un excès d'oxygène, ni en présence d'eau ou de  $\text{SO}_2$ . Tonetto et Damiani [134] ainsi que Shelef [135,136] ont montré que l'ajout de molybdène améliorerait les propriétés catalytiques des catalyseurs au palladium supporté. Un effet de synergie est observé. L'acidité du support conditionne les performances des catalyseurs supportés à base de palladium, dans la réduction de NO par le méthane, les résultats précédents ayant montré que les meilleurs candidats étaient les zéolithes ou les zircons acidifiées. Cependant, des

résultats significatifs ont été obtenus sur Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Li [137] simplement en modifiant les propriétés acides de l'alumine en l'imprégnant par de l'acide sulfurique. La sulfatation de l'alumine génère des sites superacides à la surface du catalyseur. Tanabe [138,139] suggère que ces sites sont des ions métalliques, sites acides de Lewis, dont l'acidité est exaltée par un effet induit de S=O. Ces sites superacides pourraient avoir les mêmes effets qu'une zéolithe acide pour stabiliser les ions Pd<sup>2+</sup> à l'état isolé ou une phase PdO bien dispersée.

#### d) Oxydes de terre rares

En 1996, Zhang, Walters et Vannice [140-144] ont montré que les oxydes de terre rare, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Li/MgO, étaient actifs en réduction de NO par le méthane, mais à des hautes températures comprises entre 500 et 700°C, là où les zéolithes au cobalt commencent à se désactiver. La figure I.9 représente l'activité de chacun de ces catalyseurs.

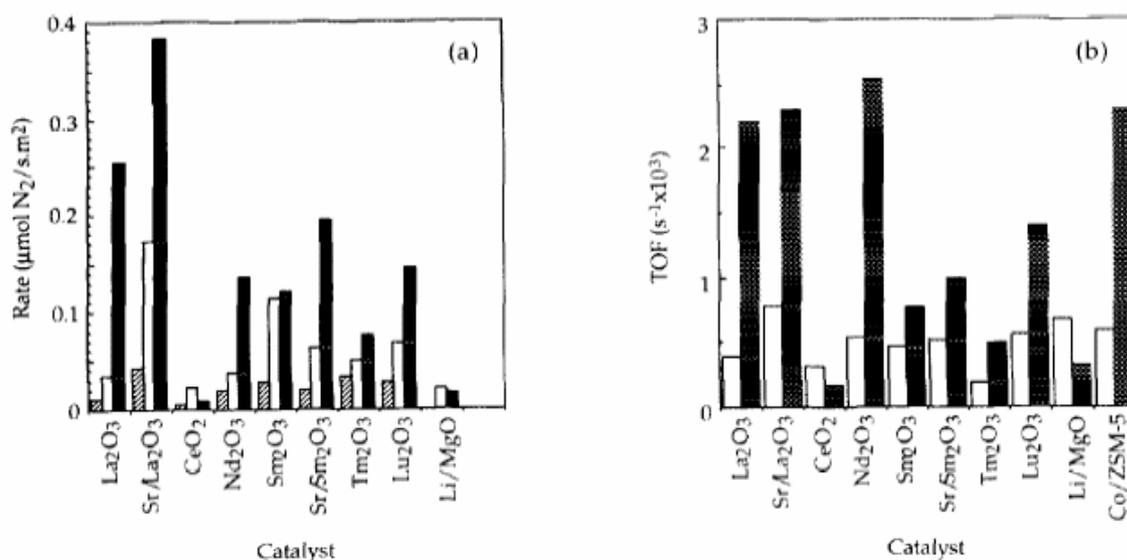


Fig.I.9 Comparaison des performances des catalyseurs en décomposition de NO  $\square$ , réduction de NO par CH<sub>4</sub>  $\square$  et réduction de NO par CH<sub>4</sub> en présence de 1% d'oxygène  $\blacksquare$   
 (a) Activité à 700° C (b) Turnover Frequencies à 500° C basés sur NO<sub>ads</sub> à 25° C.

Tous ces catalyseurs sont également très actifs pour la réaction d'oxydation couplée du méthane. Sur Li/MgO, l'addition d'oxygène n'a pas d'effet inhibiteur sur l'activité pour de faibles concentrations en NO (1000 ppm), tandis que la formation de N<sub>2</sub> est diminuée pour des concentrations en NO plus importantes (environ 2%). Sur Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'activité est améliorée lorsque la teneur en oxygène et la température augmentent. Cet effet est

différent de ce qui est observé sur les zéolithes. Il est attribué à la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  favorisée à haute température sur ces catalyseurs comparée à la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . En présence de strontium, un effet promoteur dû à une augmentation du nombre de sites actifs est observé sur l'activité. Néanmoins, un frittage du catalyseur se produit limitant les applications commerciales de ce catalyseur. Des applications industrielles pourraient être envisagées après dispersion de ces matériaux sur des supports de grande aire spécifique. Leur potentialité est également conditionnée par leur résistance en présence d'eau et de  $\text{SO}_2$ .

#### ***1.4.3 Etude de la réduction de NO par l'hydrogène***

La réduction de NO par les hydrocarbures a été largement étudiée, mais l'activité trouvée sur les meilleurs catalyseurs opère pour des températures supérieures à  $250^\circ\text{C}$ . Le développement de catalyseurs actifs en réduction de NO à plus basse température est également intéressant pour d'autres applications industrielles, tels que les cimenteries, dont les températures des effluents sont voisines de  $120^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, l'utilisation de l'hydrogène est possible, puisque ce réducteur est actif aux basses températures. Ces dernières décennies, la réaction  $\text{NO} - \text{H}_2$  a été largement étudiée mais en absence d'oxygène, en raison de son caractère inhibiteur. Très peu de travaux sont rapportés pour la réaction  $\text{NO} - \text{H}_2$  en excès d'oxygène. Néanmoins, dans ces conditions, des études très récentes, rapportées dans ce paragraphe, ont montré que certains catalyseurs à base des métaux nobles étaient actifs en dessous de  $200^\circ\text{C}$ .

##### ***a) Comparaison de l'activité des métaux nobles***

Nanba et Burch [145,146] ont comparé l'activité des métaux nobles dispersés sur l'alumine et la silice pour la réaction  $\text{NO} - \text{H}_2 - \text{O}_2$ . Nanba a reporté les performances de Pt, Pd, Ir et Rh dispersé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après traitement d'activation réducteur. La figure I.10 représente les résultats obtenus sur chacun de ces catalyseurs en fonction de la concentration en hydrogène.

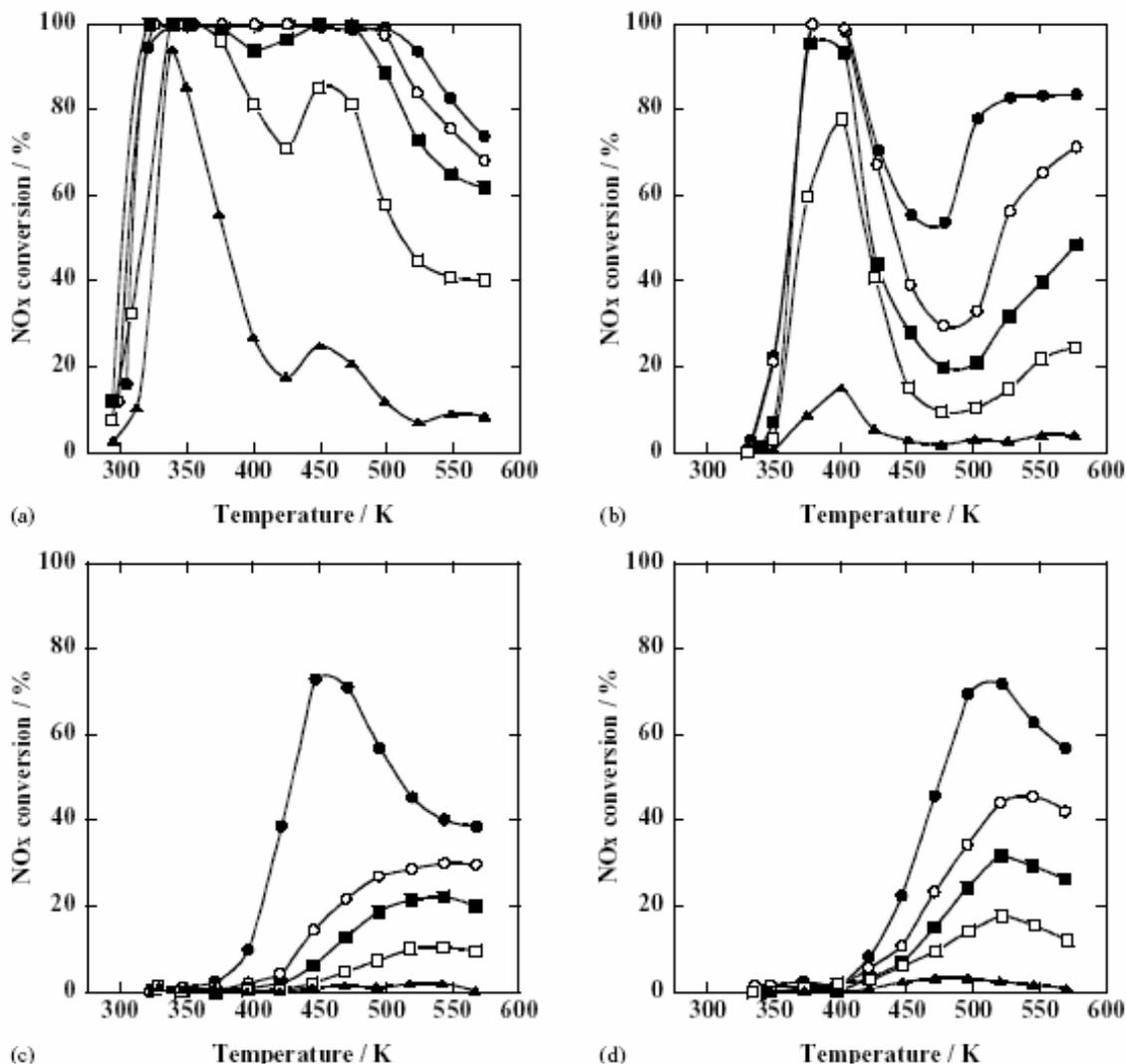


Fig.I.10 : Effet de la concentration en hydrogène sur la conversion des  $NO_x$  pour la réaction  $NO+H_2+O_2$  sur (a) PtAl, (b) PdAl, (c) IrAl et (d) RhAl.  
 Conditions expérimentales : 0,2 g de catalyseur, débit des gaz de 100ml/mn.  
 1000 ppm de NO, 2% d' $O_2$  et 1% (●), 0,7% (○), 0,5% (■), 0,3% (□) et 0,1% (▲) d' $H_2$ .

L'activité dépend du traitement d'activation, elle est meilleure après traitement réducteur comparé à un traitement oxydant. Pour chacun des catalyseurs, la conversion augmente avec la teneur en hydrogène. Aucune formation de  $NH_3$  n'est observée. Le platine et le palladium sont plus actifs que le rhodium et l'iridium. Les catalyseurs Pt/ $Al_2O_3$  et Pd/ $Al_2O_3$  présentent chacun deux domaines d'activité, correspondant à des états d'oxydation différents, réduits à l'état métallique pour les basses températures (80°C pour Pt et 110°C pour Pd), et oxydé pour des températures supérieures à 180°C. Ces espèces ont été observées précédemment par Machida [147]. Le palladium présente une bonne activité mais la température de fonctionnement est plus étroite par rapport au platine. Avec l'iridium et le rhodium, l'activité est vraisemblablement due aux espèces sous forme oxyde. Il a été montré que la

réoxydation du rhodium se produit à température ambiante [148]. Burch a étudié les performances de ces mêmes métaux nobles dispersés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sans traitement d'activation sous atmosphère réductrice [146]. Aucune activité n'a été observée avec le palladium, le rhodium et l'iridium, contrairement au platine. D'après Burch, les catalyseurs au Pd, Rh et Ir sont oxydés sous mélange réactionnel, et sont actifs uniquement pour l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$ . Sur Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Pt/ $\text{SiO}_2$ , la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  est très importante à basse température. La sélectivité en  $\text{N}_2$  est meilleure lorsque la température augmente. Lorsque la concentration en hydrogène est plus élevée, la conversion de NO augmente sur ces deux catalyseurs. Dans ces conditions, la production de  $\text{N}_2$  est favorisée sur Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par contre, sur Pt/ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  est majoritairement formé. En présence d'eau, la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  est favorisée au détriment de celle de  $\text{N}_2$ , quel que soit le support. Cet effet est expliqué par une adsorption compétitive de l'eau et de NO. La dissociation de NO partiellement inhibée est à l'origine d'une diminution de la sélectivité en faveur de la formation de  $\text{N}_2$ . Bien que la conversion globale de NO soit améliorée à basse température sur Pt supporté, la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  demeure très importante. Les catalyseurs au palladium sont, eux, plus sélectifs mais leur fenêtre de fonctionnement est plus étroite.

Ueda [149] a également comparé les activités du palladium et du platine dispersés sur différents supports. Les conversions de NO en  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  obtenues sur chacun des catalyseurs, pour un mélange constitué de 0,1% de NO, 0,3% d' $\text{H}_2$ , 5% d' $\text{O}_2$  et 10% d' $\text{H}_2\text{O}$ , pour une Vitesse Volumique Horaire (VVH) de  $20000\text{h}^{-1}$  respectivement à  $100^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ , sont reportées dans le tableau suivant. Les échantillons ont été prétraités sous helium préalablement à l'évaluation de leurs performances.

Catalyseur	Conversion de NO à $100^\circ\text{C}$ en		Conversion totale de NO à $100^\circ\text{C}$	Conversion de NO à $300^\circ\text{C}$ en		Conversion totale de NO à $300^\circ\text{C}$
	$\text{N}_2(\%)$	$\text{N}_2\text{O}(\%)$		$\text{N}_2(\%)$	$\text{N}_2\text{O}(\%)$	
Pd/ $\text{TiO}_2$	21,7	25,8	47,5	27,4	17,5	44,9
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,7	0	2,7	2,1	0	2,1
Pd/MgO	7,8	5,4	13,2	8,1	3,7	11,8
Pd/ $\text{SiO}_2$	4,5	2,3	6,8	10,2	5,4	15,6
Pt/ $\text{TiO}_2$	10,5	40,1	50,6	0,6	0	0,6
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	6,6	55,6	62,2	2,8	0	2,8
Pt/MgO	5,4	38,2	43,6	1,4	0	1,4

A 100°C, la conversion de NO observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la plus élevée parmi tous ces catalyseurs, mais le produit majoritairement formé est N<sub>2</sub>O. Pd/TiO<sub>2</sub> est moins actif à 100°C que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais la sélectivité est meilleure. Une conversion notable est observée sur Pd/TiO<sub>2</sub> à 300°C, alors qu'elle est très faible sur les autres catalyseurs, et même inexistantes avec le platine. Cette conversion à 300°C est expliquée, par les auteurs, par la réduction de NO par H<sub>2</sub> via l'oxydation préalable de NO en NO<sub>2</sub>. A 100°C, c'est la réaction directe de réduction de NO par H<sub>2</sub> qui opère sur l'ensemble des catalyseurs. Bien que NO<sub>2</sub> soit aussi formé sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vers 300°C, la réduction de ce dernier par H<sub>2</sub> ne se produit pas à cause de l'épuisement de H<sub>2</sub> par O<sub>2</sub>. La réaction H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> est plus rapide que la réaction NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, elle-même plus rapide que la réaction NO-H<sub>2</sub>.

Les analyses DRX ont montré que le platine n'est pas oxydé massivement, tandis que le palladium était sous forme PdO sur TiO<sub>2</sub>, avant et après réaction. La différence d'état d'oxydation influe sur la réaction H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. L'influence du support TiO<sub>2</sub> sur les performances du palladium n'est pas, à l'heure actuelle, expliquée et nécessite des études supplémentaires. La même réaction a été étudiée sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [150,151], et les résultats comparés à ceux obtenus sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'ajout de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> améliore nettement l'activité et la sélectivité en N<sub>2</sub>. Ces effets bénéfiques seraient dus à une interaction plus forte entre les espèces Pd et La qui forment des espèces Pd<sub>3</sub>LaO<sub>x</sub>, au cours du traitement d'activation des catalyseurs. Ces résultats montrent que l'activité des métaux nobles est fonction de la nature du support. Machida [147] a montré que le platine dispersé sur des supports basiques tels que des oxydes contenant CeO<sub>2</sub> est moins actif que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La réaction NO-H<sub>2</sub> est initiée à plus haute température que sur les catalyseurs où les supports sont des oxydes binaires présentant des sites acides tels que TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La réaction NO-H<sub>2</sub> est favorisée à basse température, inférieure à 100°C, grâce à l'adsorption de NO et O<sub>2</sub> qui forment des nitrates, recouvrant alors le platine. Parmi ces catalyseurs, le platine dispersé sur TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> présente les meilleurs résultats.

### ***b) Amélioration de la sélectivité des catalyseurs au platine supporté***

Mergler et Nieuwenhuys [152] ont essayé d'améliorer la sélectivité des catalyseurs au platine. La réduction de NO par H<sub>2</sub> en absence d'oxygène a été étudiée sur des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/CoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> et Pt/MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. Les activités ont été comparées à celles obtenues

sur des catalyseurs commerciaux PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'activité n'est pas affectée par l'addition de CoO<sub>x</sub> et MnO<sub>x</sub>. En revanche, la sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub> est meilleure sur Pt/CoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> que sur Pt/SiO<sub>2</sub> et PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement en milieu réducteur. Après traitement en milieu oxydant (sous air), l'effet inverse est observé. Le catalyseur Pt/MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> est le moins sélectif, il produit beaucoup plus de N<sub>2</sub>O.

Wilderman [153] a étudié le catalyseur Pt-Mo/αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence d'un excès d'oxygène. L'activité en réduction de NO par H<sub>2</sub> en présence de 8% d'oxygène et d'eau est intéressante. Frank [154] a ajouté du cobalt sur ce catalyseur, Pt-Mo-Co/αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et Yokota [155] a étudié Pt-Mo-Na/SiO<sub>2</sub>. Ces auteurs ont observé une faible sélectivité de formation de N<sub>2</sub>O (25%) sur ces solides, par rapport aux autres catalyseurs plus conventionnels, tels que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>, sur lesquels la sélectivité est proche de 50%. Ces catalyseurs sont particulièrement intéressants, mais Pt-Mo-Na/SiO<sub>2</sub> présente une faible résistance à la désactivation en présence d'eau et de SO<sub>2</sub>.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus très récemment par Costa et Efstathiou sur des pérovskites telles que (0,1%) Pt/La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> [156] et Pt/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub> [157]. Dans les conditions de réaction suivantes : 0,25% NO, 1% H<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> et 5% H<sub>2</sub>O et une VVH de 80000h<sup>-1</sup>, la conversion de NO sur Pt/La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>, entre 100 et 160°C, est supérieure à 20% avec un maximum de 75% à 140°C et une sélectivité en N<sub>2</sub> (S<sub>N2</sub>) qui varie de 75% à 87%. Sur Pt/La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, la conversion de NO maximum est de 83% à 150°C, et S<sub>N2</sub> est supérieur à 80%. Entre 200°C et 250°C, l'activité chute avant d'augmenter à nouveau. La présence d'eau n'affecte que très légèrement les performances entre 120°C et 160°C, tandis qu'un effet promoteur est observé pour des températures supérieures à 250°C. A cette température, le changement de comportement catalytique est expliqué par l'intervention d'un mécanisme bifonctionnel associant les propriétés redox du support à celles des métaux nobles. Les lacunes anioniques du support seraient des sites potentiels pour la dissociation de NO préadsorbé sur les métaux nobles. Ce mécanisme est représenté sur la figure I.11.

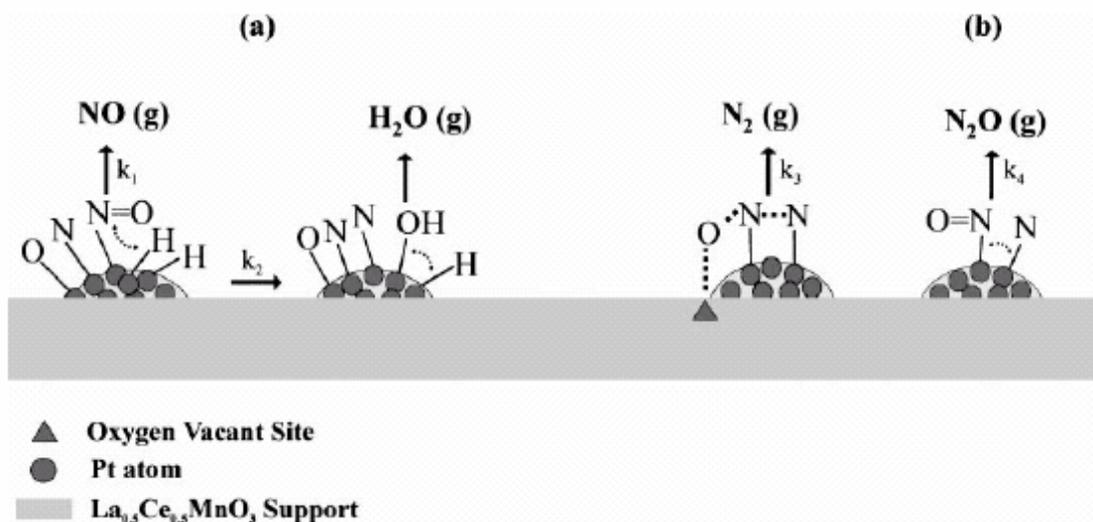


Fig.I.11 : Mécanisme de la désorption, dissociation et réduction de NO en  $\text{N}_2$  et/ou  $\text{N}_2\text{O}$  sur Pt/ $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$

Ces catalyseurs présentent, à l'heure actuelle, les meilleurs résultats reportés dans la littérature pour la réaction  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$  en présence d'eau.

En résumé, cette étude bibliographique sur la réduction de NO par les hydrocarbures montre que le cobalt et/ou le palladium dispersé sur des supports acides tels que les zéolithes ou les zircons sulfatés, sont actuellement les catalyseurs les plus actifs en réduction de NO par le méthane mais pour des températures supérieures à  $400^\circ\text{C}$ . Le développement de nouvelles phases actives, pour obtenir la réaction pour des températures inférieures, reste un enjeu. C'est dans cette démarche que s'inscrit un des objectifs de notre projet de recherche.

Le second volet de cette étude consiste à obtenir la réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène pour des températures les plus basses possibles. Dans ces conditions, les travaux rapportés dans la littérature sont très récents et sont parus tout au long de notre projet de recherche. Efstathiou a rapporté que les métaux nobles, en particulier le platine supporté sur des pérovskites étaient les catalyseurs les plus actifs pour la réaction  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$  en présence d'eau. Nous nous sommes intéressés à ces mêmes matériaux, les pérovskites, mais aussi aux oxydes mixtes cérine-zircone, qui présentent comme ces dernières, des propriétés de mobilité des espèces oxygène. Ils seront étudiés comme catalyseurs, puis comme supports de métaux nobles. Dans ces conditions, il sera nécessaire d'adopter des méthodes de préparation permettant d'obtenir des supports de surface spécifique suffisamment importante, pour ensuite disperser les métaux nobles,

palladium et platine, et évaluer leurs performances en réduction de NO par le méthane, puis par l'hydrogène.

## ***I.5 Les pérovskites et les oxydes mixtes cérine-zircone***

### ***I.5.1 Les pérovskites (ABO<sub>3</sub>)***

La structure pérovskite apparaît dans de nombreux oxydes métalliques, dans quelques complexes halogénés de métaux, ainsi que dans certains nitrures ou carbures métalliques [158]. Dans cette étude, nous nous intéresserons uniquement à la classe d'oxydes. Les pérovskites ont des structures de type ABO<sub>3</sub>. La structure idéale cubique, représentée sur la figure I.12, présente une maille primitive d'environ 4 Å contenant une unité ABO<sub>3</sub>. Le cation B, généralement un élément de transition 3d, 4d ou 5d, occupe le centre d'un octaèdre formé par 6 ions O<sup>2-</sup>. Le cation A possède la coordinence 12. Il est le plus souvent un alcalino-terreux, une terre rare ou un cation de rayon ionique important (Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, etc...). Goldschmidt [159] a défini un facteur de tolérance (t) pour la structure pérovskite, défini par l'équation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

La formation de la pérovskite n'est possible que si ce facteur de tolérance est compris entre 0,75 et 1. Si ce dernier est différent de 1, la structure subit des déformations, en général orthorhombiques, rhomboédriques et parfois quadratiques, monocliniques ou tricliniques. Un facteur de tolérance compris entre 0,75 et 0,9 entraîne une déformation orthorhombique, représentée sur la figure I.13, due à une inclinaison des octaèdres BO<sub>6</sub> autour du cation B. Lorsque ce facteur est compris entre 0,9 et 1, la structure est sous forme rhomboédrique, représentée sur la figure I.14. La déformation est due à des élongations et des contractions de deux octaèdres BO<sub>6</sub> adjacents.

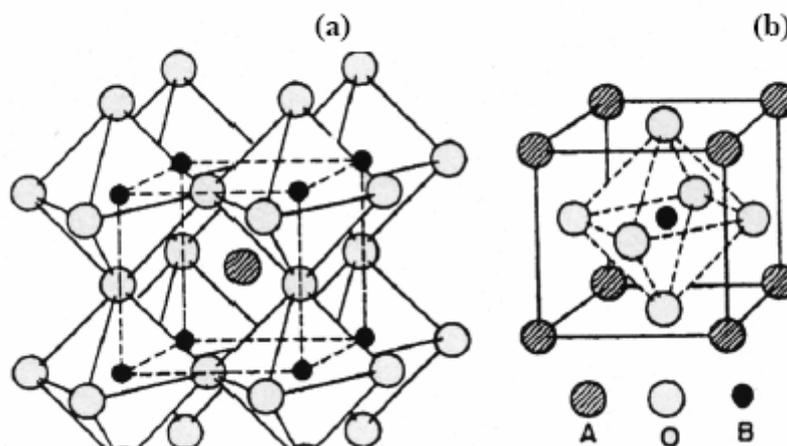


Fig.I.12 : Structure idéale cubique de la pérovskite  $ABO_3$ .  
(a) A au centre de la maille (b) B au centre de la maille

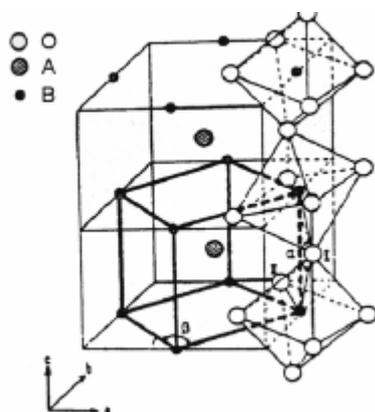


Fig.I.13 : Déformation orthorhombique de la pérovskite  $ABO_3$ .

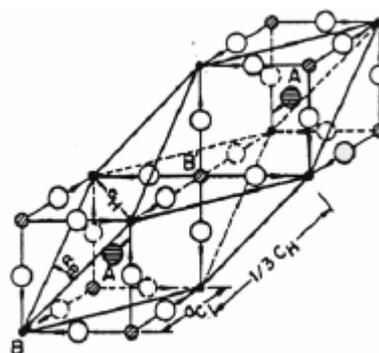


Fig.I.14 : Déformation rhomboédrique de la pérovskite  $ABO_3$ .

La possibilité de synthétiser des pérovskites par des substitutions partielles des cations des sites A et B, entraîne un large domaine d'application de ces solides. Hormis leurs propriétés en catalyse hétérogène, les pérovskites sont également appliquées en électronique pour leurs propriétés di-, ferro-, piezo-, ou pyro-électriques, mais aussi dans la fabrication de capteurs pour la détection des gaz. En catalyse, l'intérêt des pérovskites est qu'elles peuvent supporter des défauts de structure ou des stœchiométries en oxygène excédentaires qui permet une stabilisation des métaux à des degrés d'oxydation normalement instables [160], entraînant une mobilité plus ou moins importante des espèces oxygène de réseau. Ferri et Forni [161] ont observé un défaut d'oxygène dans les pérovskites contenant Co en position B, et un excès d'oxygène pour celles contenant Mn. Les pérovskites contenant Fe et Ni présentent un comportement intermédiaire. Ces mêmes auteurs ont également montré que la substitution de La par Sr, entraîne un état d'oxydation supérieur du cobalt en  $Co^{4+}$

particulièrement instable, ce qui entraîne la formation de lacunes anioniques. L'emploi des pérovskites s'est limité initialement aux réactions de combustion, où les températures peuvent atteindre 1200°C. A l'heure actuelle, de nouvelles voies de synthèse par précipitation d'hydroxydes à partir de solutions complexantes, permettent d'obtenir des pérovskites plus homogènes et de plus grande aire spécifique. Ces améliorations ont ouvert leur champ d'application en catalyse de post-combustion, dans les réactions de réformage du méthane, l'oxydation de COV chlorés ou la réduction de NO par les hydrocarbures, comme c'est le cas pour notre étude.

### ***I.5.2 Les oxydes mixtes type cérine-zircone ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ )***

Les solides de type cérine-zircone sont également potentiellement intéressants pour la réduction catalytique des NO<sub>x</sub>. L'insertion de zircone dans le réseau de la cérine produit des déformations importantes du réseau cristallin qui engendrent un affaiblissement de la liaison Ce-O, ce qui permet d'accroître la mobilité des espèces oxygène [162]. Cette propriété est accentuée par la présence d'un métal supporté [163]. Ces matériaux présentent donc des propriétés intéressantes comme support de la phase active, mais également pour leur activité intrinsèque pour la réaction NO+CO [164], la combustion du méthane [165] et la décomposition de N<sub>2</sub>O [166]. Un effet de synergie sur l'activité catalytique est souvent observé. Cet effet est généralement interprété par un mécanisme bifonctionnel faisant intervenir les propriétés redox de la cérine.

Ainsi, les pérovskites et les oxydes mixtes cérine zircone seront étudiées comme catalyseurs puis comme supports de métaux nobles (palladium et platine), en réduction de NO par le méthane puis par l'hydrogène.

**Références Bibliographiques**

- [1] www.citepa.org  
[2] www.ademe.fr  
[3] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.  
[4] F. Nakajima, I. Hamada, *Catal. Today* 29 (1996) 109.  
[5] P. Forzatti, L. Lietti, *Heter. Chem. Rev.* 3 (1996) 33.  
[6] P. Forzatti, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 221.  
[7] S. Morikawa, K. Takahashi, J. Mogi, S. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 225  
[8] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, A.M. Hirt, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9982.  
[9] J.L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *J. Catal.* 155 (1995) 117.  
[10] V.I. Marshneva, E.M. Slavinskaya, O.V. Kalinkina, G.V. Odegova, E.M. Moroz, G.V. Lavrova, A.N. Salanov, *J. Catal.* 155 (1995) 171.  
[11] V.M. Mastikhin, V.V. Terkikh, O.B. Lapina, O.B. Filimonova, M. Seial, H. Knözinger, *J. Catal.* 156 (1995) 1.  
[12] L. Lietti, J.L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, *Catal. Today* 29 (1996) 143.  
[13] M.C. Paganini, L. Dell'Acqua, E. Giamello, L. Lietti, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* 166 (1997) 195.  
[14] G. Busca, L. Marchetti, *J. Chem. Res.* (1986) 1537.  
[15] L. Rademacher, D. Borgmann, Hopfengartner, G. Wedler, E. Hums, G.W. Spitznagel, *J. Surf. Interf. Anal.* 20 (1992) 43.  
[16] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, *Catal. Lett.* 23 (1993) 353.  
[17] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B :Environmental* 18 (1998) 1.  
[18] S.C. Wood, *Chem. Eng. Prog.* 90(I) (1994) 33.  
[19] H. Bosch, F.J. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.  
[20] S.M. Cho, *Chem. Eng. Prog.* 90(I) (1994) 39.  
[21] P. Forzatti, L. Lietti, *Heterogeneous Chem. Rev.* 3 (1996) 33.  
[22] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P. Toledo, M. Trombetta, *Appl. Catal. B* 248 (1996) 299.  
[23] F.J.J.G. Janssen, F.M.G. Van Der Kerkhof, *Kema Sci. Technol. Rep.* 3 (1985) 71.  
[24] K. Kartte, H. Nonnenmaker, *US Patent* 3,279,884 (1966).  
[25] M. Kunichi, H. Sakurada, K. Onuma, S. Fujii, *Ger. Offen.* 2, 443, 262 (1975).  
[26] F. Nakajima, M. Tacheuci, S. Matsuda, S. Uno, T. Mori, Y. Watanabe, M. Inamuri, *US patent* 4,085,193 (1978).  
[27] G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 157.  
[28] C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* 116 (1990) 586.  
[29] G. Ramis, C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca, *J. Catal.* 124 (1990) 574.  
[30] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 323 and 336.  
[31] G.T. Went, L.J. Leu, A.T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 479.  
[32] G. Busca, G. Ricchiardi, D.S.H. Sam, J.C. Volta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 1161.  
[33] J.P. Chen, R.T. Yang, *J. Catal.* 139 (1993) 277.  
[34] G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca, V. Sanchez Escrisbano, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1239.  
[35] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Langmuir* 8 (1992).  
[36] C. Cristiani, M. Belotto, P. Forzatti, F. Bregani, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 2019.

- [37] J.M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano, G. Busca, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1245.
- [38] L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. Dall'Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti, F. Bregani, *J. Catal* 187 (1999) 419.
- [39] J.P. Yang, R.T. Chen, *Appl. Catal. A* 80 (1992) 135.
- [40] M.D. Amaridis, I.E. Wachs, G. Deo, J.M. Jehng, D.S. Kim, *J. Catal* 161 (1996) 247.
- [41] Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* 62 (1980) 140.
- [42] M.G. Gasior, J. Haber, T. Machej, T. Czeppe, *J. Mol. Catal.* 43 (1998) 359.
- [43] C.U.I Odenbrand, S.T. Lundin, L.A.H. Anderson, *Appl. Catal.* 18 (1985) 335.
- [44] F. Janssen, F. Van den Kerkhof, H. Bosch, J.J. Ross, *Phys. Chem.* 91 (1987) 5931.
- [45] J. Biermann, F. Janssen, *Appl. Catal. A* 86 (1992) 165.
- [46] U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar, *J. Catal.* 149 (1994) 375.
- [47] M.W. Kumthekar, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A.* 151 (1997) 289.
- [48] A.M. Efstathiou, X.E. Verikios, *Appl. Catal. A.* 151. (1997) 1098.
- [49] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.* 64 (1990) 259.
- [50] L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, G. Toledo, D. Robba, G. Busca, P. Forzatti, *Catal. Today* 42 (1998) 101.
- [51] G.T. Went, L.J. Leu, R.R. Rosin, A.T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 492.
- [52] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, J.H. Dumesic, *J. Catal.* 151 (1995) 226 and 241.
- [53] M. Shelef, *Chem. Rev* 95 (1995) 209.
- [54] M.Iwamoto, H. Furukawwa, S. Kagawa, in :Y. Murakami (Ed.), *New Developments in Zeolite Science Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1986, p.943.
- [55] M.Hamad, H.Iwamoto, *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [56] R.A. Grinstedt, H.-W. Jen, C.N. Montreuil, M.J. Rokosz, M. Shelef, *Zeolites*, 13 (1993) 8.
- [57] K. Arakawa, S. Matsuda, H. Kinoshita, *Applied Surface Science*, 121-122 (1997) 382.
- [58] M.B. Padley, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, F. King, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1) (1995) 141.
- [59] C.J. Pereira, K.W. Plumlee, M.Evans, in : G.K. Serovy, T.H. Fransson (Eds), *Proceedings of the 2nd International Symposium on Turbomachinery, Combined Cycle Technologies and Cogeneration*, vol. 3, IGTI, p.131.
- [60] B.K. Speronello, J.M. chen, R.M. Heck, in :*Proceedings of the 85th Annual Meeting & Exhibition, Kansas City, Missouri, 21-26 june 1992 (paper 92-109.06)*.
- [61] M.D. Amaridis, T. Zhang, R.J. Farrauto, *Appl. Catal B: Environmental* 10 (1996) 203.
- [62] T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Catal. Today*, 22 (1994) 147.
- [63] K.A. Bethke, D.Alt, M.C. Kung, *Catal. Letter*, 25 (1994) 37.
- [64] H. Hamad, *Catal. Today*, 22 (1994) 21.
- [65] T. Ohno, F. Hatayama, Y. Toda, S. Konishi, H. Miyata, *Appl. Catal. B*, 5 (1994) 89.
- [66] X. Zhang, A.B. Walters, M.A. Vannice, *Appl. Catal, B*, 4 (1994) 237.
- [67] M. Skoglundt, L. Lowendahl, K. Jansson, L. Dahl, M. Nygren, *Appl. Catal. B*, 3(1994) 259.
- [68] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shanguan, *Appl. Catal B* 5 (1995) L181.
- [69] R. Bradow, D. Jovanovic, S.Petrovic, Z. Jovanovic, A. Terlecki-Baricevic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1929.
- [70] M. Iwamoto, H.Yahiro, S. Shundo, Y. Yu, N. Mizuno, *Appl. Catal*, 69 (1991) L15.
- [71] S. Sato, Y. Yu, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal*, 70 (1991) L1.
- [72] W. Held, A. Konig, T. Richter, L.Puppe, *SAE paper* 9200496 (1990).
- [73] H. Yahiro, M. Iwamoto, *Appl. Catal A* 222 (2001) 163.
- [74] M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today* 22 (1994) 5.

- [75] A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 1.
- [76] Y. Traa, B. Burger, J. Weikamp, *Microp. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 3.
- [77] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, *Appl. Catal.* 70 (1991) L15.
- [78] N.W. Cant, I.O.Y. Liu, *Catal. Today* 63 (2000) 133.
- [79] Y. Teraoka, H. Ogawa, H. Furakawa, S. Kagawa, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 361.
- [80] T. Tabata, M. Kokitsu, H. Ohtsuka, O. Okada, L.M.F. Sabatino, G. Bellussi, *Catal. Today*, 27 (1996) 91.
- [81] W. Grünert, N. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, M.R.H. Siddiqui, G.N. Baeva, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 10832.
- [82] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 239.
- [83] R. Burch, S. Scire, *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 295.
- [84] K. Masuda, K. Shinoda, T. Kato, K. Tsujimura, *Appl. Catal. B*, 15 (1998) 29.
- [85] Z. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A*, 175 (1997) 15.
- [86] T. Ishihara, M. Kagawa, F. Hamada, Y. Takita, *J. Catal.* 169 (1997) 93.
- [87] S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett.* 12 (1992) 193.
- [88] X. Feng, W.K. Hall, *Catal. Lett.* 41 (1996) 45.
- [89] M. Kôgel, Y.H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Catal. Lett.* 51 (1998) 23.
- [90] S. Iwamoto, S. Shimizu, T. Hirabayashi, T. Inui, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. A* 18 (1994) 397.
- [91] R. Wunsch, G. Gund, W. Weisweiler, B. Krutzsch, K.E. Haak, G. Wenninger, F. Wirbeleit, *SAE Trans, Section 4 No. 962 044* (1996) 1892.
- [92] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, *Appl. Catal.*, 75 (1991) L1.
- [93] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, H. Ohuchi, *Appl. Catal. B*, 2 (1993) 71.
- [94] T. Nakatsuji, H. Shimizu, R. Yasukawa, K. Nagano, K. Nakahira, M. Yoshimoto, *International Forum on Environmental Catalysis, Tokyo, Japan, 1993*.
- [95] G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami, T. Suzuki, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) L15.
- [96] M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, Y. Ito, M. Tabata, *Catal. Lett.*, 15 (1992) 297.
- [97] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl. Catal. B*, 4 (1994) 65.
- [98] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B1*, (1992) L31.
- [99] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B2*, (1993) 239.
- [100] Y. Li, W.K. Hall, *J. Catal.* 129 (1991) 202.
- [101] J.O. Petunchi, W.K. Hall, *Appl. Catal. B*, 2, (1993) L17.
- [102] D.B. Lukyanov, G. Sill, J.L. d'Itri, W.K. Hall, *J. Catal.* 153 (1995) 265.
- [103] D.B. Lukyanov, E.A. Lombardo, G. Sill, J.L. d'Itri, W.K. Hall, *J. Catal.* 163 (1996) 447.
- [104] E.A. Lombardo, G. Sill, J.L. d'Itri, W.K. Hall, *J. Catal.* 173 (1998) 440.
- [105] M.C. Campa, I. Luisetto, D. Pietrogiamomi, V. Indovina, *Appl. Catal. B*, 46 (2003) 511.
- [106] J.T. Miller, E. Glusker, R. Peddi, T. Zheng, J.R. Regalbutto, *Catal. Lett.* 51 (1998) 15.
- [107] M.C. Campa, S. De Rossi, G. Ferraris, V. Indovina, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 315.
- [108] T. Sun, M.L. Trudeau, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13662.
- [109] Y. Nishizaka, M. Misono, *Chem. Lett.* (1994) 2237.
- [110] A. Ali, W. Alvarez, C.J. Loughran, D.E. Resasco, *Appl. Catal. B* 14 (1997) 13.
- [111] K. Shimizu, F. Okada, Y. Nakamura, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 195 (2000) 151.
- [112] A.T. Bell, L.J. Lobree, A.W. Aylor, J.A. Reimer, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 42 (1997) 815.
- [113] B.J. Adelman, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B*, 14 (1997) 1.
- [114] M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Today* 42 (1998) 159.

- [115] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 5 (1995) L257.
- [116] Y. Li, P.J. Battavio, J.N. Armor, *J. Catal.* 142 (1993) 561.
- [117] M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Lett.* 42 (1996) 185.
- [118] M. Ogura, S. Kage, Y. Sugiura, M. Hayashi, M. Matsuka, E. Kikuchi, *Appl. Catal B* 27 (2000) L213.
- [119] F. Bustamante, F. Cordoba, M. Yates, C. Montes, *Appl. Catal. A. Gen.* 234 (2002) 127.
- [120] A. Boix, E. Miro, E. Lombardo, M. Banares, R. Mariscal, J. Fierro *J. Catal.* 217 (2003) 186.
- [121] L. Gutierrez, A. Boix, E. Lombardo, J. Fierro, *J. Catal.* 199 (2001) 72.
- [122] L. Gutierrez, A. Boix, J. Petunchi, *Catal. Today* 54 (1999) 451.
- [123] L. Gutierrez, A. Boix, J. Petunchi, *J. Catal.* 179 (1998) 179.
- [124] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, *Chem. Lett.* (1991) 2179.
- [125] J.S. Feeley, M. Deeba, R.J. Farrauto, G. Beri, A. Haynes, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 79.
- [126] N. Li, A. Wang, J. Tang, X. Wang, D. Liang, T. Zhang, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 195.
- [127] H. Ohtsuka, T. Tabata, T. Hirano, *Appl. Catal. B* 28 (2000) L73.
- [128] H. Ohtsuka, T. Tabata, *Appl. Catal. B* 29 (2001) 177.
- [129] H. Ohtsuka, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 325.
- [130] A. Bahamande, S. Campuzano, M. Yates, P. Salerno, S. Mendioroz, *Appl. Catal. B*, 44 (2003) 333.
- [131] Y-H. Chin, A. Pisanu, L. Serventi, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Catal. Today* 54 (1999) 419.
- [132] Y-H. Chin, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Catal. Today* 62 (2000) 159.
- [133] R. Burch, A. Ramli, *Appl. Catal. B*, 15 (1998) 49.
- [134] G.M. Tonetto, D.E. Damiani, *Journal of Molecular Catalysis A*, 202 (2003) 289.
- [135] T. Hoost, G. Graham, M. Shelef, O. Alexeev, B. Gates, *Catal. Lett.* 38 (1996) 57.
- [136] I. Halasz, A. Brenner, M. Shelef, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 131.
- [137] N. Li, A. Wang, L. Li, X. Wang, L. Ren, T. Zhang, *Appl. Catal. B*. 50 (2004) 1.
- [138] T. Yamaguchi, T. Jin, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3148.
- [139] T. Jin, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4794.
- [140] X. Zhang, A. Walters, M. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 290.
- [141] M. Vannice, A. Walters, X. Zhang, *J. Catal.* 159 (1996) 119.
- [142] X. Zhang, A. Walters, M. Vannice, *Appl. Catal B*, 7 (1996) 321.
- [143] X. Zhang, A. Walters, M. Vannice, *Catal. Today*, 27 (1996) 41.
- [144] X. Zhang, A. Walters, M. Vannice, *J. Catal.* 146 (1994) 568.
- [145] T. Nanba, C. Khono, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama, A. Obuchi, *Appl. Catal B* 46 (2003) 353.
- [146] R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 115.
- [147] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, *Appl. Catal. B* 35 (2001) 107.
- [148] M. Rassoul, F. Gaillard, E. Garbowski, M. Primet, *J. Catal.* 203 (2001) 232.
- [149] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [150] S. Fuentes, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja, A. Boronin, M.H. Farias, G. Diaz, A.G. Cortes, A. Barrera, *Catal. Today* 55 (2000) 301.
- [151] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V.H. Lara, S. Fuentes, *Appl. Catal B* 34 (2001) 97.
- [152] Y.J. Mergler, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 95.
- [153] A. Wildermann, Entwicklung eines Wasserstoff-SCR-Katalysators zu NO<sub>x</sub>-Minderung in Rauch- bzw. Abgasen, PhD. Work, University of Erlangen, Nürnberg, 1994.
- [154] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B*. 19 (1998) 45.

- [155] K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 273.
- [156] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [157] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 350.
- [158] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981.
- [159] V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Viedenk-Akad, KI. I: Mater-Naturvidensk* 1926. No8.
- [160] Kieling, Shneider, Kraak, Haftendorn, Wendt, *Appl. Catal.B*, 19 (1998) 143.
- [161] Ferri, Forni, *Appl. Catal.B*, 16 (1998) 119.
- [162] P. Fornasiero, G. Ranga Rao, J. Kaspar, F. L'Erario, M. Graziani, *J. Catal.* 175 (1998), 269.
- [163] J.J. Lecomte, P. Granger, L. Leclercq, J.F. Lamonier, A. Aboukais, G. Leclercq, *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects* 158 (1999) 241.
- [164] P.Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq, *Topics in Catalysis*, 1-17, 2001, 1-4.
- [165] C. Bozo, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1 (2000).
- [166] P. Esteves, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (2002).

**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>II.1 Préparation des catalyseurs</b> .....	45
II.I.1 Les pérovskites .....	45
a) Préparation par coprécipitation des sels .....	45
b) Préparation par la méthode aux citrates .....	46
c) Préparation par la méthode Pécini .....	46
II.1.2 Les oxydes mixtes cérine-zircone .....	47
II.1.3 Mode de dépôt des métaux nobles (Palladium et Platine) .....	47
<b>II.2 Techniques et caractérisations physico-chimiques</b> .....	47
II.2.1 Diffraction de rayons X (DRX).....	47
II.2.2 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD).....	48
II.2.3 Mesure des aires spécifiques .....	49
II.2.4 Réduction en programmation de température (TPR).....	49
II.2.5 Chimisorption d'hydrogène .....	50
II.2.6 Spectrométrie Raman.....	50
II.2.7 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	51
<b>II.3 Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction catalytique</b> .....	52
Références Bibliographiques.....	58



## **II.1 Préparation des catalyseurs**

### **II.I.1 Les pérovskites**

L'étude bibliographique effectuée, a montré que pour la plupart des méthodes de préparation, l'obtention de pérovskites bien cristallisées sans ségrégation de phases, nécessite une calcination des échantillons à des températures élevées, de l'ordre de  $1000^{\circ}\text{C}$ , conduisant à des aires spécifiques relativement faibles de l'ordre du  $\text{m}^2/\text{g}$  [1,2]. Seules quelques méthodes de préparation se distinguent. L'utilisation de ligands tels que l'acide citrique et/ou l'éthylène glycol, permet d'obtenir des pérovskites après calcination à  $600^{\circ}\text{C}$ . Dans ces conditions, les aires spécifiques des solides peuvent atteindre jusqu'à  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Trois méthodes de préparation ont donc été sélectionnées. La première par coprécipitation des sels [3]. Les pérovskites préparées par cette méthode seront comparées à celles préparées par les méthodes utilisant l'acide citrique seul pour la méthode aux citrates [4], et l'acide citrique et l'éthylène glycol, pour la méthode Pechini [5].

#### **a) Préparation par coprécipitation des sels**

Cette méthode a été mise en œuvre uniquement pour la préparation de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ . Nous avons étudié l'influence de la nature du sel précurseur, nitrates ou acétates de cobalt et de lanthane sur les propriétés physico-chimiques des oxydes mixtes  $\text{LaCoO}_3$ , comparées à celles des oxydes simples  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les précurseurs utilisés sont le nitrate de lanthane hexahydraté,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le nitrate de cobalt hexahydraté,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , l'acétate de lanthane hydraté,  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et l'acétate de cobalt tétrahydraté  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Chacun des précurseurs est complètement dissous dans un volume d'eau juste nécessaire à sa dissolution complète. L'eau est ensuite éliminée à l'évaporateur rotatif avec un bain d'eau à  $80^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à recristallisation complète des sels. Les échantillons sont ensuite séchés à  $350^{\circ}\text{C}$ , puis calcinés à  $700^{\circ}\text{C}$  au four à moufle pendant 8 heures.

### ***b) Préparation par la méthode aux citrates***

Comme précédemment, pour comparer l'influence du sel précurseur, la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  a été préparée par la méthode aux citrates à partir de sels de nitrates et de sels d'acétates. Tandis que les pérovskites  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  et les pérovskites mixtes  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  pour  $x=0,2, 0,4, 0,6$  et  $0,8$ , ont été uniquement préparés à partir de sels de nitrates. Dans le cas de  $\text{LaCoO}_3$ , les mêmes précurseurs nitrates et acétates que précédemment ont été utilisés. Pour les autres pérovskites, les précurseurs  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ont été utilisés. Chacun de ces précurseurs et la masse nécessaire d'acide citrique, correspondant à un nombre de moles tel que  $n_{\text{acidecitrique}} = n_{\text{La}^{3+}} + n_{\text{B}^{3+}}$  sont dissous séparément dans un minimum d'eau puis mélangés. La solution finale est mise à l'évaporateur rotatif avec un bain à  $70^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le gel obtenu est ensuite séché 12 heures dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$ . Le solide obtenu est broyé puis chauffé à  $250^\circ\text{C}$  dans un four à moufle, permettant la réaction de décomposition des nitrates très exothermique. L'explosion de l'échantillon, dans ces conditions, est moins dangereuse que dans le réacteur en quartz au cours de la calcination. Le solide final est ensuite calciné à  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  ou  $800^\circ\text{C}$  sous flux d'air de 3L/h. La vitesse de chauffe est de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  suivie d'un palier de 8 heures.

### ***c) Préparation par la méthode Péchini***

Pour la préparation des pérovskites selon la méthode Péchini, les mêmes précurseurs nitrates que précédemment sont utilisés. Les masses d'acide citrique et d'éthylène glycol sont calculées de façon à satisfaire les conditions suivantes,  $n_{\text{acidecitrique}}/n_{\text{B}^{3+}}=4$  et  $n_{\text{éthylène glycol}}/n_{\text{acidecitrique}}=1,38$ ,  $n$  représentant le nombre de moles de réactifs. Le précurseur du cation B, l'acide citrique et l'éthylène glycol sont dissous simultanément dans un minimum d'eau. La solution est maintenue sous agitation entre  $50^\circ\text{C}$  et  $57^\circ\text{C}$ . Après dissolution du précurseur nitrate de lanthane, la solution est mise à l'évaporateur rotatif avec un bain à  $50^\circ\text{C}$  pendant deux jours. Le gel obtenu est séché à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures au four à moufle. Les précurseurs sont ensuite calcinés sous flux d'air, dans les mêmes conditions que précédemment.

### **II.1.2 Les oxydes mixtes cérine-zircone**

Les supports préparés sont  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  et l'oxyde mixte  $Ce_{0,52}Zr_{0,48}O_2$ . Ces supports sont préparés par précipitation à pH constant de  $Zr^{4+}$  et  $Ce^{4+}$  en milieu basique sous forme d'hydroxydes ou d'oxohydroxydes à partir de solutions obtenues par dissolution de sels de nitrate de zirconyle hydraté  $ZrO(NO_3)_2$  et de nitrate de cerium-ammonium  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ . Les solutions contenant les sels précurseurs sont versées goutte à goutte dans une solution tampon préparée à partir d'acide nitrique et d'ammoniaque  $[NH_{3aq}] = [NH_4^+] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le précipité est ensuite filtré sur Büchner, abondamment lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant huit heures. Le solide obtenu est calciné à  $500^\circ\text{C}$  sous flux d'air avec une montée en température de  $2^\circ\text{C}/\text{mn}$  suivie d'un palier de 8 heures.

### **II.1.3 Mode de dépôt des métaux nobles (Palladium et Platine)**

Un gramme de nitrate de palladium dihydraté,  $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  et un gramme d'acide hexachloroplatinique  $PtH_2Cl_6 \cdot xH_2O$  ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée, puis 1% de palladium et de platine ont été déposés par imprégnation en phase aqueuse sur les pérovskites, et 0,5% sur les oxydes à base de cérine et/ou de zircone. Après imprégnation, le précurseur est séché à l'évaporateur rotatif puis calciné à  $400^\circ\text{C}$  sous air pendant 4 heures. Des caractérisations physico-chimiques ont ensuite été effectuées sur ces échantillons.

## **II.2 Techniques et caractérisations physico-chimiques**

### **II.2.1 Diffraction de rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet d'étudier les différentes phases cristallines d'un échantillon. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractogramme SIEMENS D5000. Les rayons X sont générés par l'action d'électrons (émis par un filament de tungstène et accélérés par une forte différence de potentiel), qui viennent percuter une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le faisceau de rayons X atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté vérifie la loi de Bragg ( $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ) et est détecté par un compteur à scintillation. A un angle de diffraction de  $\theta$  correspond un déplacement de  $2\theta$  du compteur sur le diffractogramme. Deux types

d'analyses ont été effectués, à température ambiante ou au cours d'une montée de température sous différentes atmosphères.

L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons à température ambiante est effectué avec un pas de mesure de  $0,04^\circ$  et un domaine de  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  et un temps d'intégration de 4 secondes. Les diffractogrammes de certains précurseurs ont été enregistrés au cours d'une montée en température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , sous flux d'air, d'hydrogène ou sous mélange réactionnel composé de 0,15% de NO et 0,5% de  $\text{H}_2$  en absence puis en présence de 3% de  $\text{O}_2$ . Le débit total des gaz est de 3l/h. Préalablement à cette étude, l'échantillon a pu être prétraité in situ une nuit sous hydrogène à  $500^\circ\text{C}$ , lorsque ce traitement était nécessaire avant exposition sous mélange réactionnel. Au cours de ces analyses en montée de température, les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de  $0,04^\circ$ , un domaine de valeurs  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ . Une prise de spectres d'une heure est effectuée tous les  $100^\circ\text{C}$  jusque  $1000^\circ\text{C}$ . Le dernier diffractogramme est enregistré après refroidissement à température ambiante.

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

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

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \vartheta}$$

avec  $\lambda$  : Longueur d'onde  $1,54 \text{ \AA}$  Cu  $K_\alpha$

$\vartheta$  : Angle de Bragg

$k$  : Facteur de correction

et  $\beta$  : Largeur du pic à mi hauteur

### ***II.2.2 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD)***

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer, in situ, les variations de masse subies par un solide en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé. Cette technique est couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) qui permet de suivre les effets thermiques (réactions endo- ou exothermiques) de l'échantillon, au cours de la montée en température contrôlée. L'analyse des échantillons a été effectuée sur un analyseur SDT 2960 T.A. Instrument sur des échantillons préalablement séchés.

L'échantillon de masse connue est déposé dans un creuset en alumine, et soumis à un balayage de température sous flux d'air de 6L/h, de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec une vitesse de de 20°C/min et un palier de 15 minutes à 1000°C. Un deuxième creuset restant vide sert de référence pour l'analyse thermique différentielle.

### **II.2.3 Mesure des aires spécifiques**

La surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. Les aires spécifiques des solides sont déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB Junior (Ankersmidt). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) à un point. La mesure de la quantité d'un gaz physisorbé par la surface, en une monocouche d'un catalyseur, permet de calculer son aire spécifique.

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

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

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

De cette équation le volume adsorbé  $V_m$  en monocouche peut être estimé, puis la surface spécifique  $S_{B.E.T.}$  est calculée à partir de l'équation :

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

### **II.2.4 Réduction en programmation de température (TPR)**

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

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

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

### ***II.2.5 Chimisorption d'hydrogène***

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

### ***II.2.6 Spectrométrie Raman***

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

### II.2.7 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) est une technique d'analyse de surface. Elle permet d'accéder à la composition chimique et à la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50Å), mais aussi à l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes). Cette technique consiste à exciter les atomes d'un matériau par un rayonnement électromagnétique, et mesurer en retour le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Le spectromètre utilisé est un modèle Leybold Hereaus LHS10. La source de rayons X est la raie K<sub>α</sub> de l'aluminium à 1486,6 eV. Les atomes sont soumis à une irradiation de photons dans le domaine des rayons X. Ils ont une certaine probabilité d'adsorber un photon et d'émettre un électron. Les électrons émis sont recueillis et leurs énergies cinétiques mesurées. La mesure de l'énergie cinétique permet de déduire son énergie de liaison dans l'échantillon. Le calcul des énergies de liaison nécessite de connaître l'énergie de liaison d'un élément de référence présent dans l'échantillon. Dans le cas de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>, l'énergie du niveau 3d du lanthane à 834 eV sert de référence.

La composition atomique entre les différents atomes A et B est déduite de l'équation :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \left( \frac{E_{CA}}{E_{CB}} \right)^{-0,23} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

$\sigma$  étant la section efficace,  $E_C$ , l'énergie cinétique et I, l'intensité du pic.

### II.3 Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction catalytique

Le montage destiné aux tests catalytiques est décrit sur la figure II.1 suivante :

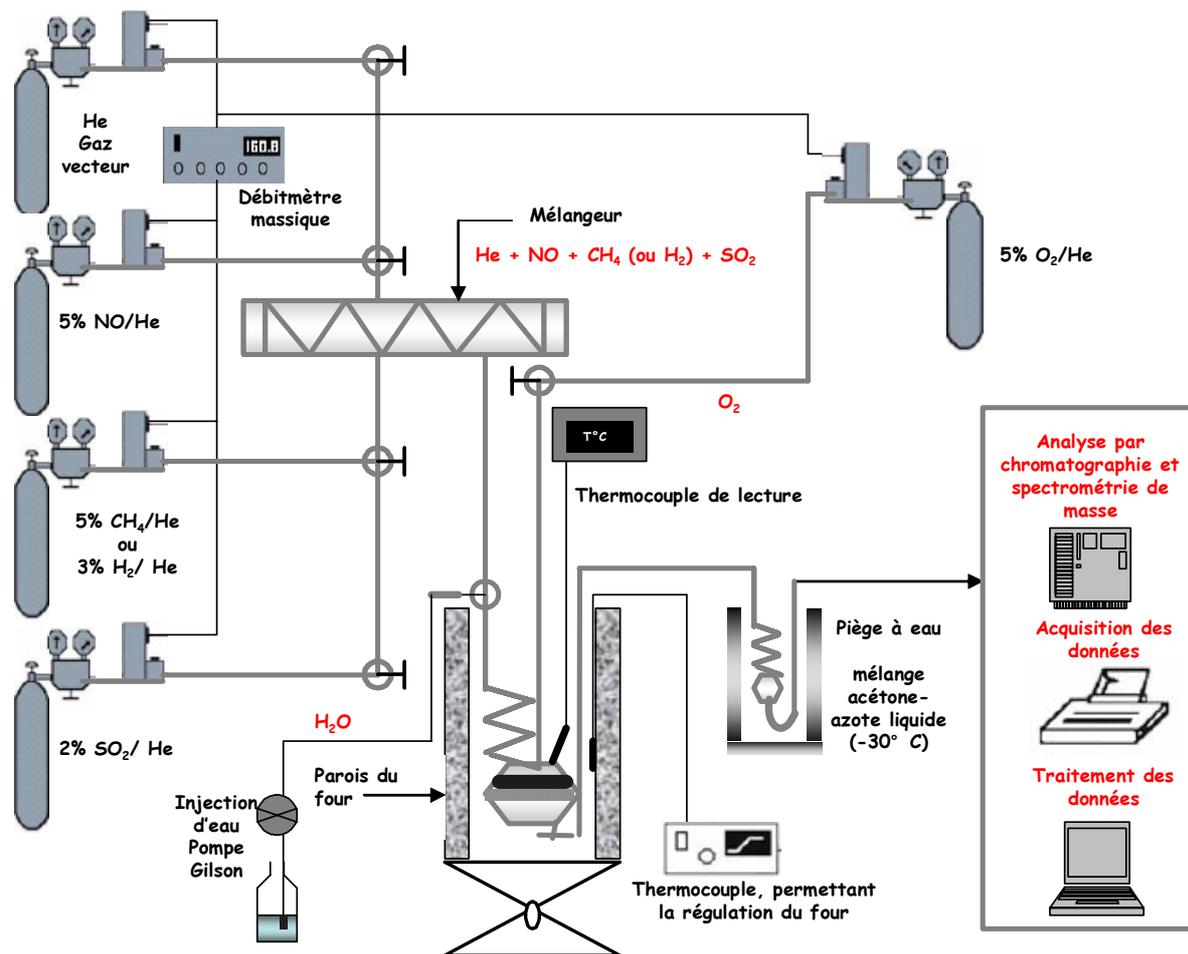


Fig.II.1. Dispositif expérimental

La réduction de NO par le méthane ou l'hydrogène, en présence ou en absence d'oxygène, de vapeur d'eau ou de dioxyde de soufre est effectuée dans un réacteur dynamique à lit fixe en verre, sur des masses d'échantillon constantes de 0,7g, tel que la vitesse volumique horaire (VVH) soit de l'ordre de 5000 h<sup>-1</sup>. Les réactions sont réalisées à pression atmosphérique. Le débit total est de 10L/h. Un thermocouple, accolé à la paroi du four, est relié à un régulateur de puissance permettant une montée linéaire de température, ou de travailler en isotherme. Un thermocouple de lecture placé dans un puits thermométrique permet de lire la température de réaction. Les gaz sont tout d'abord détendus, la pression en sortie du détendeur est réglée à 3 bars. Les débits de gaz sont ensuite réglés par des débitmètres massiques électroniques. L'introduction d'eau et son débit sont contrôlés par une pompe

HPLC de type Gilson. L'eau injectée et celle formée au cours de la réaction est piégée en sortie de réacteur par un mélange eau-acétone refroidi à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

En sortie de réacteur, les effluents gazeux sont analysés par deux techniques. L'analyse chromatographique est effectuée avec un chromatographe Shimadzu de type GC14A équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les différents constituants du mélange sont préalablement séparés sur une colonne CTR1 fournie par la société ALLTECH. Elle est constituée de deux colonnes concentriques. La colonne externe est composée d'un tamis moléculaire  $5\text{\AA}$  qui permet de séparer  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$  et retient  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . La colonne interne, remplie de porapak Q, sépare  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Les autres composés, non retenus, sont élués en début d'analyse sous la forme d'un pic composite. Le gaz vecteur est l'hélium. Les conditions de l'analyse chromatographique sont les suivantes :

- Débit du gaz vecteur (He) : 35 mL/mn
- Température de l'injecteur :  $110^{\circ}\text{C}$
- Température de la colonne :  $30^{\circ}\text{C}$
- Température du détecteur :  $110^{\circ}\text{C}$

Pour quantifier les résultats obtenus, il est nécessaire de relier la surface du pic chromatographique d'un composé avec la pression partielle de ce dernier, dans le mélange à analyser. Ainsi, pour un composé  $i$ , on a la relation :

$$S_i = K_i P_i$$

$S_i$  étant la surface du pic chromatographique du composé,  $P_i$ , sa pression partielle et  $K_i$ , le facteur de réponse spécifique du détecteur pour ce composé  $i$ .

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

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

Le monoxyde de carbone ayant été choisi comme gaz de référence pour la détermination des différents  $R_i$ . Les valeurs obtenues pour chacun des composés sont reportées dans le tableau suivant :

Composé	CO	NO	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
R <sub>i</sub>	42	35	38,6	47	40	45	1,05	38

Ainsi les taux de conversion de NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O, de CH<sub>4</sub> en CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O sont calculés selon les relations suivantes :

$$\tau_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2} = \frac{2 \times \left( \frac{S_{\text{N}_2}}{R_{\text{N}_2}} \right)}{\left( \frac{S_{\text{NO}}^0}{R_{\text{NO}}} \right)} \quad \tau_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \times k \times \left( \frac{S_{\text{N}_2\text{O}}}{R_{\text{N}_2\text{O}}} \right)}{\left( \frac{S_{\text{NO}}^0}{R_{\text{NO}}} \right)}$$

$$\tau_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2} = \frac{k \times \left( \frac{S_{\text{CO}_2}}{R_{\text{CO}_2}} \right)}{\left( \frac{S_{\text{CH}_4}^0}{R_{\text{CH}_4}} \right)} \quad \tau_{\text{H}_2} = \frac{S_{\text{H}_2}^0 - S_{\text{H}_2}}{S_{\text{H}_2}^0}$$

Avec k correspondant au rapport des débits gazeux entre les colonnes interne et externe,

$$\text{tel que } k = \frac{\sum S(\text{pics } 5A)}{\sum S(\text{pics } \text{porapak } Q)}$$

Le calcul des bilans de matière se fait de la façon suivante :

$$\text{Bilan en azote initial : } (B_N)_0 = \frac{(S_{\text{NO}})_0}{R_{\text{NO}}}$$

$$\text{En cours d'expérience il est calculé de la manière suivante: } B_N = \frac{(S_{\text{NO}})}{R_{\text{NO}}} + \frac{(S_{\text{N}_2}) \times k}{R_{\text{N}_2}} + \frac{(S_{\text{N}_2\text{O}}) \times 2k}{R_{\text{N}_2\text{O}}}$$

$$\text{Bilan de carbone initial : } (B_C)_0 = \frac{(S_{\text{CH}_4})_0}{R_{\text{CH}_4}}, \text{ à un temps quelconque, } B_C = \frac{(S_{\text{CH}_4})}{R_{\text{CH}_4}} + \frac{(S_{\text{CO}_2}) \times k}{R_{\text{CO}_2}}$$

Cependant, si il y a de l'oxygène dans le mélange réactionnel, NO va se combiner avec O<sub>2</sub>. Ils seront alors retenus sous forme de NO<sub>2</sub> sur le tamis moléculaire 5Å. Le pic de NO présente une forme traînante, entraînant une sous-évaluation de ce dernier. Ainsi en présence d'oxygène, le bilan en azote sera sous-estimé.

L'analyse par chromatographie est couplée à une analyse par spectrométrie de masse effectuée à l'aide d'un appareil Omnistar de type GSD 300 fourni par la société Balzers. L'évolution de l'intensité du courant ionique pour différentes valeurs m/e correspondant aux fragments ioniques des réactifs et produits susceptibles d'être formés a été enregistrée au

cours de la réaction catalytique à l'aide du logiciel « Quadstar ». Les valeurs m/e et les abondances relatives des principaux ions fragments caractéristiques des différentes molécules, sont reportées dans le tableau suivant :

m/e	NO	N <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	He	Ar	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
2						100								
4											100			
12								2,4	9,7					
13								7,7						
14	7	8	9,6	6	2			15,6						
15	2,4				7			85,8						
16	*	4	22,3		80		2	100	16	11,4			5,2	
17					100		27							
18							100							
20												23		
22									2,1					
28		10,8		100					13					
30	100	33	100											
32										100			10,4	44,4
33										*				42
34										*				100
35														2,5
36														4,2
40												100		
44		100							100					
45									1,2					
46			37											
48													49,3	
50													2,3	
64													100	
65													*	

Tab 1. Courants ioniques relatifs issus de la fragmentation des réactifs et produits formés.

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

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

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

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

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

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

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

des intensités relatives des ions fragments détectés au cours de l'analyse d'un composé  $a$ .  $I_\alpha$  peut donc être calculé directement à partir de l'intensité du pic majoritaire  $i_{\alpha,M}$  suivant la relation :  $I_\alpha = K_\alpha \times i_{\alpha,M}$ . Un étalonnage du système de détection est nécessaire pour établir une relation de proportionnalité entre l'intensité totale  $I_\alpha$  du courant ionique pour le composé  $a$  et sa pression partielle  $P_a$  dans la chambre d'analyse :  $I_\alpha = C_\alpha \times P_a$

L'intensité du signal délivré par le spectromètre de masse peut être perturbée par la variation de la pression totale régnant dans la chambre d'analyse au cours d'une expérience. Il importe donc d'étalonner le spectromètre par rapport à un composé gazeux de référence : l'argon. Aucune interférence n'intervient entre ces ions et ceux présents au cours de l'analyse des réactifs, ou produits de réactions étudiés (Cf tab 5). La relation suivante doit être considérée :

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

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

Grâce au système d'introduction à deux étages, le rapport des pressions partielles  $\frac{P_\alpha}{P_{Ar}}$  dans

la chambre d'analyse est identique au rapport des concentrations de ces produits en sorties de réacteur.  $\frac{C_{Ar}}{C_\alpha}$  représente le facteur de calibration relatif à l'argon du composé  $a$ . Les

valeurs déterminées à partir de la construction des graphes  $\frac{P_\alpha}{P_{Ar}} = f\left(\frac{I_\alpha}{I_{Ar}}\right)$  sont reportées

dans le tableau 2.

	NO	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Ar
k <sub>α</sub>	1,09	1,62	1,06	1,69	1,89	1,18	2	1,42	1,11	1,23
C <sub>Ar</sub> /C <sub>α</sub>	1,3	1,53	1,25	1,4	2	1,65	0,5			1

Dans ces conditions, pour un composé α donné, sa concentration est proportionnelle à

$\frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}} \times K_{\alpha} \times i_{\alpha}$  ainsi les concentrations en NO, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont calculées de la façon

suivante :

$$[NO]_t = (i_{30,t} - (i_{46,t} \times \frac{100}{37}) - (i_{44,t} \times \frac{33}{100})) \times 1,3 \times 1,09$$

$$[N_2O]_t = i_{44,t} \times 1,62 \times 1,53$$

$$[N_2]_t = (i_{28,t} - (i_{44,t} \times \frac{10,8}{100})) \times 1,06 \times 1,25$$

$$[NO_2]_t = (i_{46,t} \times \frac{100}{37}) \times 1,69 \times 1,4$$

$$[CH_4]_t = (i_{15,t} \times \frac{100}{85,8}) \times 2 \times 0,5$$

Les conversions de NO total, NO en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O, d'H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> sont calculées de la façon

suivante :

$$\tau_{NO_{total}} = \frac{2 \times [N_2]_t + 2 \times [N_2O]_t}{2 \times [N_2]_t + 2 \times [N_2O]_t + [NO]_t + [NO_2]_t} \times 100$$

$$\tau_{NO \rightarrow N_2} = \frac{2 \times [N_2]_t}{2 \times [N_2]_t + 2 \times [N_2O]_t + [NO]_t + [NO_2]_t} \times 100$$

$$\tau_{NO \rightarrow N_2O} = \frac{2 \times [N_2O]_t}{2 \times [N_2]_t + 2 \times [N_2O]_t + [NO]_t + [NO_2]_t} \times 100$$

$$\tau_{CH_4} = \frac{[CH_4]_0 - [CH_4]_t}{[CH_4]_0} \times 100$$

$$\tau_{H_2} = \frac{[H_2]_0 - [H_2]_t}{[H_2]_0} \times 100$$

***Références Bibliographiques***

- 
- [1] R.Singh, S.Tiwari, S.Singh, N.Singh, G.Poillerat, P.Chartier, *J.Chem.Soc, Faraday Trans*, 1996,92 (14), p.2593-2598.
- [2] H. Arai, T.Yamada, K.Eguchi, T.Seiyama, *Appl. Catal*, 1986, 26, p.265-276.
- [3] Y.Teraoka, T.Harada, S.Kagawa, *J.Chem.Soc, Faraday Trans*, 1998,94 (13), p.1887-1891.
- [4] M.S.G Baythoun, F.R.Sale, *Journal of materials science*, 1982, 17, p.2757-2769.
- [ 5 ] E.Pietri, A.Barrios, O.Gonzales, M.R.Goldawasser, M.J.Perez-Zurita, M.L.Cubeiro, J.Goldwasser, L.Leclercq, G.Leclercq, L.Gengembre, *Studies en surface science and catalysis*, 2001, 136, p.381-386.

**CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATIONS DE  
CATALYSEURS A BASE DE METAUX NOBLES (Pd, Pt) SUR  
PEROVSKITES LABO<sub>3</sub> (B=Co, Mn, Fe, Ni)**

Introduction.....	61
<b>III.1.Préparation et caractérisations physico-chimiques de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>62</b>
III.1.1. Comparaison des méthodes de préparation sol-gel et par coprécipitation des sels- Evolution des propriétés structurales au cours de la calcination.....	62
a) Calcination sous air suivie par diffraction de rayons X.....	62
b) Analyse calorimétrique et thermogravimétrique sous différentes atmosphères.....	67
III.1.2. Caractérisations physico-chimiques des pérovskites LaCoO <sub>3</sub> obtenues après calcination en mode isotherme.....	72
a) Caractérisations structurales .....	72
•Pérovskites préparées par coprécipitation des sels.....	72
•Pérovskites préparées par la méthode sol gel aux citrates .....	73
b) Caractérisations texturales.....	76
III.1.3. Etude de la stabilité de LaCoO <sub>3</sub> en milieu réducteur. ....	78
a) Analyse par réduction en programmation de température sous hydrogène.....	78
b) Analyse par diffraction de rayons X au cours d'une montée de température sous H <sub>2</sub> pur.....	81
III.1.4. Etude de l'évolution des propriétés structurales de la pérovskite LaCoO <sub>3</sub> au cours de cycles oxydo-réducteurs .....	83
a) Evolution des propriétés superficielles .....	83
b) Evolution des propriétés massiques.....	85
III.1.4. Influence du dépôt d'une phase métallique (Palladium et Platine) sur LaCoO <sub>3</sub> .....	88
a) Analyse par diffraction de rayons X après imprégnation du métal noble sur LaCoO <sub>3</sub> .....	88
b) Influence de l'ajout de métaux nobles sur la réductibilité de LaCoO <sub>3</sub> .....	90

<b>III.2. Influence de la composition de la pérovskite</b> .....	92
III.2.1. Propriétés physico-chimiques de LaMnO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> et LaFeO <sub>3</sub> .....	92
a) Caractérisations structurales et texturales des pérovskites LaMnO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> et LaFeO <sub>3</sub> . .....	92
b) Etude de la réductibilité de LaMnO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> et LaFeO <sub>3</sub> .....	95
III.2.2. Influence de la substitution de Co par Fe .....	100
a) Analyses par diffraction de rayons des pérovskites LaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	100
b) Analyses texturales des pérovskites LaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	104
c) Etude de la réductibilité des pérovskites LaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> .....	104
Conclusion.....	110
Références bibliographiques .....	113

## Introduction

Dans la pérovskite ABO<sub>3</sub>, le cation du site A est jugé responsable de la stabilité thermique tandis que le cation B est jugé responsable de l'activité catalytique [1]. Des travaux ont montré que la stabilité suit cet ordre : LaCoO<sub>3</sub> > PrCoO<sub>3</sub> > NdCoO<sub>3</sub> > SmCoO<sub>3</sub> > GdCoO<sub>3</sub> [2,3]. Dans notre étude, nous avons donc choisi d'insérer le lanthane en position A. L'étude bibliographique a montré que le cobalt présente des propriétés intéressantes dans la réduction des oxydes d'azote notamment par le méthane. Ainsi nous nous sommes orientés initialement sur l'étude de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>.

Les pérovskites présentent des propriétés oxydo-réductrices mais aussi acido-basiques tels que des sites acides de Lewis [1]. En présence d'eau, il est également possible de produire des sites acides de Brønsted. Ceux-ci peuvent être mis à profit lorsque le réducteur est difficile à activer comme le méthane. Cependant, ces propriétés sont plus ou moins bien contrôlées en fonction de la méthode de préparation choisie.

La méthode de préparation la plus classique, dite céramique, emprunte une réaction à l'état solide entre les sels précurseurs. Elle aboutit à des solides de faible surface spécifique et à un mauvais contrôle de la composition massique. Pour des applications catalytiques, la porosité des matériaux joue un rôle fondamental. Ainsi, d'autres méthodes de préparation par voie sol-gel, permettant d'obtenir des solides de plus grande surface spécifique, s'avèrent intéressantes. A noter que récemment certaines formulations de pérovskites telles que La<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> et LaSr<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub> obtenus par voie céramique et de faible surface spécifique (3 à 4 m<sup>2</sup>/g), ont montré des propriétés catalytiques particulièrement intéressantes en réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène et d'eau [4,5]. Ainsi, l'adoption de méthodes de préparation des pérovskites par voie sol-gel laisse présager de meilleurs résultats dans le cas de notre étude.

Ce premier chapitre sera consacré à la caractérisation des propriétés physico-chimiques des pérovskites. Les processus mis en jeu au cours de différentes méthodes de préparation seront identifiés par diffraction de rayons X (DRX) et par analyse calorimétrique et thermogravimétrique. Après calcination, les propriétés physico-chimiques de ces solides, ainsi que leur stabilité thermique en milieu réducteur, seront étudiées.

### **III.1. Préparation et caractérisations physico-chimiques de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>**

#### **III.1.1. Comparaison des méthodes de préparation sol-gel et par coprécipitation des sels-Evolution des propriétés structurales au cours de la calcination**

Deux méthodes de préparation pour la synthèse de LaCoO<sub>3</sub> ont été confrontées. Une méthode conventionnelle qui consiste à dissoudre les sels de lanthane et de cobalt dans un volume d'eau, puis à les coprécipiter par évaporation du solvant. Dans le cas de la méthode sol gel, on introduit au cours de la préparation un agent complexant, l'acide citrique. Les protocoles détaillés de ces deux méthodes sont reportés dans le chapitre II. L'influence de la nature des sels précurseurs, nitrates ou acétates de lanthane et de cobalt a été étudiée sur les propriétés structurales et texturales de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. Des analyses DRX en montée de température et thermogravimétriques ont été effectuées sur les échantillons séchés à 350°C, afin de déterminer la température d'obtention de la pérovskite. Les précurseurs ont ensuite été calcinés en isotherme sous air, dans un domaine de température compris entre 600°C et 800°C.

##### **a) Calcination sous air suivie par diffraction de rayons X**

Les diffractogrammes des précurseurs de LaCoO<sub>3</sub> séchés à 350°C, préparés par les méthodes conventionnelle et sol gel aux citrates, à partir de précurseurs nitrates et acétates sont reportés sur les figures III.1 à III.4 suivantes. Ces analyses ont été effectuées au cours d'une montée de température de 2°C/mn jusqu'à 1000°C sous flux d'air de 3L/h, puis refroidissement à température ambiante.

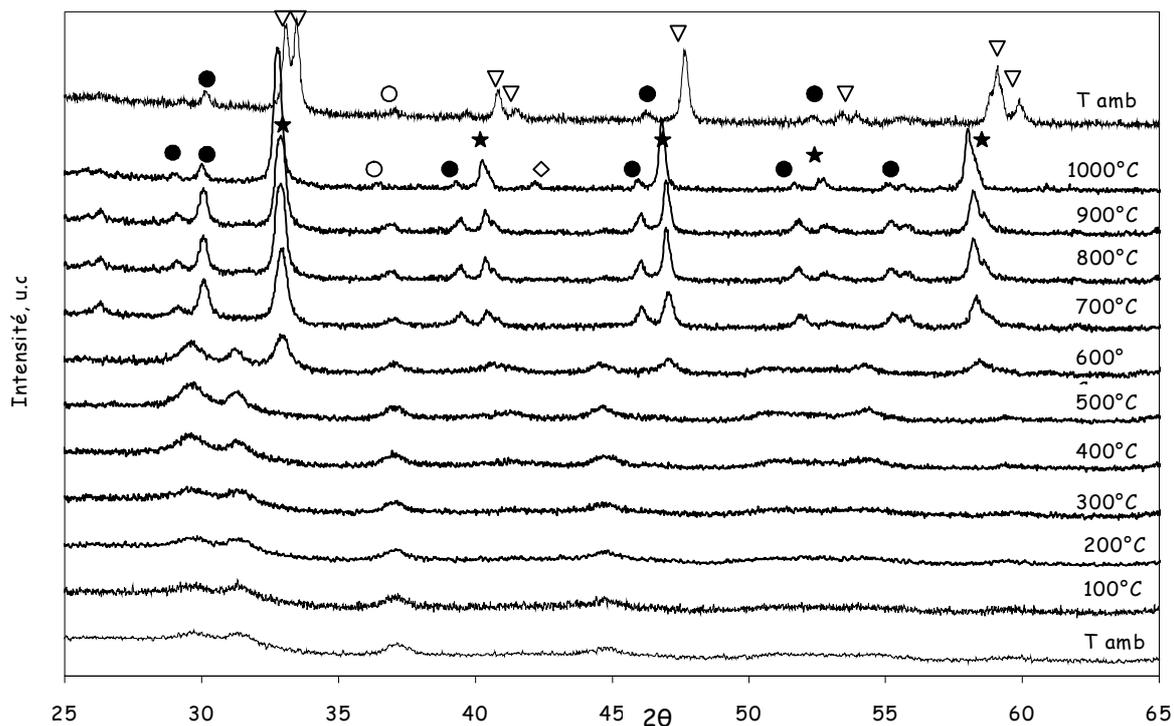


Fig.III.1. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur séché à 350°C préparé par la méthode conventionnelle à partir de sels d'acétates au cours d'une montée de température sous flux d'air de la température ambiante à 1000°C.

●  $La_2O_3$  hexagonal, ○  $Co_3O_4$  cubique, ◇  $CoO$  cubique, ★  $LaCoO_3$  cubique ▽  $LaCoO_3$  rhomboédrique.

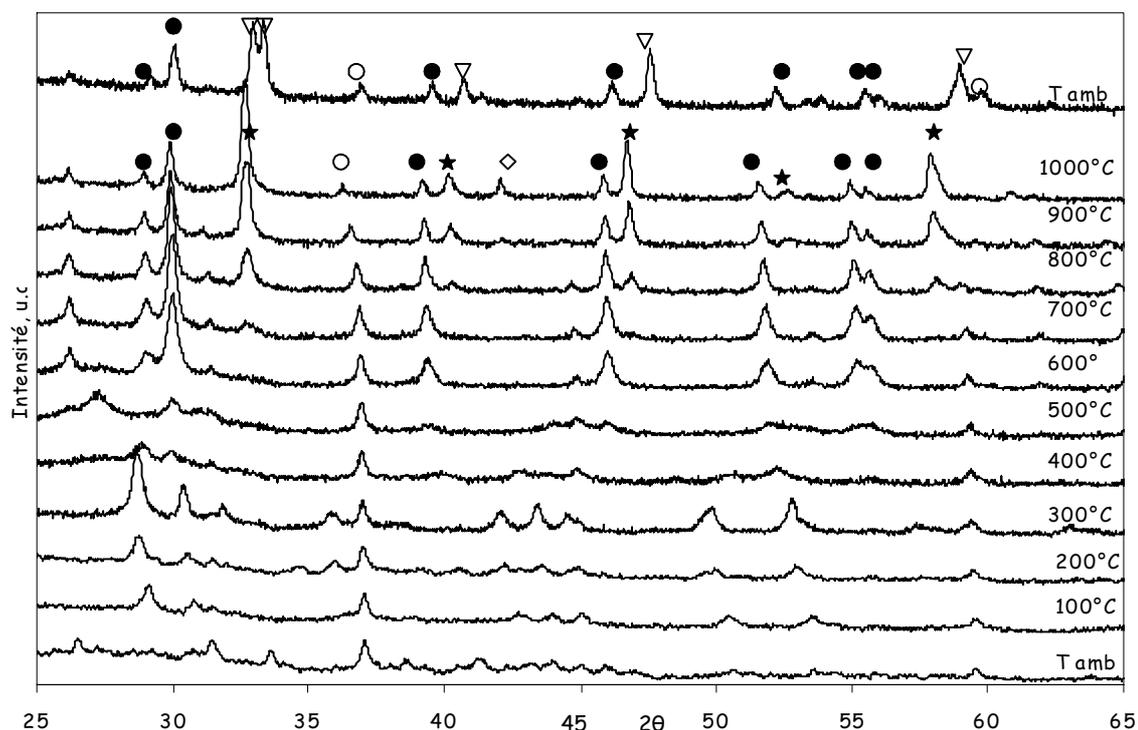


Fig.III.2. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur séché à 350°C préparé par la méthode conventionnelle à partir de sels de nitrates au cours d'une montée de température sous flux d'air de la température ambiante à 1000°C.

●  $La_2O_3$  hexagonal, ○  $Co_3O_4$  cubique, ◇  $CoO$  cubique, ★  $LaCoO_3$  cubique. ▽  $LaCoO_3$  rhomboédrique.

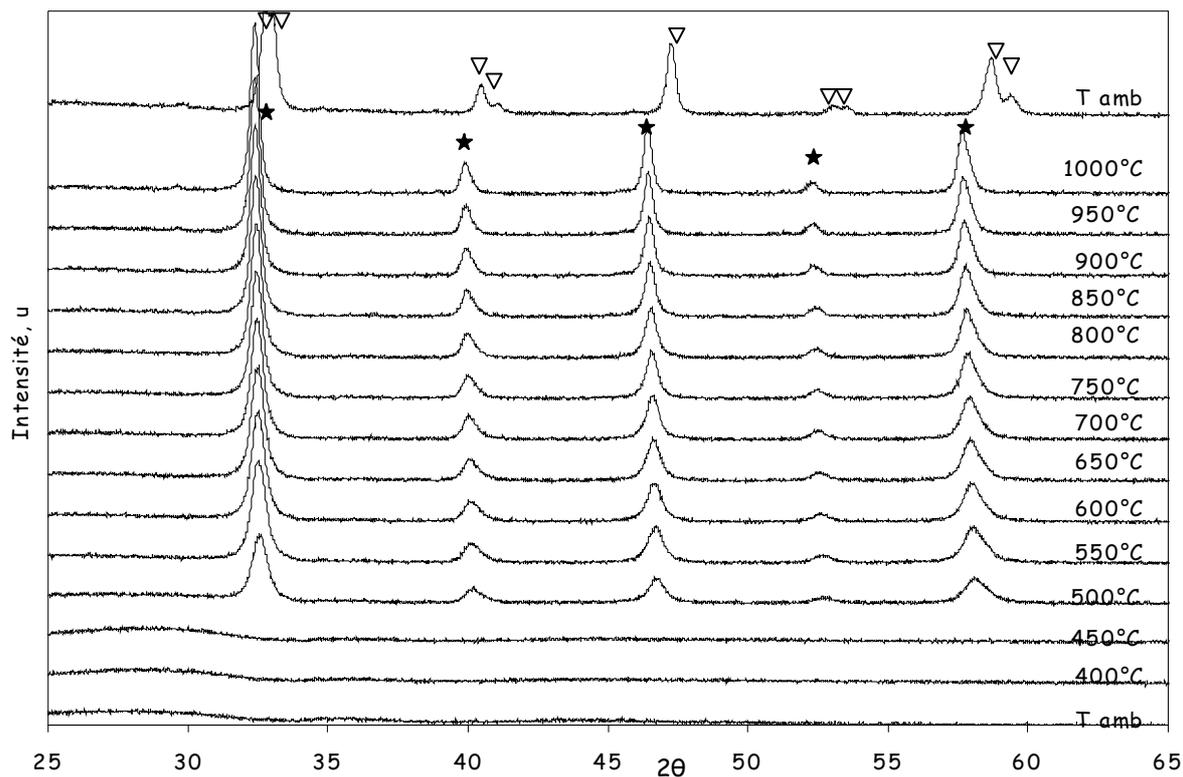


Fig.III.3. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur séché à 350°C préparé par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels d'acétates au cours d'une montée de température sous flux d'air de la température ambiante à 1000°C. ★  $\text{LaCoO}_3$  cubique ▽  $\text{LaCoO}_3$

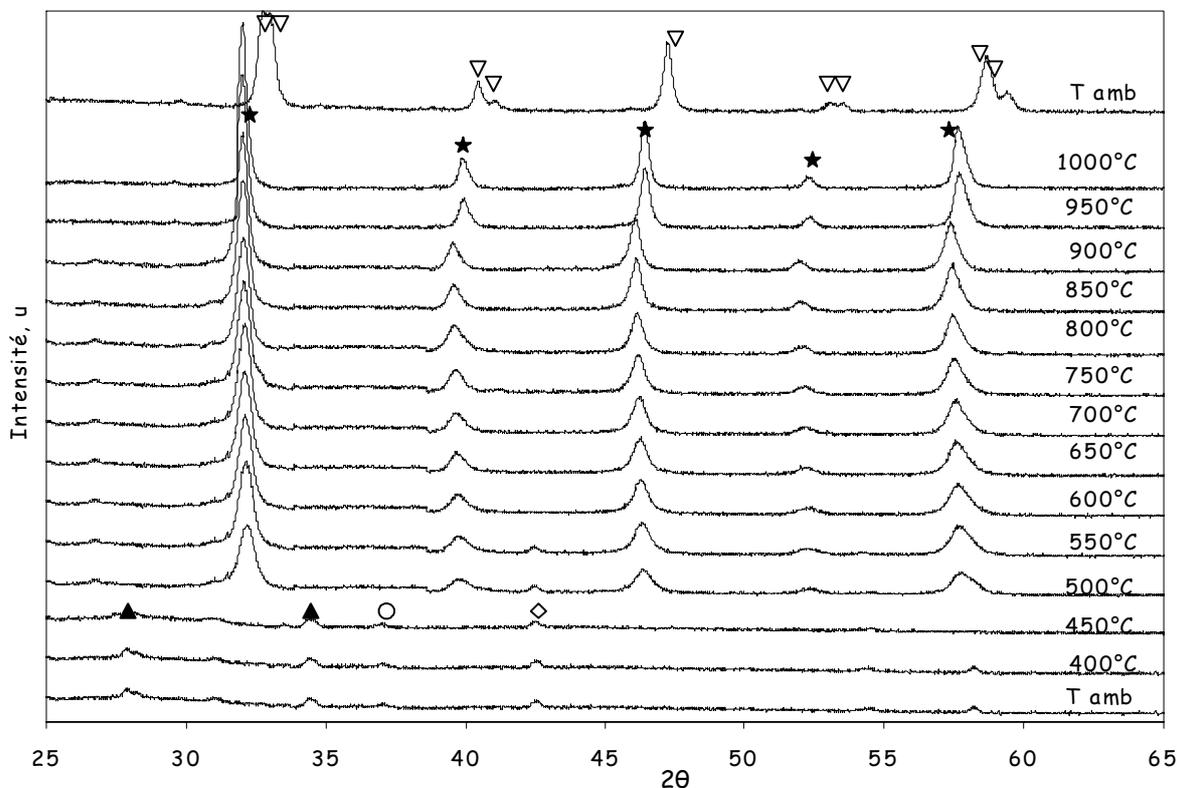


Fig.III.4. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur séché à 350°C préparé par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates au cours d'une montée de température sous flux d'air de la température ambiante à 1000°C.

★  $\text{LaCoO}_3$  cubique ▽  $\text{LaCoO}_3$  rhomboédrique ○  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cubique, ◇  $\text{CoO}$  cubique, ▲  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Pour le solide préparé par coprécipitation à partir de sels d'acétates (Fig.III.1), on observe de la température ambiante jusqu'à environ 600°C, une structure relativement amorphe avec des raies de faible intensité aux valeurs d'angle  $2\theta$  égales à 29°, 31°, et 45° témoignant de la présence de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant une structure hexagonale, ainsi qu'une raie supplémentaire à  $2\theta=37^\circ$  caractérisant l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sous la forme cubique. Aucune raie témoignant de la présence de phases cristallisées d'acétates de cobalt ou de lanthane n'est observée. A partir de ces observations, deux interprétations sont possibles: soit ces composés sont présents mais sous forme amorphe ou de traces, donc non détectables par diffraction de rayons X, soit les sels de lanthane et de cobalt se sont décomposés au cours de l'étape de séchage à 350°C. A 600°C, on constate l'apparition de nouvelles raies aux valeurs  $2\theta$  égales à 33,1°, 40,8°, 47,5° et 59,2° caractéristiques de LaCoO<sub>3</sub> sous forme cubique. Ces raies s'intensifient jusque 1000°C. On observe également une augmentation de l'intensité des raies aux valeurs  $2\theta$  égales à 29,2°, 30°, 39,6°, 46,2°, 52,3°, 55,5° et 56° caractéristiques de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonale jusqu'à 700°C, puis au-delà, elles diminuent jusque 1000°C au profit de la phase LaCoO<sub>3</sub> cubique. La présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubique ( $2\theta = 37^\circ$ ) est observée de la température ambiante jusqu'à 900°C. A 1000°C, l'intensité de la raie diminue tandis qu'une raie supplémentaire à  $2\theta = 42,6^\circ$  apparaît. Elle correspond à la raie la plus intense du diffractogramme de CoO. Après refroidissement, on observe la transformation de LaCoO<sub>3</sub> cubique en LaCoO<sub>3</sub> rhomboédrique, caractérisée par deux raies intenses aux valeurs  $2\theta$  égales à 32,8° et 33,3°. Ces résultats montrent que la structure rhomboédrique de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>, est formée après calcination à 1000°C sous air, du solide préparé par coprécipitation des sels d'acétates. Cependant elle coexiste avec les oxydes simples La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, présents sous forme de traces.

Pour le solide obtenu par coprécipitation des sels de nitrates (Fig.III. 2), le tracé enregistré à 25°C présente des raies de faible intensité, témoignant de la présence de nitrate de lanthane tétrahydraté La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. La raie la plus intense à  $2\theta = 37^\circ$  observée de la température ambiante jusqu'à 1000°C, ainsi qu'après refroidissement, suggère la présence d'une phase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A noter que la présence de composés à base de nitrates de cobalt n'est pas observée. La décomposition de ces derniers a pu opérer au cours du séchage à 350°C, ou leur présence n'est pas détectable par DRX. A partir de 100°C, apparaissent des raies plus distinctes à 28,5°, 30,3°, 49,8° et 52,8° correspondant à la phase LaO(NO<sub>3</sub>). Une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'intensité de ces raies. Ainsi la phase LaO(NO<sub>3</sub>) se trouve prédominante à 300°C. Au delà de cette température, les signaux précédents s'atténuent

fortement soulignant la décomposition des nitrates. A partir de 600°C, on observe les mêmes raies que pour le précurseur à base d'acétates, caractérisant la présence d'une phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonale, puis à 800°C, apparaissent distinctement les raies de diffraction de la phase LaCoO<sub>3</sub> cubique. Les deux structures sont conservées jusque 1000°C. A noter qu'une raie supplémentaire sur le diffractogramme à 900°C est observée à  $2\theta = 42,6^\circ$ , caractérisant la présence de CoO, comme précédemment sur les précurseurs acétates. Après refroidissement, la phase LaCoO<sub>3</sub> cubique se transforme en une phase LaCoO<sub>3</sub> rhomboédrique, qui coexiste avec La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonale et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubique.

Les mêmes observations sont mises en évidence sur les deux précurseurs nitrates et acétates. Cependant la formation de la pérovskite s'effectue à plus basse température avec les précurseurs préparés à partir de sels d'acétates (600°C) comparé aux nitrates (800°C). Après retour à température ambiante, avec les précurseurs aux sels de nitrates, la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> rhomboédrique coexiste avec les oxydes simples La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, alors que seules des traces de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont observées avec les précurseurs acétates.

Pour les solides préparés par la méthode sol-gel aux citrates (Fig.III.3 et 4), on observe la formation de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> cubique à plus basse température, dès 500°C, comparé aux solides préparés à partir de la méthode conventionnelle. Pour des températures inférieures à 500°C, on observe la présence de raies de faible intensité sur le solide préparé à partir de sels de nitrates (Fig.III.4) à  $2\theta = 27,5^\circ$  et  $34^\circ$ , et  $2\theta = 37^\circ$ , attribuée respectivement aux raies les plus intenses du diffractogramme de La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ces raies sont observées de la température ambiante à 450°C, tandis que la raie à  $2\theta = 42,6^\circ$  indiquant la présence d'une phase CoO, est observée jusqu'à 550°C. Ces raies ne sont pas observées avec les sels d'acétates. Au-delà de 550°C, on n'observe pas de différences importantes entre les diffractogrammes selon la nature du sel. Après refroidissement à température ambiante, on observe la structure pérovskite LaCoO<sub>3</sub> rhomboédrique pure, quel que soit le précurseur.

L'ensemble de ces résultats montre que l'utilisation d'un agent complexant, en l'occurrence l'acide citrique, permet d'obtenir une structure pérovskite à plus basse température, sans ségrégation de phases des oxydes simples La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Goldschmidt a défini le facteur de tolérance  $t$ , conditionnant la structure des pérovskites, tel que  $t = r_A + r_O / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ . Lorsque ce facteur est égal à 1, la structure idéale est sous forme cubique, observée également dans notre étude à haute température. Lorsque ce dernier est compris entre 0,75 et 1, la formation de la pérovskite est possible, mais la structure subit des

déformations. Dans le cas de LaCoO<sub>3</sub>, le facteur est égal à 0,91. Ainsi la pérovskite est stabilisée sous forme rhomboédrique, en accord avec nos observations.

**b) Analyse calorimétrique et thermogravimétrique sous différentes atmosphères**

Une étude calorimétrique et thermogravimétrique (DSC-TGA) a été effectuée sur ces mêmes précurseurs de LaCoO<sub>3</sub>. Les thermogrammes des solides préparés par coprécipitation ont été enregistrés au cours d'une montée de température (20°C/mn) sous flux d'azote, et les effluents gazeux en sortie ont été analysés par spectrométrie de masse. Les résultats sont reportés sur la figure III.5.

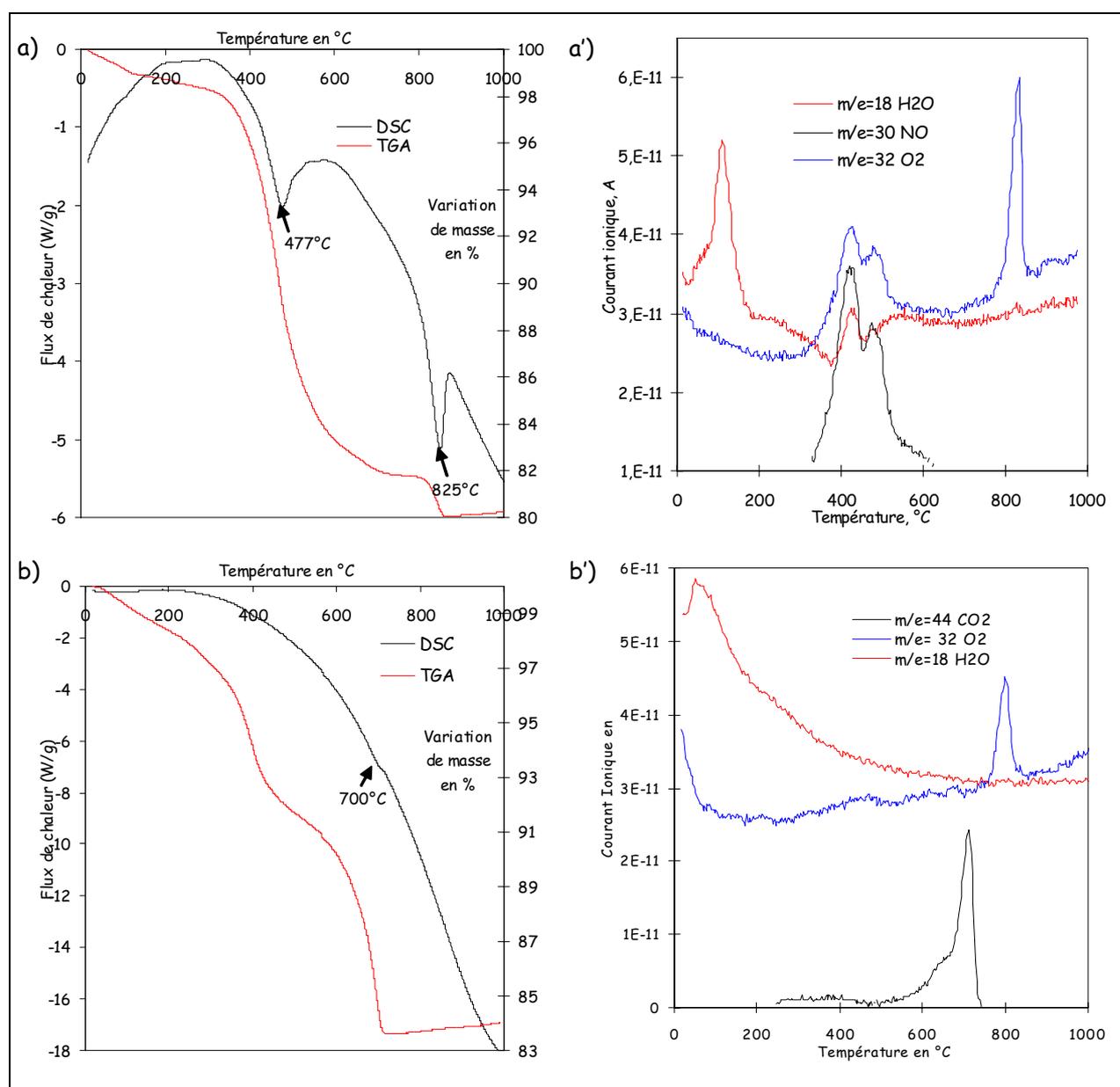


Fig.III.5. Analyse thermogravimétrique sous flux d'azote des précurseurs séchés à 350°C préparé par la méthode conventionnelle à partir de sels de nitrates (a) et d'acétates (b), couplé à l'analyse des effluents gazeux par spectrométrie de masse pour les solides préparés à partir de sels de nitrates (a') et d'acétates (b').

Dans le cas des précurseurs préparés par coprécipitation à partir de sels de nitrates (Fig.III.5.a), on observe deux signaux endothermiques à 477°C et 825°C. Par ailleurs, trois domaines de perte de masse sont observés, de la température ambiante à 400°C, de 400°C à 800°C puis au-delà de 800°C. L'analyse des effluents (Fig.III.5.a'), montre une perte d'eau en dessous de 200°C. Le signal à 477°C correspondant à une perte de NO et de O<sub>2</sub>, est associé à une décomposition des nitrates. Le signal correspondant à la masse m/e=44 n'a pas été enregistré, ce qui ne permet pas de conclure si cette décomposition produit ou non N<sub>2</sub>O. Par ailleurs, la présence de deux contributions sur le signal global enregistré à la valeur m/e=30 entre 300°C et 550°C suggère la présence de nitrates dans différents environnements chimiques et/ou la coexistence d'espèces nitrites. Enfin, le signal à 825°C, accompagné d'un dégagement de O<sub>2</sub> est expliqué par une décomposition de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO. Pour le solide préparé à partir de sels d'acétates (Fig.III.5.b), on n'observe pas de discontinuité dans l'évolution du flux de chaleur. Cependant, 2 domaines de perte de masse sont observés : de l'ambiante à 400°C, et de 400°C à 700°C. L'analyse par spectrométrie de masse (Fig.III.5.b') montre une perte d'eau aux basses températures, puis un dégagement de CO<sub>2</sub> vers 700°C et une perte de O<sub>2</sub> vers 800°C. Ces résultats ont été reliés à une analyse thermogravimétrique effectuée sous flux d'air. Par contre, l'analyse simultanée par spectrométrie de masse n'a pas été réalisée. Les thermogrammes sont reportés sur la figure III.6.

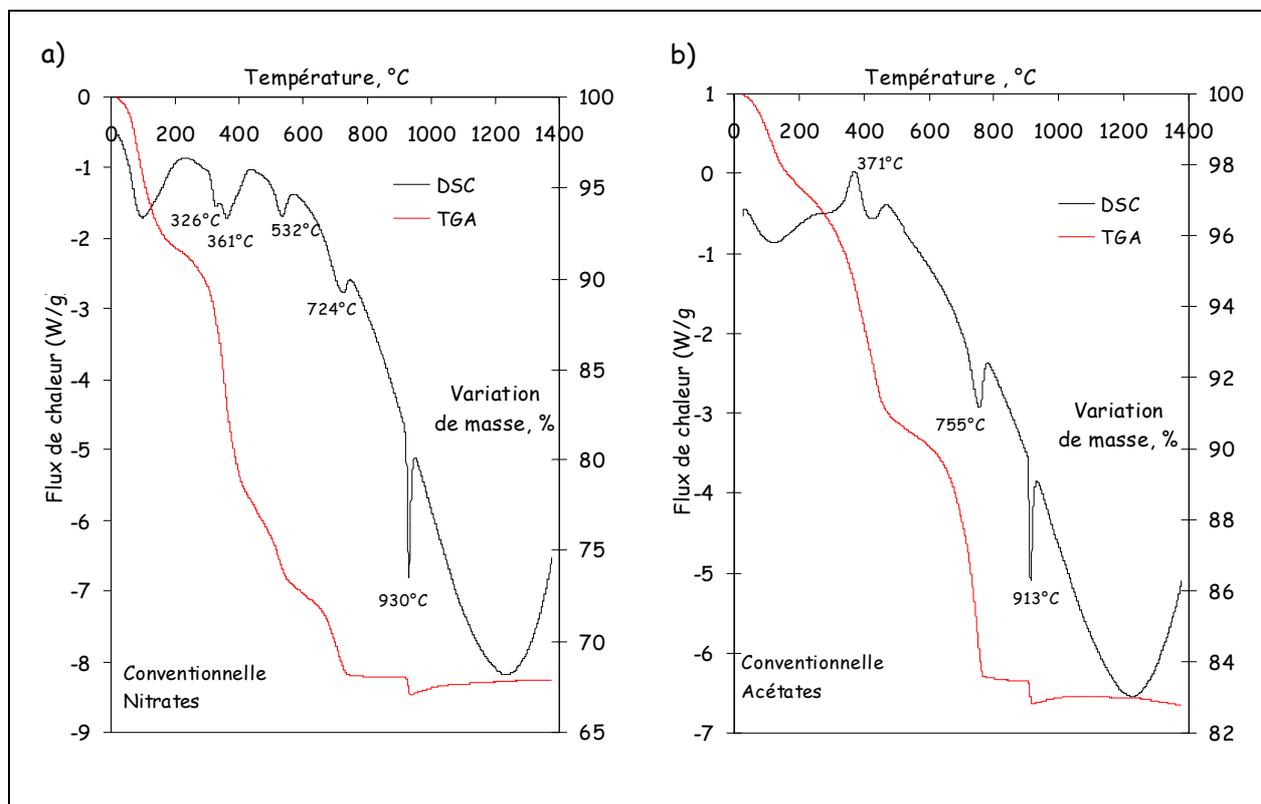


Fig.III.6. Analyse thermogravimétrique sous air des précurseurs séchés à 350°C préparés par la méthode conventionnelle à partir de sels de nitrates (a) et d'acétates (b).

Sous flux d'air (Fig.III.6.), quel que soit le précurseur on observe des signaux mieux résolus, beaucoup plus accentués sous flux d'air. Le signal endothermique observé en dessous de 200°C sur chaque thermogramme, coïncide avec une perte de masse correspondant à une perte d'eau par déshydratation. Le thermogramme (courbe DSC) du précurseur préparé par la méthode conventionnelle à partir de sels de nitrates (Fig.III.6.a.) est caractérisé par 4 signaux endothermiques supplémentaires à 361°C (avec un épaulement à 326°C), à 532°C, 724°C et 930°C. On observe corrélativement 4 domaines de perte de masse (courbe TGA) associés à chacun de ces signaux. L'apparition de signaux endothermiques à 361°C et 532°C, correspondant à des pertes de masse importantes, ne peut pas être formellement expliquée. Notons simplement que, dans ce domaine de température, les analyses thermogravimétriques et calorimétriques réalisées précédemment sous azote ont mis en évidence la décomposition de nitrates et/ou nitrites avec formation de NO et/ou N<sub>2</sub>O. La présence de deux signaux à 532°C et 361°C avec un épaulement vers 326°C lors du traitement sous O<sub>2</sub>, semble cohérent avec l'étude réalisée sous azote. Il est vraisemblable que ces deux signaux correspondent à la décomposition de nitrates et nitrites pour former Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette conclusion est en accord avec les observations faites par diffraction de rayons X (Fig.III.2), montrant la transformation d'oxynitrate de lanthane LaO(NO<sub>3</sub>) en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au-delà de 300°C. Le signal observé à 724°C semble correspondre à la formation de la pérovskite à partir de ces oxydes simples. Enfin, le dernier signal à 930°C est attribué à la transformation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO. Cette attribution est confirmée par les analyses DRX et thermogravimétrique réalisée sous atmosphère inerte, qui détecte la présence d'oxygène au cours de cette transformation.

Sur le thermogramme du précurseur préparé par la méthode conventionnelle à partir de sels d'acétates (Fig.III.6.b.), on observe un signal endothermique lié au départ d'eau au-dessous de 200°C, un signal exothermique à 371°C et deux signaux endothermiques à 755°C et 913°C, auxquels correspondent trois domaines de perte de masse. Le signal observé à 371°C n'était pas observé au cours de l'analyse sous azote. Il est vraisemblablement dû à l'oxydation des acétates en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, en présence d'oxygène. De cette façon on obtiendrait les oxydes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réagissant vers 755°C pour former la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. Puis, comme dans le cas des nitrates, on observe la transformation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO à 913°C.

La même étude sous flux d'air a été effectuée sur les précurseurs préparés par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates ou d'acétates. Les thermogrammes sont reportés sur la Figure III.7.

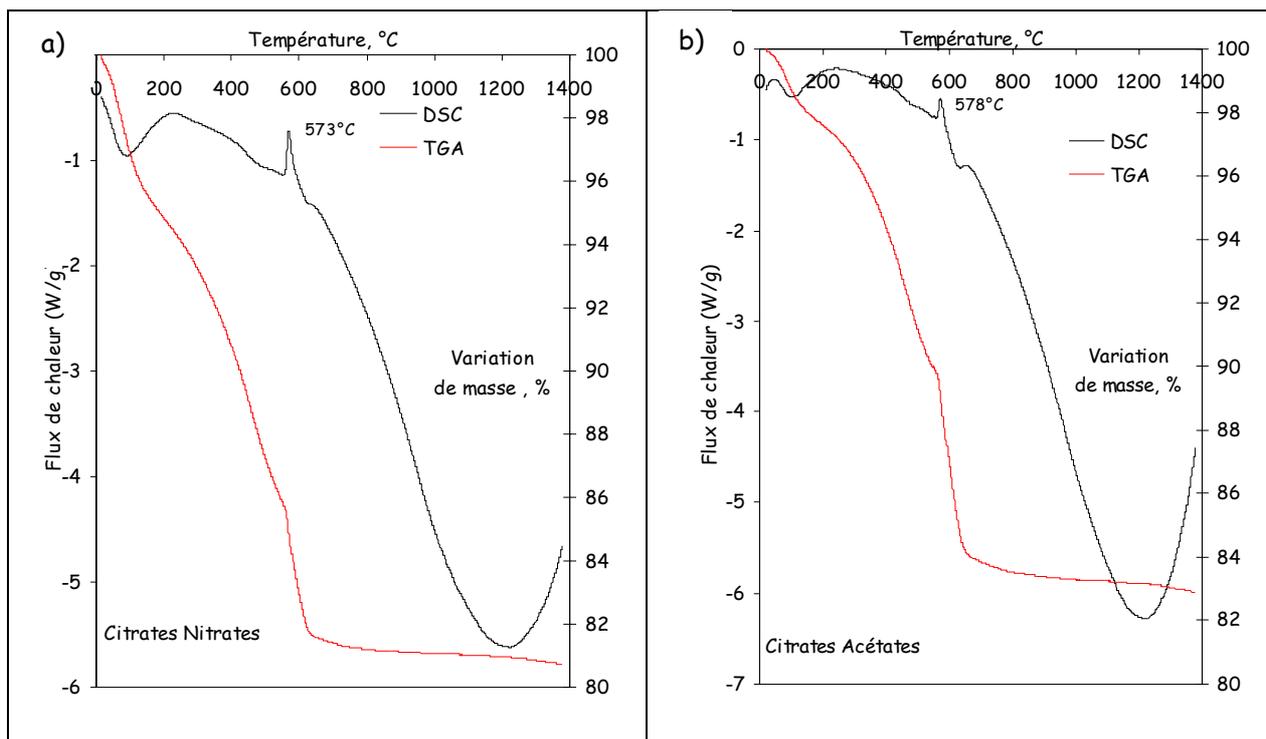
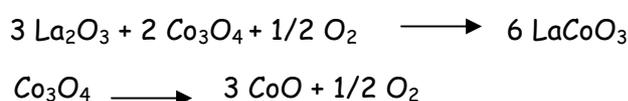


Fig.III.7. Analyse thermogravimétrique des précurseurs séchés à 350°C préparé par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates (a) et d'acétates (b).

Sur les thermogrammes des solides préparés par la méthode sol gel aux citrates, on observe un pic exothermique à 573°C avec les nitrates (Fig.III.7.a.), et à 578°C avec les acétates (Fig.III.7.b.). A partir de 600°C, on constate que la masse n'évolue plus. Les phénomènes observés, quelle que soit la nature du sel précurseur, pour des températures quasiment équivalentes, semblent correspondre par comparaison avec les résultats obtenus par DRX, à la formation de la pérovskite  $LaCoO_3$ .

Les analyses thermogravimétriques et par diffraction de rayons X aboutissent à des résultats concordants. Les solides se différencient selon le précurseur employé et surtout, selon la méthode de préparation. Sur les précurseurs préparés par la méthode conventionnelle, l'obtention de la pérovskite passe par différents états correspondant à l'intervention de réactions de déshydratation et de décomposition des nitrates ou des acétates, conduisant à l'obtention de  $La_2O_3$  et  $Co_3O_4$ . A haute température et pour des durées de traitement conséquentes, on favorise la formation de la pérovskite cubique. Nous pouvons suggérer différentes réactions à l'état solide permettant d'expliquer la formation de la pérovskite :





Les propriétés physico-chimiques de la pérovskite (composition, surface spécifique) vont dépendre des vitesses relatives de ces différentes réactions. Ainsi, sur les précurseurs préparés par la méthode conventionnelle, on constate la formation de CoO produit par la transformation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à haute température, alors qu'elle n'est pas observée sur les solides préparés par la méthode aux citrates. Sur ces derniers, seul un pic exothermique correspondant à la formation de la pérovskite est observé. La décomposition de l'acide citrique, des nitrates ou des acétates ayant vraisemblablement opérée au cours du séchage à 350°C. La vitesse de formation de la pérovskite va dépendre de l'étendue de l'interface entre les oxydes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et, par conséquent, de la taille des grains de ces oxydes monométalliques. Plus celle-ci est petite, plus la surface de contact sera grande. La présence de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est uniquement mise en évidence par DRX, sur les solides préparés par coprécipitation, ce qui suggère un mauvais contrôle de la taille des grains ou une distribution inhomogène. Selon la nature du sel précurseur, on observe des disparités. L'emploi de sels d'acétates semble plus propice à l'obtention d'une meilleure distribution et de grains de petite taille, comparé aux sels de nitrates. En présence d'acide citrique, on obtient vraisemblablement, après décomposition du complexe formé avec les cations de métaux de transition, la formation de LaCoO<sub>3</sub> à plus faible température, 500°C contre 700°C, température à laquelle s'amorce la formation de LaCoO<sub>3</sub> à partir des précurseurs obtenus par coprécipitation.

A partir de ces résultats, les précurseurs préparés par la méthode conventionnelle ont été calcinés sous air en isotherme pendant 8 heures à 700°C, ceux préparés par la méthode sol gel ont été calcinés à 600°C.

### III.1.2 Caractérisations physico-chimiques des pérovskites $LaCoO_3$ obtenues après calcination en mode isotherme.

#### a) Caractérisations structurales

##### •Pérovskites préparées par coprécipitation des sels

Les diffractogrammes, enregistrés à température ambiante, des échantillons calcinés à 700°C, préparés par coprécipitation des sels sont représentés sur les figures III.8 et III.9 suivantes.

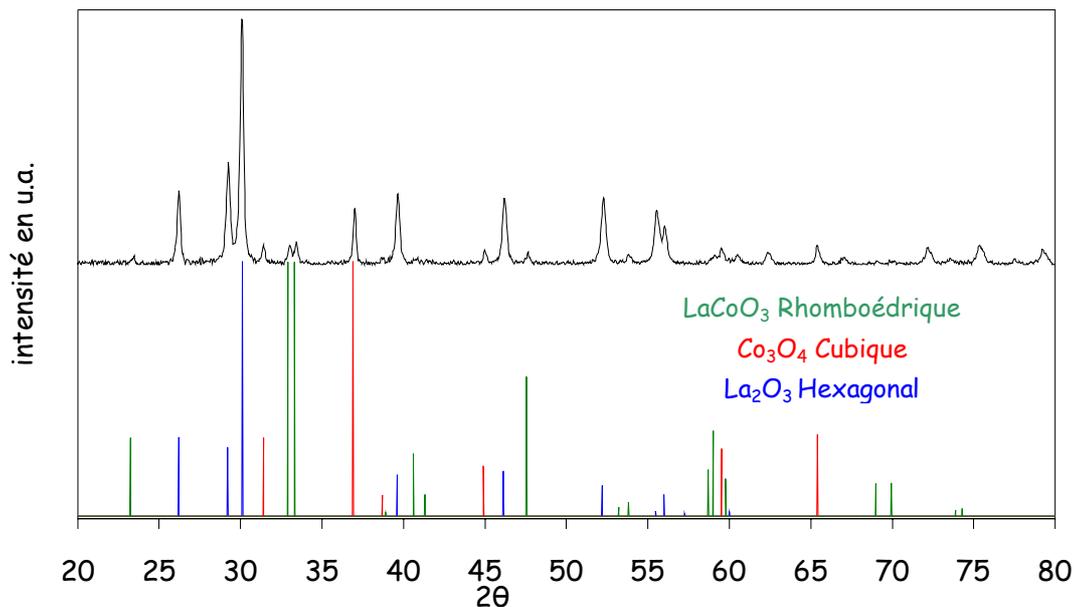


Fig.III.8. Analyse par diffraction de rayons X des solides calcinés à 700°C préparés par la méthode conventionnelle à partir de sels de nitrates

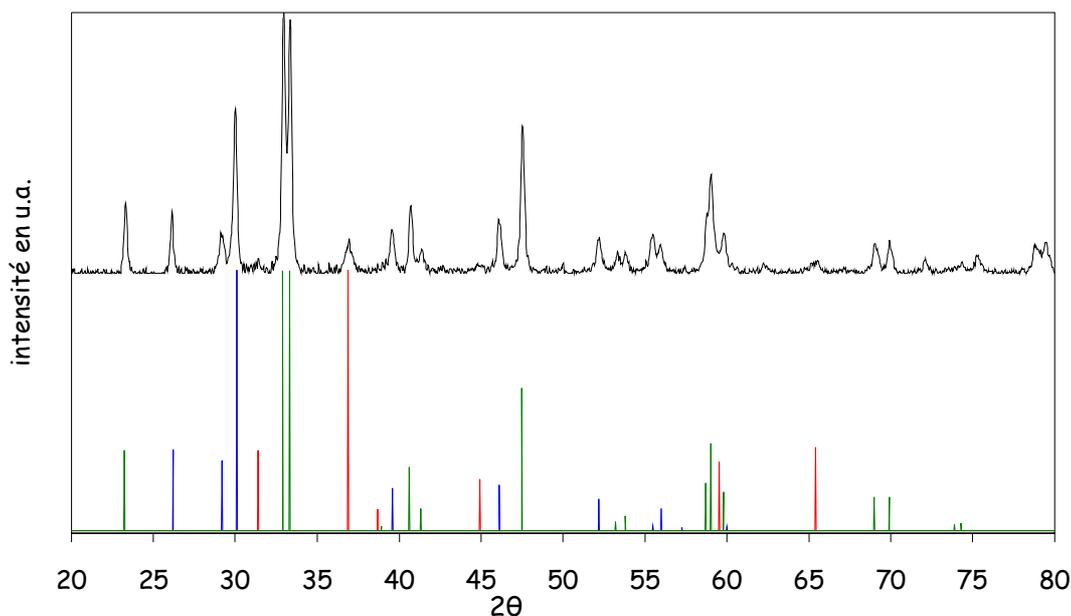


Fig.III.9. Analyse par diffraction de rayons X des solides calcinés à 700°C préparés par la méthode conventionnelle à partir de sels d'acétates

Sur le diffractogramme du solide préparé à partir de sels de nitrates (Fig.III.8.), l'affinement des raies montre la présence majoritaire des oxydes simples  $La_2O_3$  et  $Co_3O_4$ . Deux raies supplémentaires très peu intenses aux valeurs  $2\theta$  égales à  $32,8^\circ$ ,  $33,3^\circ$  caractérisent la présence de la phase pérovskite  $LaCoO_3$  rhomboédrique.

Le diffractogramme du solide préparé par la méthode conventionnelle à partir de sels d'acétates (Fig.III.9.) est caractérisé par les raies de la pérovskite  $LaCoO_3$  rhomboédrique et des raies moins intenses caractérisant la présence des phases  $La_2O_3$  et  $Co_3O_4$ . Ces résultats montrent que la méthode par coprécipitation des sels ne permet pas l'obtention de la structure pérovskite seule après calcination à  $700^\circ C$ . Les oxydes simples,  $La_2O_3$  et  $Co_3O_4$  coexistent également, cependant, leur stabilisation est plus importante lors de l'emploi de précurseurs à base de nitrates.

***-Pérovskites préparées par la méthode sol gel aux citrates***

Les analyses DRX des solides préparés par la méthode sol gel aux citrates calcinés à  $600^\circ C$  sont représentées sur les figures III.10 et III.11 suivantes.

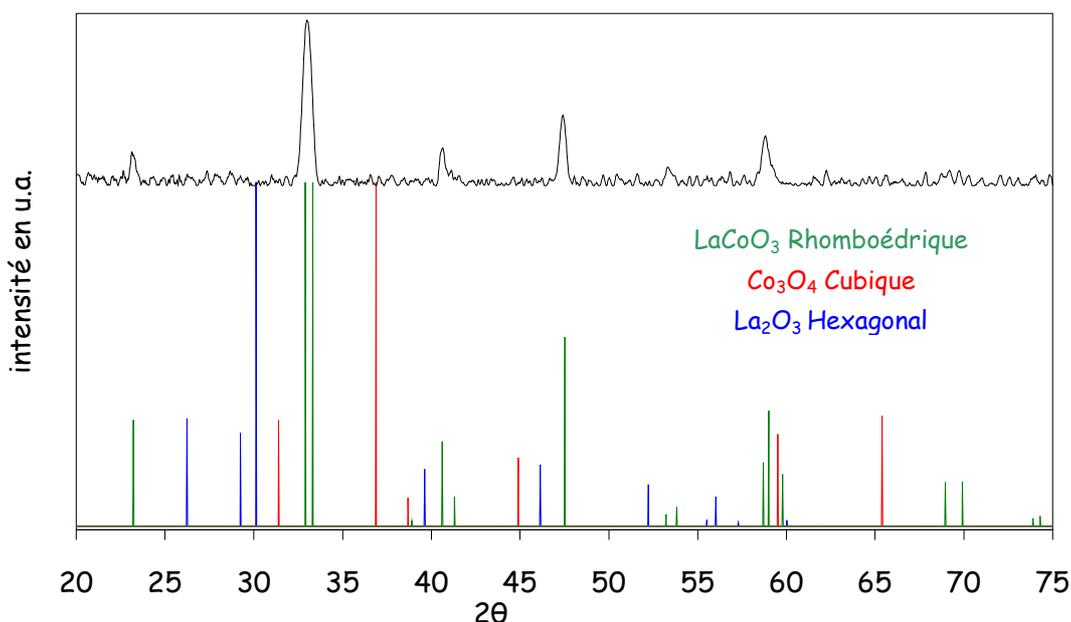


Fig.III.10. Analyse par diffraction de rayons X des solides calcinés à  $600^\circ C$  préparés par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates

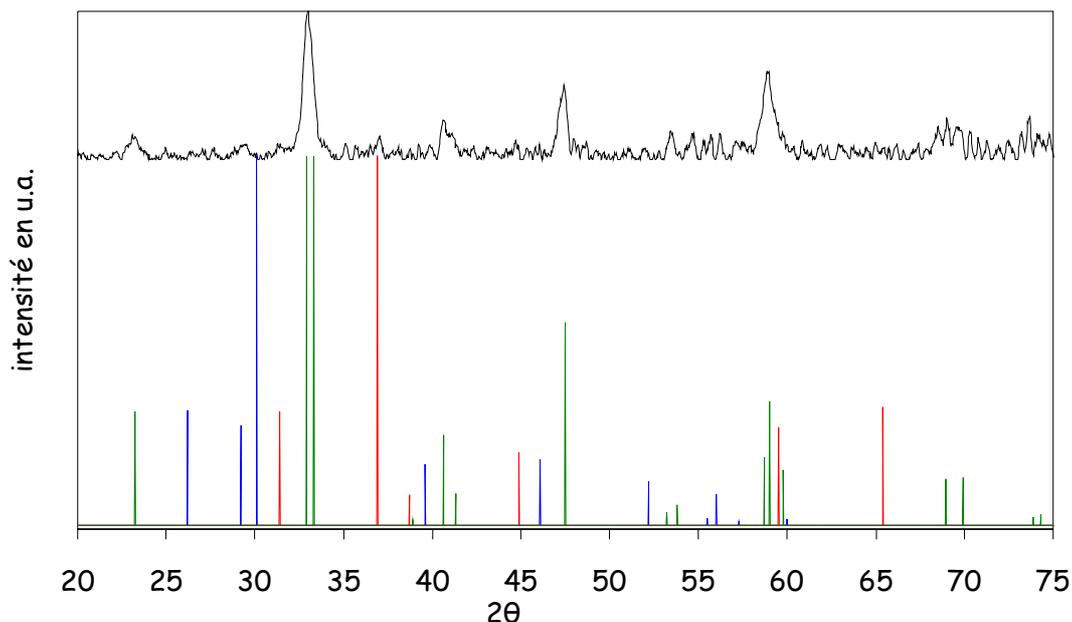


Fig.III.11. Analyse par diffraction de rayons X des solides calcinés à 600°C préparés par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels d'acétates

Quelle que soit la nature du sel précurseur nitrates ou acétates (Fig.III.10 et III.11), on observe sur chacun des diffractogrammes les raies aux valeurs d'angle  $2\theta = 23,2^\circ, 32,8^\circ, 33,3^\circ, 40,6^\circ, 41,3^\circ, 47,5^\circ, 58,7^\circ, 59, 59,8^\circ, 68,9^\circ$  et  $69,9^\circ$ , caractéristiques de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  rhomboédrique. Cependant, deux raies supplémentaires sont observées sur le solide préparé à partir de sels d'acétates (Fig.III.11) à  $2\theta = 31,4^\circ$  et  $37^\circ$ , caractérisant la présence d'une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En revanche, sur le solide préparé avec les nitrates, l'absence d'oxydes de lanthane ou de cobalt met en évidence l'obtention d'une structure pérovskite pure.

Ces résultats montrent que la structure pérovskite est obtenue dès 600°C, par la méthode sol gel aux citrates, donc à plus basse température que pour les solides préparés par coprécipitation, où la pérovskite est obtenue à 700°C avec le sel d'acétates, mais elle coexiste avec les phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Par contre avec les sels de nitrates, la pérovskite est présente sous forme de trace après calcination à 700°C.

Des analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées sur  $\text{LaCoO}_3$  préparé par la méthode aux citrates à partir de précurseurs nitrates après calcination à 600°C, 700°C et 800°C. Les diffractogrammes sont reportés sur la figure III.12.

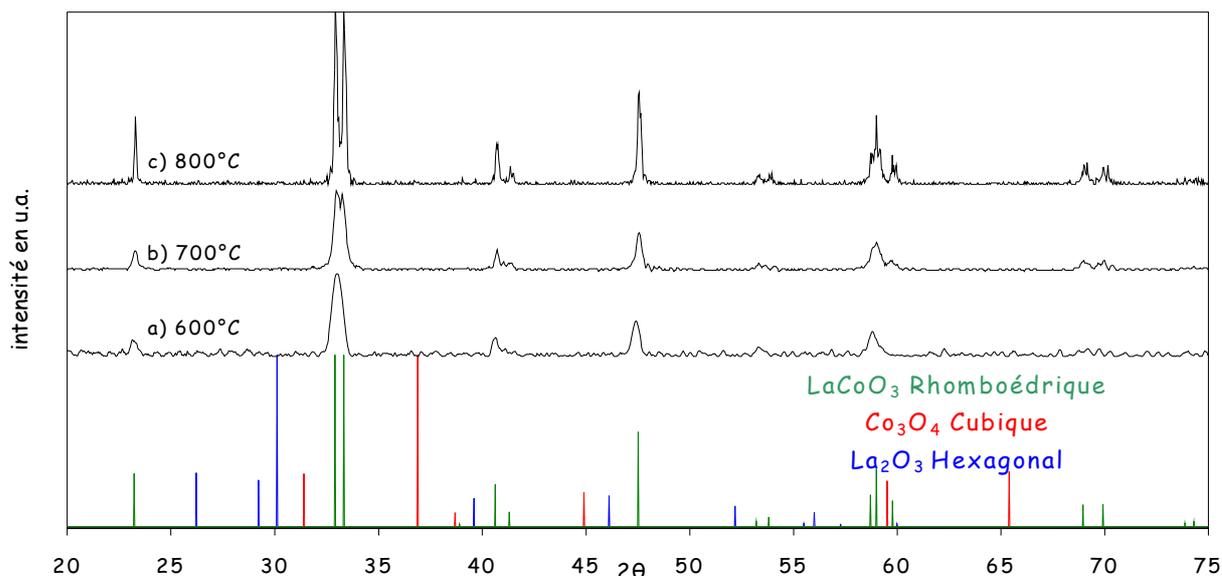


Fig.III.12 : Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  calciné à  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  préparés par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates.

Lorsque la température de calcination augmente, on observe une augmentation de l'intensité et une diminution de la largeur à mi-hauteur des raies. Un dédoublement est également observé sur la raie principale centrée à  $2\theta = 33^\circ$ , soulignant une cristallisation de la pérovskite sous l'effet de la température. Ces mêmes échantillons ont été analysés par spectrométrie Raman dans un domaine spectral compris entre  $300$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus sont reportés sur la figure III.13.

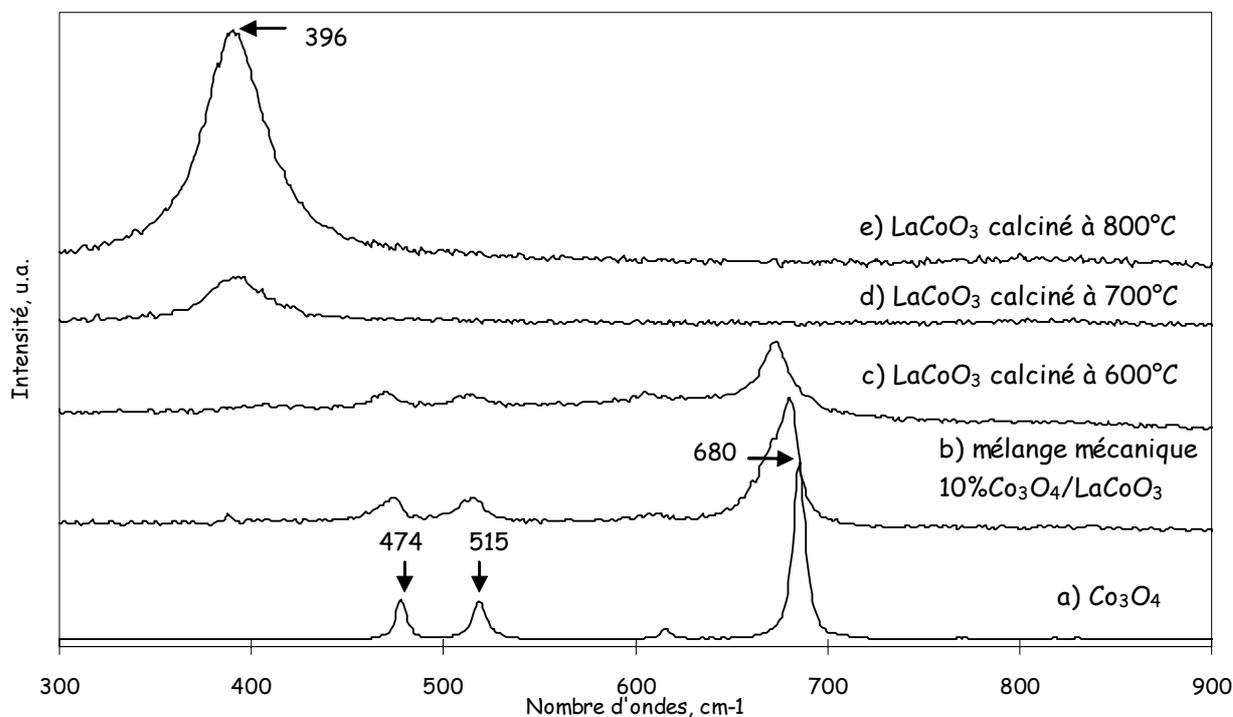


Fig.III.13 : Spectres Raman de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (a),  $10\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{LaCoO}_3$  (b),  $\text{LaCoO}_3$  calciné à  $600^\circ\text{C}$  (c),  $700^\circ\text{C}$  (d) et  $800^\circ\text{C}$  (e) préparés par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates et  $\text{La}_2\text{O}_3$  (f).

Les spectres Raman des pérovskites LaCoO<sub>3</sub> ont été comparés à ceux des oxydes simples Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et d'un mélange mécanique constitué de 10% de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans LaCoO<sub>3</sub>. Le spectre Raman de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig.III.13.a) montre trois raies de vibration à 474 cm<sup>-1</sup>, 515 cm<sup>-1</sup> et 680 cm<sup>-1</sup>. Lorsqu'un mélange mécanique de 10% de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans LaCoO<sub>3</sub> est effectué (Fig.III.13.b), seules les raies caractéristiques de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont observées, ce qui montre que l'analyse est sélective, celle-ci étant beaucoup plus sensible à la présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le spectre de LaCoO<sub>3</sub> calciné à 600°C (Fig.III.13.c) présente les mêmes raies de vibration que celles correspondant à Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tandis que les spectres des pérovskites calcinées à 700°C et 800°C (Fig.III.13.d et III.13.e) présentent une raie de vibration à 396 cm<sup>-1</sup>. Dans la littérature [6], certains auteurs attribuent la raie observée à 400 cm<sup>-1</sup> à un mode de vibration de la pérovskite ainsi qu'une raie supplémentaire vers 150 cm<sup>-1</sup>, non observée dans notre cas, car en dehors de notre domaine d'étude.

Au regard des résultats parus dans la littérature, les observations spectrales ne permettent pas formellement d'attribuer la bande observée vers 400 cm<sup>-1</sup> à un mode de vibration de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. Néanmoins, l'information intéressante apportée par la spectroscopie Raman est l'absence de phases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur les pérovskites calcinées à 700°C et 800°C, contrairement à LaCoO<sub>3</sub> calciné à 600°C.

### ***b) Caractérisations texturales***

Les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote à -196°C et les structures cristallographiques obtenues sur tous les solides préparés sont reportées dans le tableau III.1 suivant.

Méthode de préparation	Coprécipitation des sels		Sol-gel			
	nitrates	acétates	citrates			
			acétates	nitrates		
Température de calcination	700°C		600°C	600°C	700°C	800°C
Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g	7	12	9	21	12	5
Diffraction de rayons X	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	traces de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	LaCoO <sub>3</sub> Rhomboédrique		
	traces de LaCoO <sub>3</sub>	LaCoO <sub>3</sub> Rhomboédrique				
Tailles des particules (nm)				33	57	155
Tailles des cristallites (nm) 2θ = 40,6° (020)				7,9	22	44,6

Tab.III.1. Caractérisations physico-chimiques des pérovskites LaCoO<sub>3</sub> préparées par différentes méthodes de préparations

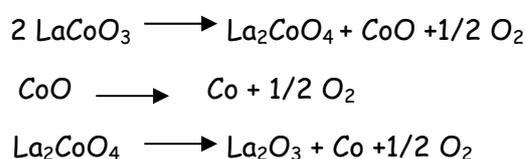
Pour les solides préparés par coprécipitation des sels, une plus grande surface spécifique est obtenue à partir de sels d'acétates comparée aux nitrates. La nature du sel précurseur influe sur les propriétés structurales et texturales des solides, puisque les sels d'acétates permettent d'obtenir la structure pérovskite à plus basse température avec une plus grande surface spécifique, comparé aux nitrates. Cependant, la tendance inverse est observée sur les solides préparés par la méthode sol gel aux citrates. Les aires obtenues avec les sels d'acétates sont alors deux fois plus faibles que celles obtenues avec les nitrates. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence de carbone résiduel provenant des acétates.

En résumé, les méthodes sol gel permettent d'obtenir la structure pérovskite LaCoO<sub>3</sub> rhomboédrique plus pure pour une température de calcination plus basse. Cependant, les surfaces spécifiques les plus développées sont obtenues sur les solides préparés par la méthode aux citrates à partir de sels de nitrates. Cette dernière a donc été choisie pour la synthèse des pérovskites dans la suite de l'étude. Les tailles de particules et de cristallites ont été évaluées uniquement sur les pérovskites préparées par cette méthode. On observe une augmentation de

leur taille avec la température, en accord avec une meilleure cristallisation du solide à plus haute température.

### **III.1.2. Etude de la stabilité de LaCoO<sub>3</sub> en milieu réducteur.**

La stabilité des propriétés structurales des pérovskites a fait l'objet de nombreuses études résumées dans deux articles de revue [1] [7]. Selon la pression partielle en O<sub>2</sub>, l'analyse thermogravimétrique montre que LaCoO<sub>3</sub> peut se décomposer en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co, avec formation intermédiaire de La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> et CoO, selon les séquences suivantes :



Ces étapes interviennent à 1000°C en absence de réducteur [7]. En présence d'hydrogène, la littérature rend compte également d'une réduction du cobalt à l'état métallique en deux étapes successives :  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ , en supposant la réaction bilan suivante :



Nous avons donc étudié l'évolution des propriétés structurales de LaCoO<sub>3</sub> au cours d'un traitement thermique sous hydrogène, ainsi qu'après différents traitements oxydo-réducteurs. La première étude a été effectuée par réduction en programmation de température sous hydrogène.

#### **a) Analyse par réduction en programmation de température sous hydrogène**

Les analyses TPR de LaCoO<sub>3</sub> après calcination à 600°C, 700°C et 800°C ont été effectuées au cours d'une montée de température jusqu'à 1000°C, sous un mélange constitué de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon. Les échantillons ont été dégazés sous hélium à 200°C, préalablement à l'étude. Les courbes TPR obtenues sont représentées sur la figure III.14.

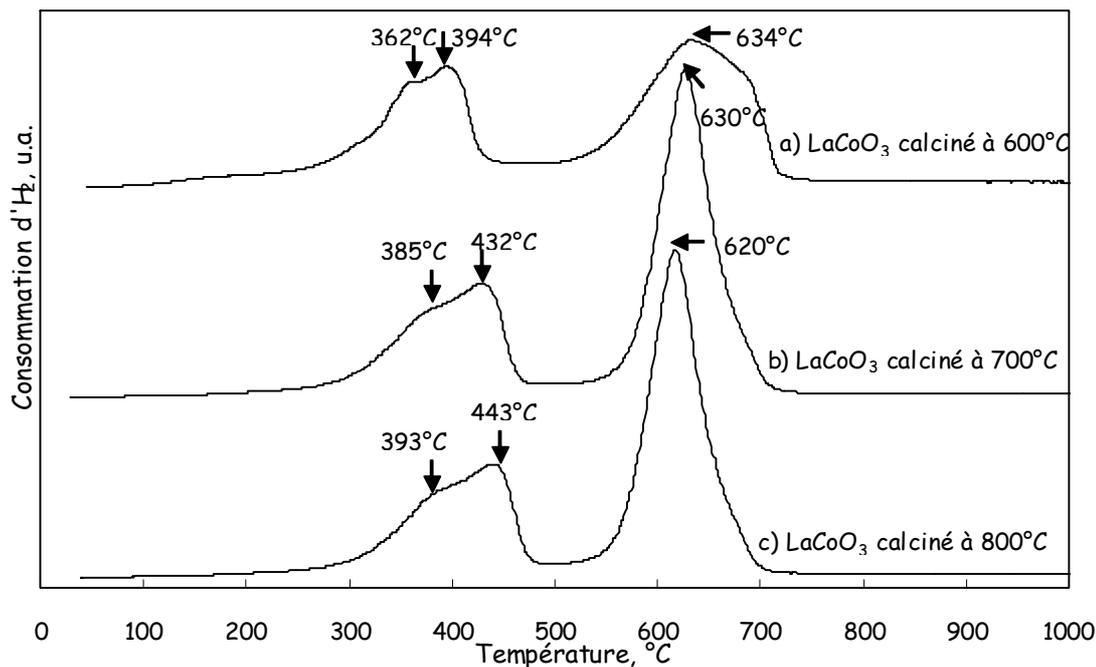


Fig.III.14. Courbes TPR des pérovskites LaCoO<sub>3</sub> calcinées sous air à 600°C (a), 700°C (b) et 800°C (c) préparées par la méthode sol gel aux citrates

Les thermogrammes obtenus sont composés de deux domaines de réduction, à basse température entre 250°C et 450°C, puis au-delà de 500°C, quelle que soit la température de calcination de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. L'allure du pic de réduction basse température est dissymétrique. Il présente un maximum et un épaulement qui se décalent vers les plus hautes températures, lorsque la température de calcination augmente, tandis que la tendance inverse est observée sur le second pic de réduction. Les quantités d'hydrogène consommé ont été calculées par intégration des pics. Les résultats sont reportés dans le tableau III.2.

LaCoO <sub>3</sub>	1er pic de réduction			2nd pic de réduction		2 pics de réduction
	T (°C)		H/Co	T (°C)	H/Co	H/Co
	Maximum	Epaulement				
Calciné à 600°C	394°C	362°C	0,98	634°C	1,46	2,44
Calciné à 700°C	432°C	385°C	1	630°C	1,85	2,85
Calciné à 800°C	443°C	393°C	0,98	620°C	2,04	3,02

Tab.III.2. Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que les rapports atomiques H/Co correspondant au nombre d'atomes d'hydrogène consommés pour chacun des pics de réduction en fonction du nombre d'atomes de cobalt au cours des analyses TPR des pérovskites LaCoO<sub>3</sub> calcinées à différentes températures.

La réduction incomplète de Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup> conduit à une valeur théorique pour le rapport atomique H/Co de 1, celle de Co<sup>2+</sup> en Co<sup>0</sup> à une valeur de 2. Par conséquent, la réduction complète de LaCoO<sub>3</sub> en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et cobalt métallique devrait conduire à une valeur globale H/Co de 3.

Pour le pic basse température, le rapport H/Co calculé sur les trois échantillons est égal à 1 ou très proche (0,98) en bon accord avec une réduction de Co<sup>3+</sup> dans LaCoO<sub>3</sub> en Co<sup>2+</sup>. L'intégration du second pic conduit à une valeur supérieure. Cependant, lorsque LaCoO<sub>3</sub> est calciné à 600°C et 700°C, cette valeur est inférieure à la valeur théorique de 2, si on considère une réduction complète du cobalt II en cobalt métallique. Par contre, sur l'échantillon calciné à 800°C, la valeur obtenue correspond à la valeur théorique de 2. Ainsi, la réduction de Co<sup>2+</sup> en Co<sup>0</sup> n'est que partielle sur LaCoO<sub>3</sub> calciné à 600°C et 700°C, tandis qu'elle est totale sur LaCoO<sub>3</sub> calciné à 800°C.

En résumé, lorsque la température de calcination de LaCoO<sub>3</sub> augmente, on observe un décalage de la réduction de Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup> vers les plus hautes températures, tandis que la réduction de Co<sup>2+</sup> en Co<sup>0</sup> se décale vers les plus basses températures. A noter que la réduction complète du cobalt en cobalt métallique n'est observée que sur l'échantillon calciné à 800°C. Les épaulements observés sur les pics de réduction basse température sont discutés dans la littérature et ne sont pas à l'heure actuelle clairement expliqués. Simonot [8] attribue ce phénomène à la réduction du cobalt présent dans l'oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, et non à celle de la pérovskite. Ces auteurs expliquent son absence d'identification par DRX par sa présence sous forme de traces. Ce résultat diffère, d'une part, de nos observations effectuées par spectroscopie Raman qui indique l'absence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur LaCoO<sub>3</sub> calciné à 700°C et 800°C. D'autre part, lorsque la pérovskite est calcinée à plus haute température, la quantité de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> devrait diminuer et entraîner une diminution de la contribution de l'épaule sur le pic de réduction basse température, ce qui n'est pas observé sur les courbes TPR. Ainsi, une autre interprétation que celle avancée par Simonot et Guo peut être avancée. A ce stade, plusieurs hypothèses pourraient être proposées. La présence de deux pics à basse température pourrait être due à la présence du cobalt +III dans deux environnements électroniques différents. Au-delà de 362°C, une partie de Co<sup>3+</sup> est réduite en Co<sup>2+</sup>. Ces deux états d'oxydation coexistent alors dans la structure de la pérovskite, créant un environnement électronique différent du cobalt, à l'origine du second maximum observé à plus haute température. On pourrait également stabiliser le cobalt dans la pérovskite à un degré d'oxydation anormalement instable, expliquant ainsi la présence de plusieurs composantes sur le signal global.

Ces résultats montrent qu'à partir de  $300^\circ C$ , la pérovskite  $LaCoO_3$  est partiellement réduite. Au-delà de  $500^\circ C$ ,  $Co^{2+}$  se réduit en  $Co^0$  entraînant vraisemblablement une destruction de la pérovskite pour former  $La_2O_3$  et  $Co^0$ . C'est ce que nous avons voulu vérifier en étudiant l'évolution de la structure au cours d'une montée de température sous hydrogène par diffraction de rayons X.

**b) Analyse par diffraction de rayons X au cours d'une montée de température sous  $H_2$  pur.**

Les diffractogrammes de  $LaCoO_3$  enregistrés au cours d'une montée de température sous flux d'hydrogène pur de la température ambiante à  $800^\circ C$  sont reportés sur la figure III.15.

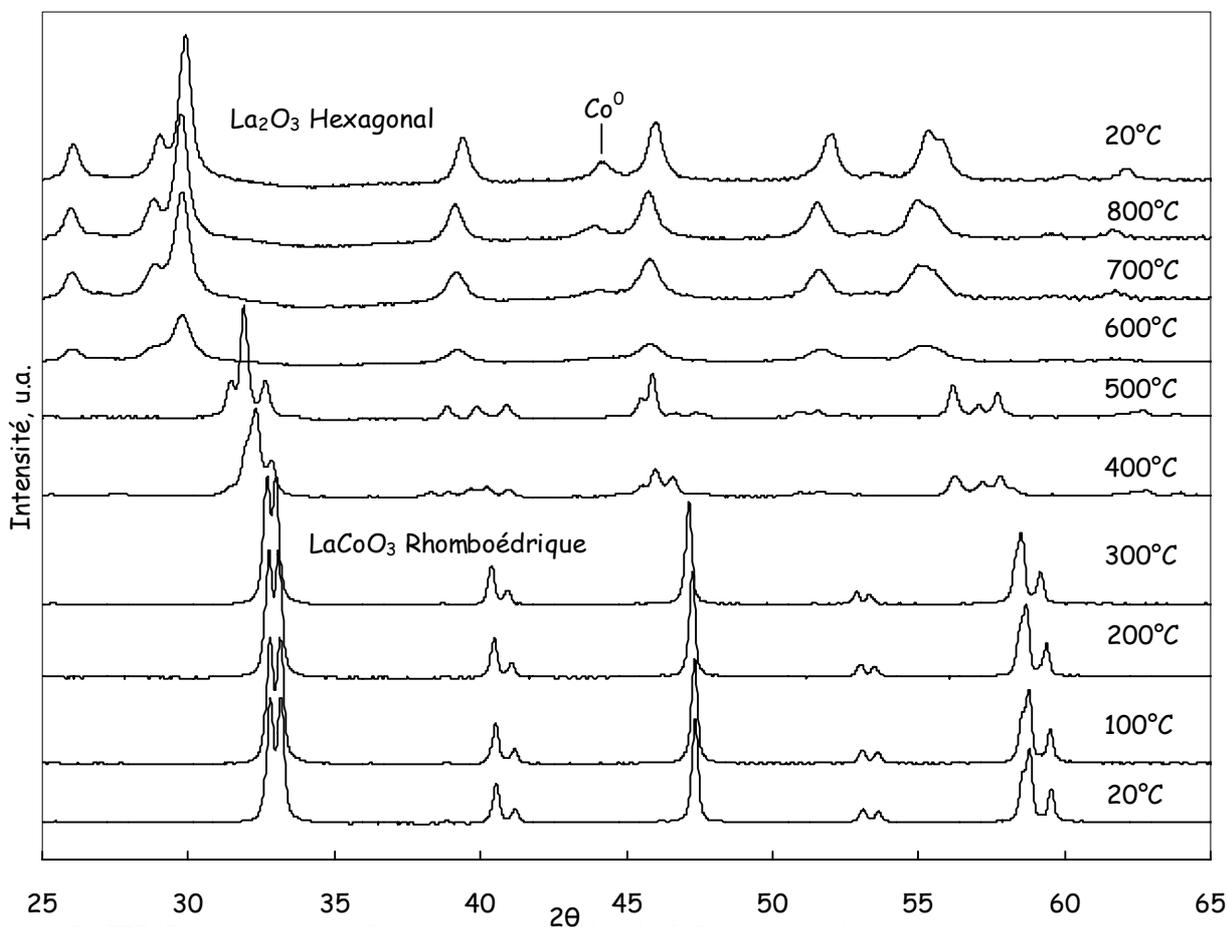


Fig.III.15. Analyse par diffraction de rayons X de  $LaCoO_3$  au cours d'une montée de température sous  $H_2$  de la température ambiante à  $800^\circ C$ .

Les résultats montrent que la structure rhomboédrique de la pérovskite caractérisée par les raies aux valeurs d'angle  $2\theta = 32,8^\circ, 33,3^\circ, 40,6^\circ, 41,3^\circ, 47,5^\circ, 53,2^\circ, 53,8^\circ, 59^\circ$  et  $59,8^\circ$  est conservée jusqu'à  $300^\circ C$ . Sur les diffractogrammes enregistrés à  $400^\circ C$  et  $500^\circ C$ , on observe un déplacement et une déformation des raies vers des valeurs  $2\theta$  plus faibles. L'examen de la

figure III.16 où sont reportés les diffractogrammes enregistrés à 400°C et 500°C suggère la présence de  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . Les mêmes diffractogrammes ont été observés par Lindstedt [9].

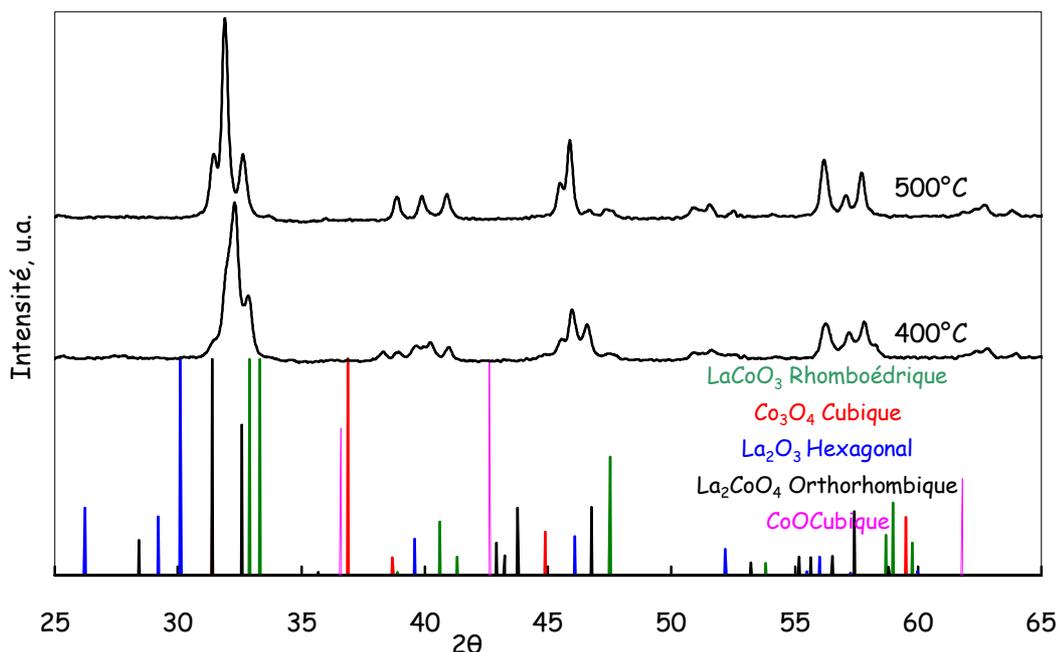


Fig.III.16. Diffractogrammes de  $\text{LaCoO}_3$  obtenus à 400°C et 500°C au cours d'une montée de température sous  $\text{H}_2$ .

D'autres processus pourraient également se superposer, liés au glissement des raies de diffraction vers des valeurs  $2\theta$  plus faibles témoignant d'une déformation de la maille rhomboédrique, ou la formation de sous-oxydes  $\text{LaCo}_x\text{O}_{3-y}$ . A 600°C, on observe la disparition de ces raies et l'apparition de nouveaux signaux à  $2\theta = 26,2^\circ, 29,2^\circ, 30^\circ, 39,6^\circ, 46,2^\circ, 52,3^\circ$ , et  $55,5^\circ$  caractéristiques de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  hexagonale. Aucun signal relatif à la formation d'un composé à base de cobalt n'est détecté. Cependant, une raie supplémentaire à  $2\theta=44^\circ$  apparaît à 700°C, elle devient plus intense quand la température augmente et caractérise la présence de cobalt métallique. Ces résultats montrent que la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  est réductible au-delà de 300°C. Sous flux d'hydrogène, elle est détruite, au-delà de 600°C, pour former l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  et du cobalt métallique. A plus haute température, on active les réactions de frittage des particules de cobalt métallique. Dans notre étude, les performances catalytiques sont évaluées sur  $\text{LaCoO}_3$  après un prétraitement d'activation sous  $\text{H}_2$  à 500°C. Bien qu'à cette température l'analyse DRX semble montrer une conservation partielle de la structure pérovskite, un prétraitement sous  $\text{H}_2$  prolongé pendant une nuit à 500°C, pourrait entraîner sa dégradation totale. C'est ce que nous avons voulu vérifier avec les analyses DRX suivantes après traitement dans ces conditions.

L'analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$ , après traitement réducteur sous  $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  suivi d'une isotherme pendant une nuit, représentée sur la figure III.17, montre uniquement les raies caractéristiques de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  hexagonale, celles relatives à la phase rhomboédrique de  $\text{LaCoO}_3$  ne sont pas détectées. Les raies caractéristiques d'oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  ou de cobalt métallique ne sont pas observées. Ce résultat peut être expliqué par une bonne dispersion du cobalt au sein de l'oxyde de lanthane.

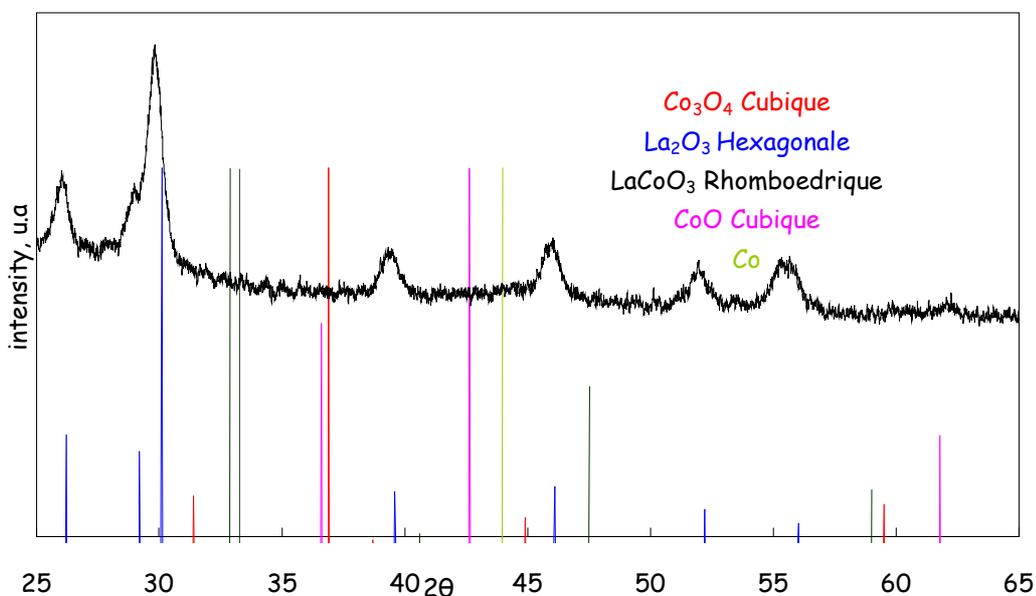


Fig.III.17. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  après traitement sous  $\text{H}_2$  pur au cours d'une montée de température de  $3^\circ\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  suivie d'une isotherme d'une nuit.

### III.1.3. Etude de l'évolution des propriétés structurales de la pérovskite $\text{LaCoO}_3$ au cours de cycles oxydo-réducteurs

#### a) Evolution des propriétés superficielles

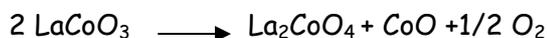
Une étude de l'évolution de la composition de surface a été effectuée par XPS au cours de différents cycles oxydo-réducteurs. Les analyses ont été effectuées dans des conditions moins sévères que précédemment, la température étant limitée à  $450^\circ\text{C}$  pour des raisons techniques, et la concentration en hydrogène et en oxygène plus faible (10% dilué dans l'azote). Les compositions de surface, obtenues par intégration des photopics  $\text{La}3\text{d}$  et  $\text{Co}2\text{p}$  de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , après expositions successives sous différentes atmosphères réductrices (10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) et oxydantes (10%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) à  $450^\circ\text{C}$  sont reportées dans le tableau III.3. Les énergies de liaison des niveaux d'énergie considérés pour Co et La sont également indiqués.

	Composition de surface		Energies de liaison en eV	
		C	La3d	Co 2p
Dépôt sur verre poli	LaCo <sub>0,74</sub> O <sub>3,16</sub>	/	834	780,5
1 <sup>er</sup> traitement sous 10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (DT 3L/h) palier de 2h à 450°C	LaCo <sub>0,54</sub> O <sub>2,46</sub>	0,53	834	779,5
1 <sup>er</sup> traitement sous 10%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (DT 3L/h) palier de 2h à 450°C	LaCo <sub>0,51</sub> O <sub>2,99</sub>	0,34	834	780,3
2 <sup>nd</sup> traitement sous 10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (DT 3L/h) palier de 2h à 450°C	LaCo <sub>0,53</sub> O <sub>2,92</sub>	0,17	834	779,7
2 <sup>nd</sup> traitement sous 10%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (DT 3L/h) palier de 2h à 450°C	LaCo <sub>0,44</sub> O <sub>3</sub>	0,15	834	780,1

Tab.III.3. Evolution de la composition de surface et des énergies de liaison de La3d et Co2p de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>, analysés par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X au cours de différents cycles oxydo-réducteurs.

La valeur de la composition de surface de l'échantillon frais (Co/La=0,74) montre un enrichissement superficiel en lanthane également observé par Kiennemann [10] et Tabata [11]. Après différents traitements réducteurs et oxydants, l'examen des valeurs des énergies de liaison du lanthane sont stables, et correspondent aux valeurs couramment associées à La<sup>3+</sup>. En revanche, on observe des variations sur le niveau Co2p, les valeurs diminuant après chaque traitement sous H<sub>2</sub>. Ces variations indiquent une réduction du cobalt au sein de la pérovskite, après exposition sous H<sub>2</sub>. L'énergie de liaison du cobalt métallique est de 778 ± 0,2 eV. Celle mesurée après traitement réducteur est de 779,6 ± 0,1 eV, et montre que le cobalt n'est pas stabilisé sous sa forme métallique mais à un degré d'oxydation intermédiaire +II. Les observations faites au cours de cette étude ne montrent qu'une réduction partielle du cobalt dans LaCoO<sub>3</sub>. Les conditions de traitement de l'échantillon tels que, la température, limitée à

450°C, ainsi que la concentration en hydrogène de 10%, n'ont pas permis d'obtenir du cobalt à l'état métallique. D'après la littérature, la réduction partielle de Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup> dans la pérovskite conduit à l'obtention de La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> et CoO selon la réaction suivante :



Après chaque exposition sous oxygène, le cobalt retrouve une énergie de liaison caractéristique d'espèces Co +III. Ces résultats ne nous apportent pas d'informations supplémentaires sur une reconstruction de la structure pérovskite en surface, ou au contraire vers la formation de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Au regard de la littérature [12], la première hypothèse semble la plus plausible, cependant, on constate une diminution continue de l'énergie du niveau Co2p de 780,5 eV à 780,1 eV après chaque étape de réoxydation. On observe également une légère augmentation de l'énergie de liaison du cobalt de 779,5 eV à 779,7 eV après la seconde réduction sous H<sub>2</sub>. Bien que ces variations soient faibles, elles pourraient témoigner d'une évolution lente mais irréversible de LaCoO<sub>3</sub> conduisant à une ségrégation des oxydes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'analyse de la composition de surface semble en accord avec cette hypothèse. Les variations occasionnées sur la stœchiométrie de surface en oxygène après un cycle H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> s'atténue au cours du second cycle, montrant une réduction et une réoxydation plus limitées de LaCoO<sub>3</sub> en La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> et CoO.

### ***b) Evolution des propriétés massiques***

L'analyse de la perte de masse par thermogravimétrie a été étudiée au cours de deux cycles oxydo-réducteurs. Un cycle est composé d'une montée de température de 3°C/min jusqu'à 500°C sous 10% de H<sub>2</sub> dans l'hélium suivie d'une isotherme d'une nuit, et d'un retour à température ambiante sous hélium. Une seconde montée de température est ensuite effectuée sous oxygène pur à 500°C, avec une vitesse de chauffe de 3°C/mn suivie d'un palier de 2h. Les résultats sont représentés sur la figure III.18. Notons que le protocole suivi lors de cette étude, diffère de celui appliqué pour l'étude XPS. Les conditions expérimentales choisies dans cette étude sont semblables à celles qui seront appliquées lors du traitement d'activation des catalyseurs avant réaction, le temps d'exposition sous hydrogène étant plus long (une nuit à 500°C contre 2h à 500°C sous oxygène).

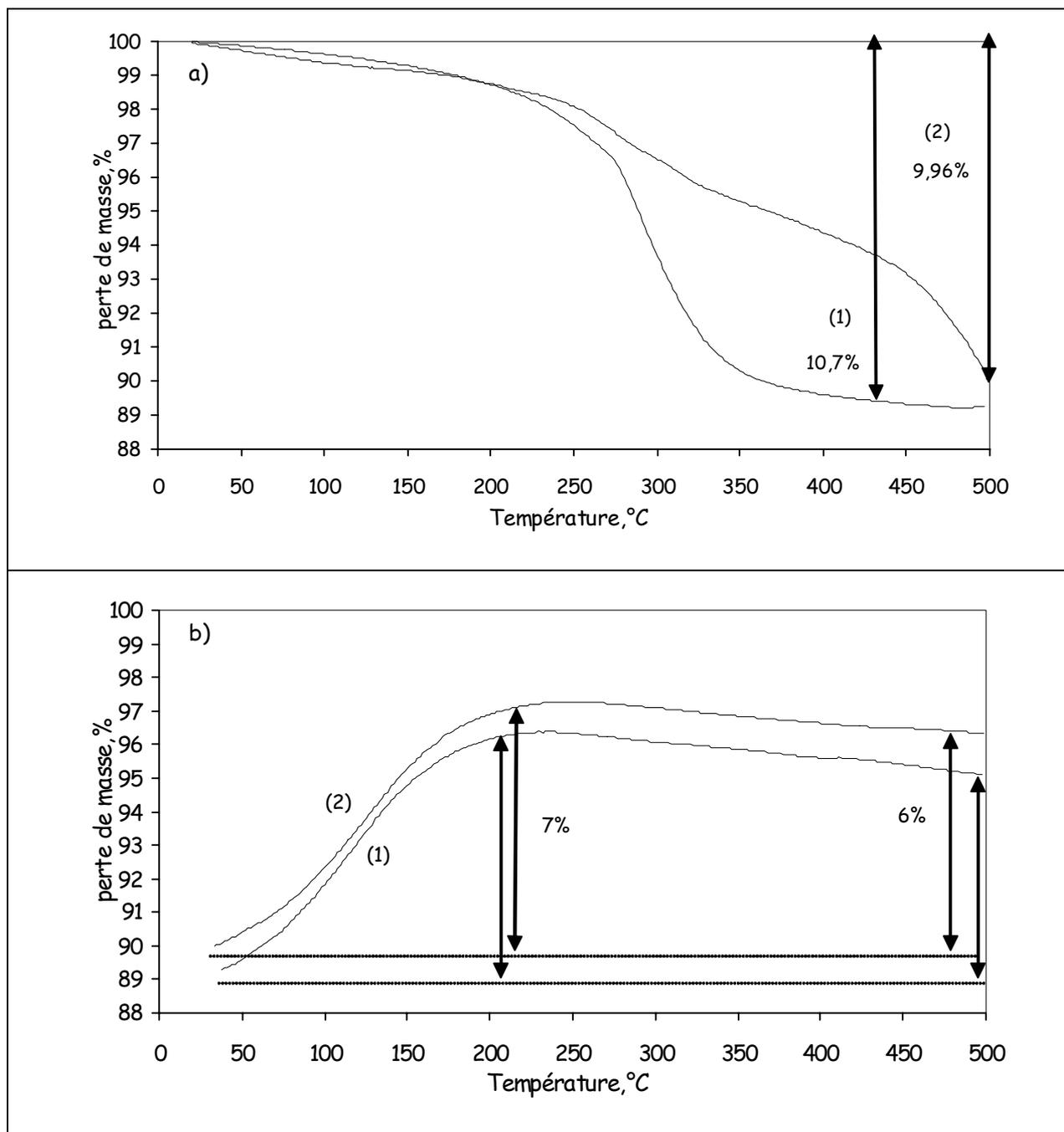
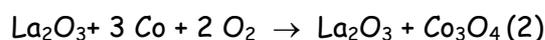


Fig.III.18: Evolution de la perte de masse de  $LaCoO_3$  analysée par thermogravimétrie au cours des différents cycles oxydo-réducteurs en fonction de la température sous  $10\%H_2/He$  (a), et sous oxygène pur (b). Premier cycle (1), second cycle (2).

Le profil ATG obtenu au cours du premier traitement réducteur (Fig.III.18.a (1)), montre une perte de masse de 10,7% opérant majoritairement entre  $200^\circ C$  et  $350^\circ C$ . Au cours de la seconde réduction (Fig.III.18.a (2)), le profil est différent et la perte de masse opère de  $200^\circ C$  à  $500^\circ C$  et est légèrement inférieure à celle observée au cours de la première réduction (9,96% contre 10,7%). En considérant que la masse perdue est associée à une perte d'oxygène sous forme d' $H_2O$ . La quantité d'oxygène consommé au cours de ce traitement par  $LaCoO_3$

conduit à la stœchiométrie finale suivante : LaCoO<sub>1,4</sub> soit La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co, en accord avec l'étude réalisée par diffraction de rayons X. Ce résultat souligne la réduction complète du cobalt pour former les phases La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sup>0</sup>.

La réoxydation sous oxygène pur, (Fig.III.18.b) montre deux profils quasiment identiques et une reprise en masse similaire, passant par un maximum de 7% vers 220°C, pour ensuite diminuer et atteindre 6% à 500°C. La réoxydation de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sup>0</sup> par O<sub>2</sub> peut aboutir à la reconstruction de la pérovskite ou à la ségrégation des oxydes de lanthane et de cobalt selon les réactions suivantes :



L'obtention de la phase pérovskite nécessite moins d'oxygène que l'obtention de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La reconstruction de la pérovskite correspondrait à une reprise en masse de 10,7%, et l'obtention de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 14,3% de reprise en masse théorique. Celle observée au cours de l'analyse n'est que de 6%, ce qui montre que la réoxydation n'est que partielle. Par ailleurs, il est difficile de savoir si cette réoxydation concerne l'obtention de LaCoO<sub>3</sub> en partie ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou les deux.

Ces résultats montrent que la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> constitue un précurseur pour obtenir, après réduction sous H<sub>2</sub> à 500°C, des particules de cobalt métalliques bien dispersées sur un oxyde La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'après nos observations, cette transformation semble irréversible après réoxydation à 500°C, puisque le second profil de réduction est différent du premier. Ces résultats diffèrent de ceux de Crespin et Hall [12] qui observent la reconstruction de la pérovskite par réoxydation à 400°C de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sup>0</sup> sous oxygène pur. Des analyses supplémentaires ont été effectués dans la suite de l'étude notamment par diffraction de rayons X in situ sous mélange réactionnel oxydant. Leurs résultats apporteront des éléments de discussion supplémentaires.

### III.1.3 Influence du dépôt d'une phase métallique (Palladium et Platine) sur LaCoO<sub>3</sub>

1% de Platine et de Palladium ont été déposés sur la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> par imprégnation en phase aqueuse, comme décrit dans le chapitre II. Après séchage à l'évaporateur rotatif, les solides ont été calcinés sous air à 400°C afin d'éliminer la présence de nitrates pour le palladium et de chlorures pour le platine, avant d'être caractérisés par diffraction de rayons X.

#### a) Analyse par diffraction de rayons X après imprégnation du métal noble sur LaCoO<sub>3</sub>

Les diffractogrammes obtenus sur 1%Pt/LaCoO<sub>3</sub> et 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> sont représentés sur les figures III.19 et 20.

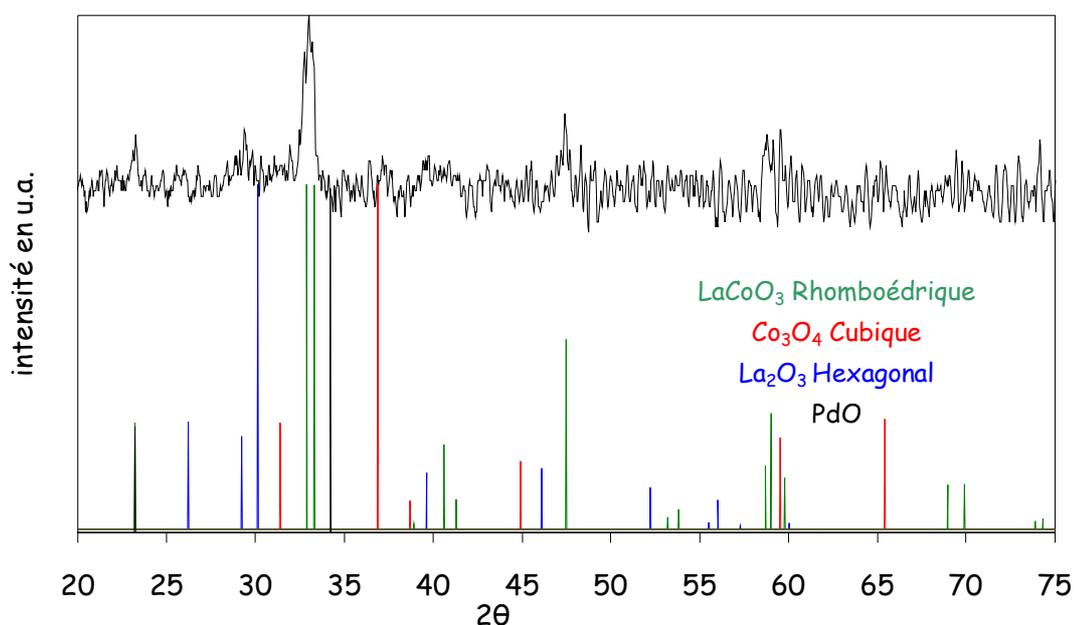


Fig.III.19. Analyse par diffraction de rayons X de 1% Pd/LaCoO<sub>3</sub> après calcination à 400°C sous air

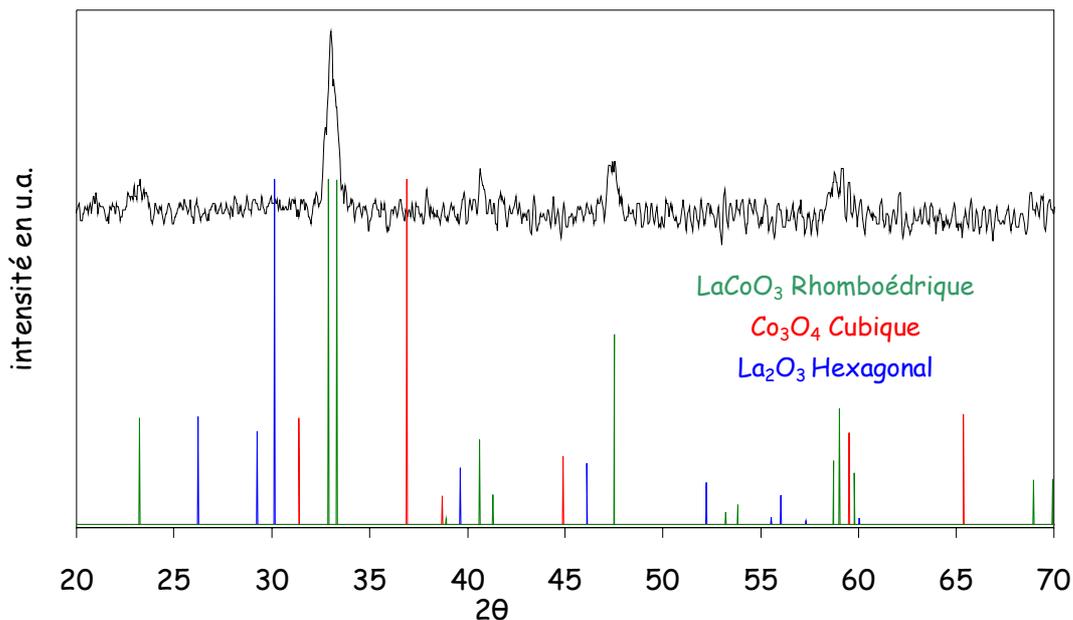


Fig.III.20. Analyse par diffraction de rayons X de 1% Pt/LaCoO<sub>3</sub> après calcination à 400°C sous air

Sur chacun des diffractogrammes, on observe les raies caractéristiques de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. La présence de phases d'oxydes de cobalt, de lanthane, de palladium ou de platine n'est pas observée.

Le pourcentage de dispersion de la phase métallique sur ces échantillons a été évalué par chimisorption d'hydrogène à 30°C pour les catalyseurs au platine et 100°C pour ceux au palladium, afin d'éviter la formation d'hydrures dans le cas du palladium [13]. Les catalyseurs ont été prétraités sous hydrogène à 500°C, pendant deux heures. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des catalyseurs commerciaux 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.4.

	Pourcentage de dispersion	Surface métallique	Taille des particules
1%Pd/LaCoO <sub>3</sub>	18%	82 m <sup>2</sup> /g de métal	6 nm
1%Pt/LaCoO <sub>3</sub>	6%	14 m <sup>2</sup> /g de métal	20 nm
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86%	384 m <sup>2</sup> /g de métal	1,3 nm
1%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75%	182 m <sup>2</sup> /g de métal	1,5 nm

Tab.III.4. Pourcentage de dispersion, surface métallique et taille des particules des catalyseurs 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub>, 1%Pt/LaCoO<sub>3</sub>, 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les pourcentages de dispersion mesurés sur 1% Pd/LaCoO<sub>3</sub> et 1% Pt/LaCoO<sub>3</sub> sont plus faibles que ceux observés avec l'alumine comme support. Ce résultat peut être expliqué par le fait que LaCoO<sub>3</sub> présente une surface spécifique 5 fois plus faible comparé à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20m<sup>2</sup>/g contre 100 m<sup>2</sup>/g). Par ailleurs, la réduction de la pérovskite au cours du traitement d'activation du catalyseur sous hydrogène peut occasionner un frittage important des particules métalliques de palladium et de platine, mais aussi du support. Cependant, dans ces conditions le palladium semble moins sensible au frittage que le platine, puisque les pourcentages de dispersion sur les catalyseurs au palladium sont plus élevés que ceux obtenus avec le platine.

**b) Influence de l'ajout de métaux nobles sur la réductibilité de LaCoO<sub>3</sub>**

L'influence du dépôt d'un métal noble est également susceptible de modifier les propriétés de réductibilité de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. Des analyses de réduction en programmation de température ont donc été effectuées sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> et 1%Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Les résultats sont représentés sur la figure III.21 et comparés à ceux précédemment obtenus sur la pérovskite seule LaCoO<sub>3</sub>, calcinée à 600°C.

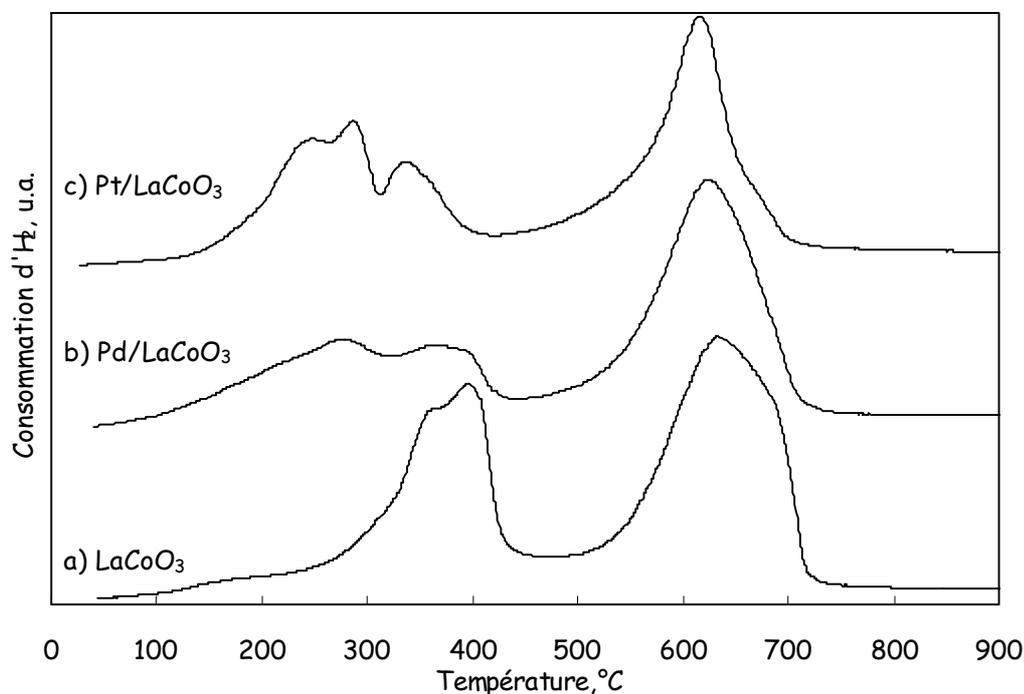


Fig.III. 21. Courbes TPR de LaCoO<sub>3</sub> (a), 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> (b) et 1%Pt/LaCoO<sub>3</sub> (c).

Les résultats de l'intégration des pics de réduction sont reportés dans le tableau III.5.

	1er pic de réduction			2nd pic de réduction		2 pics de réduction Rapport Atomique	
	T (°C)	Rapport Atomique		T (°C)	H/Co		
LaCoO <sub>3</sub>	394 Épaulement à 362°C	H/Co 0,98		634	H/Co 1,46	H/Co 2,44	
Pd/LaCoO <sub>3</sub> <i>Pd/Co=0,01</i>	275 Épaulement à 363°C	275°C	363°C	624	H/ Co 1,7	H/Pd+Co 2,76	
		0,71	0,35				
Pt/LaCoO <sub>3</sub> <i>Pt/Co=0,02</i>	286 Épaulement à 247°C et 337°C	H/Pd+Co total 1,06			616	H/ Co 1,37	H/Pt+Co 2,53
		247°C	286°C	337°C			
		0,56	0,32				
		H/Pt+Co total 1,16					

Tab.III.5. Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que les rapports atomiques H/(Co +Phase métallique) correspondant au nombre d'atomes d'hydrogène consommés pour chacun des pics de réduction en fonction du nombre d'atomes de cobalt et de métal noble au cours des analyses TPR de LaCoO<sub>3</sub>, 1%Pt/ LaCoO<sub>3</sub> et 1%Pd/ LaCoO<sub>3</sub>

Les signaux obtenus après ajout de métaux nobles sont plus complexes que ceux observés sur LaCoO<sub>3</sub>. Sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>, à T<500°C, trois domaines de consommation d'hydrogène apparaissent distinctement à 247°C, 286°C, 337°C. La présence de trois pics pourrait correspondre à la réduction des espèces PtO<sub>x</sub>, et LaCoO<sub>3</sub>. Le point intéressant par comparaison à LaCoO<sub>3</sub> est le glissement du domaine de réduction de LaCoO<sub>3</sub> vers les plus basses températures, ce qui suggère que le platine à l'état réduit catalyse la réduction de LaCoO<sub>3</sub> au moins en surface. Fierro et Lombardo [14,15] ont observé les mêmes phénomènes sur le profil de réduction de PtCo/ZSM5. Le pic de réduction basse température présente un maximum à 300°C avec un épaulement à 210°C. Les auteurs incluent la réduction du platine avec celle du cobalt dans l'épaulement à 210°C, et observent un effet catalytique du platine sur la réduction du cobalt. Sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Montes [16] observe un déplacement du maximum de réduction du platine de 250°C à 280°C, en fonction de la nature du précurseur utilisé pour disperser le platine. Les mêmes tendances sont observées sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. Dans la littérature, la réduction du palladium

sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opère vers 30°C-50°C [17,18] donc à plus basse température que le platine. Sur Pd/Co-HZSM5, Bustamante [19] et Lee [20] observent la réduction de Pd<sup>2+</sup> à 89°C, et un glissement de la réduction du cobalt à plus basse température en présence de palladium. Dans notre étude, sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, on constate que la consommation d'hydrogène s'amorce entre 100°C et 150°C. La quantité relative d'hydrogène proche de 1 est en accord avec la réduction de Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup>. Concernant le second pic de réduction, conduisant à l'obtention de cobalt métallique, on observe également un glissement des maxima apparents vers les basses températures. Cependant, le point le plus marquant est d'une part la divergence observée sur les rapports H/Co par rapport à la valeur théorique obtenue dans le cas d'une réduction totale (H/Co=2). Les valeurs inférieures soulignent une réduction incomplète de Co<sup>2+</sup> en Co métallique. D'autre part, la quantité d'hydrogène consommée dans le cas de Pd/LaCoO<sub>3</sub> est supérieure à celle enregistrée sur LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub>.

### **III.2 Influence de la composition de la pérovskite**

#### **III.2.1 Propriétés physico-chimiques de LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub>**

Le cation du site B de la pérovskite, comme nous l'avons vu précédemment, est jugé responsable de l'activité catalytique. Nous avons donc, par la suite, étudié l'influence de la substitution du cobalt par le manganèse, le nickel et le fer sur les propriétés physico-chimiques et de réductibilité des pérovskites, mais aussi catalytiques comme nous le verrons dans le chapitre V.

##### **a) Caractérisations structurales et texturales des pérovskites LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub>.**

Les solides ont d'abord été préparés par la méthode sol-gel aux citrates à partir de sels de nitrates puis calcinés à 600°C, cette méthode ayant permis d'obtenir la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> la plus pure développant la plus grande surface spécifique. Pour le manganèse et le nickel, la calcination à 600°C du solide préparé par la méthode sol gel aux citrates n'aboutit pas à l'obtention de la structure pérovskite, comme le montrent les diffractogrammes représentés sur la figure III.22 suivante. Dans le cas de LaMnO<sub>3</sub>, les raies assez larges caractérisent une structure amorphe du solide obtenu. Dans le cas de LaNiO<sub>3</sub>, les raies observés semblent correspondre à la présence de LaNiO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mais sous forme particulièrement amorphe.

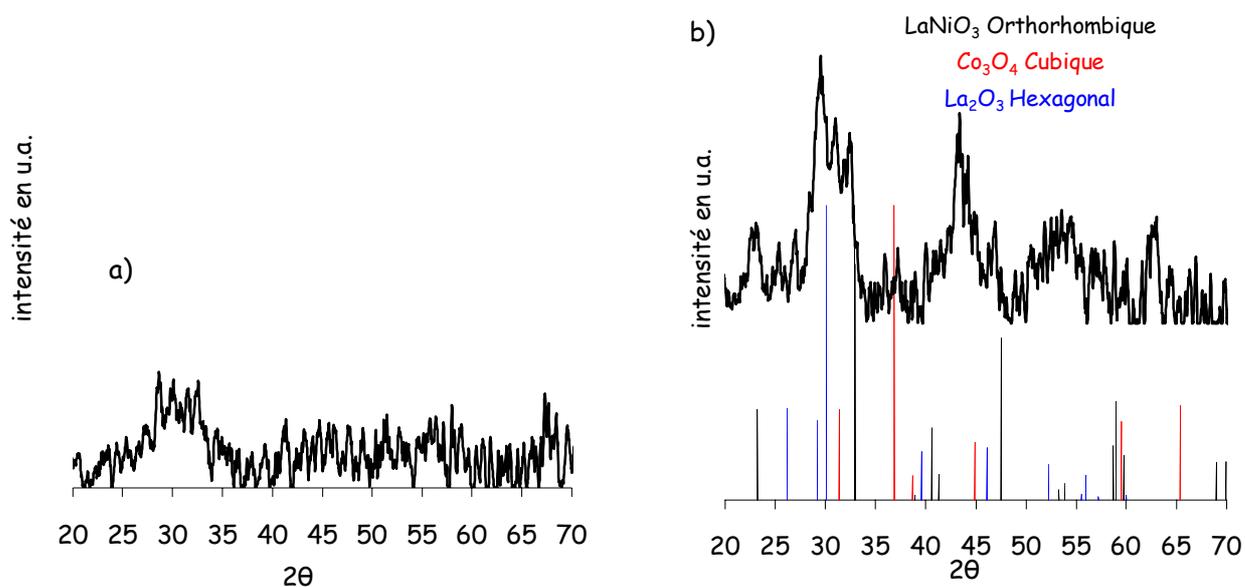


Fig.III.22. Analyse par diffraction de rayons X des précurseurs de  $LaMnO_3$  (a) et  $LaNiO_3$  (b) calcinés à  $600^\circ C$  préparés par la méthode sol gel aux citrates à partir de sels de nitrates.

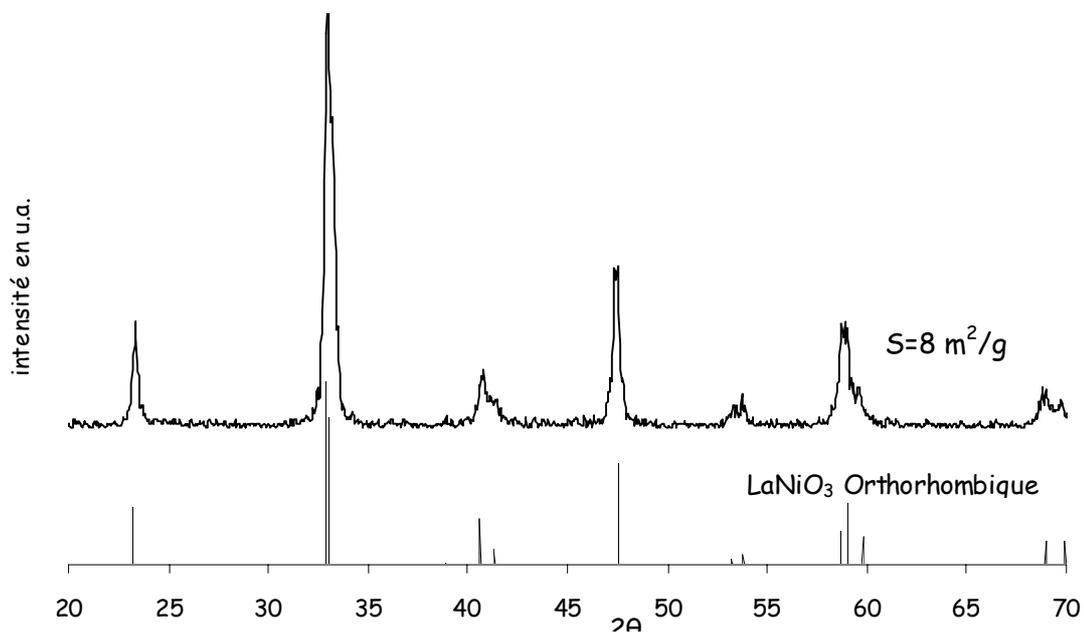


Fig.III.23. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur de  $LaNiO_3$  calcinés à  $700^\circ C$  préparés par la méthode sol gel aux citrates.

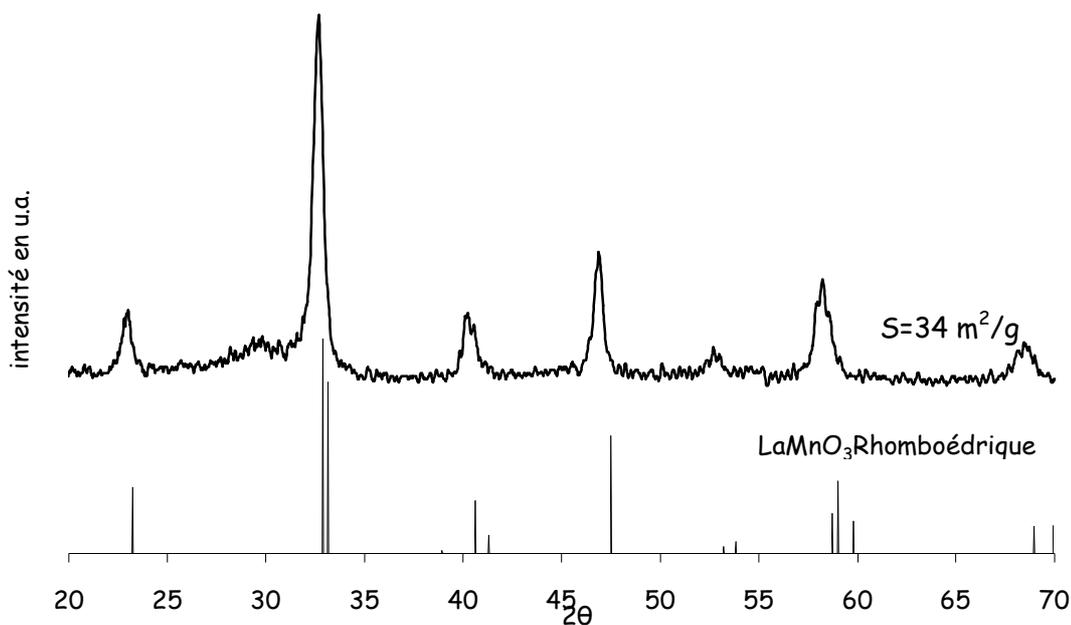


Fig.III.24. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur de  $LaMnO_3$  calciné à  $600^\circ C$  préparés par la méthode Péchini.

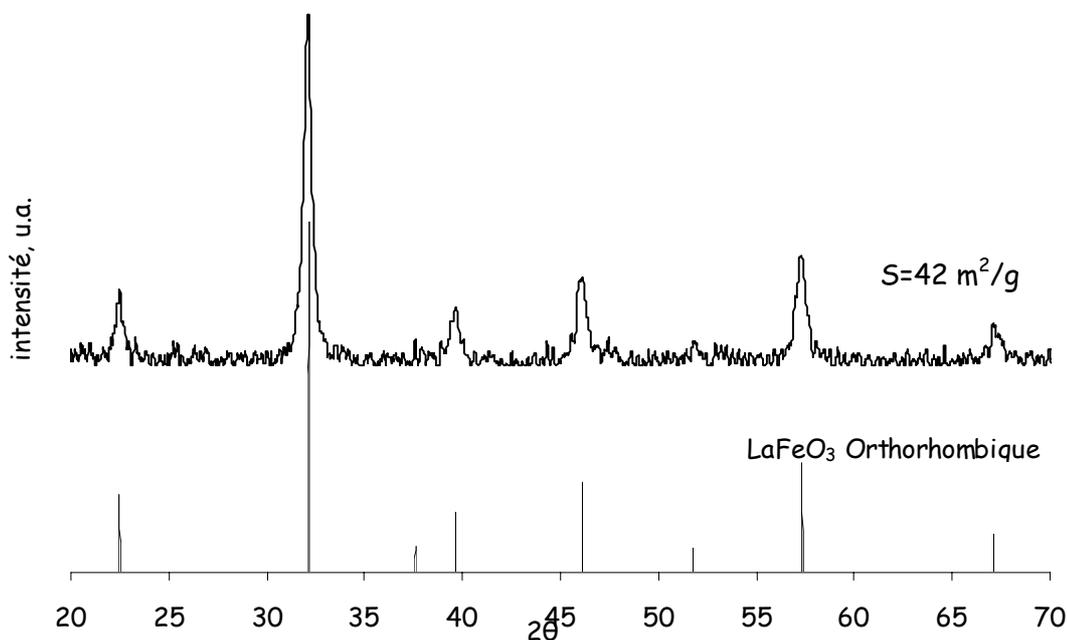


Fig.III.25. Analyse par diffraction de rayons X du précurseur de  $LaFeO_3$  calciné à  $600^\circ C$  préparés par la méthode sol gel aux citrates.

La pérovskite  $LaNiO_3$  est caractérisée par diffraction de rayons X, après calcination à plus haute température ( $700^\circ C$ ), comme le montre le diffractogramme représenté sur la figure III.23, sur lequel on observe les raies caractéristiques de la structure rhomboédrique de

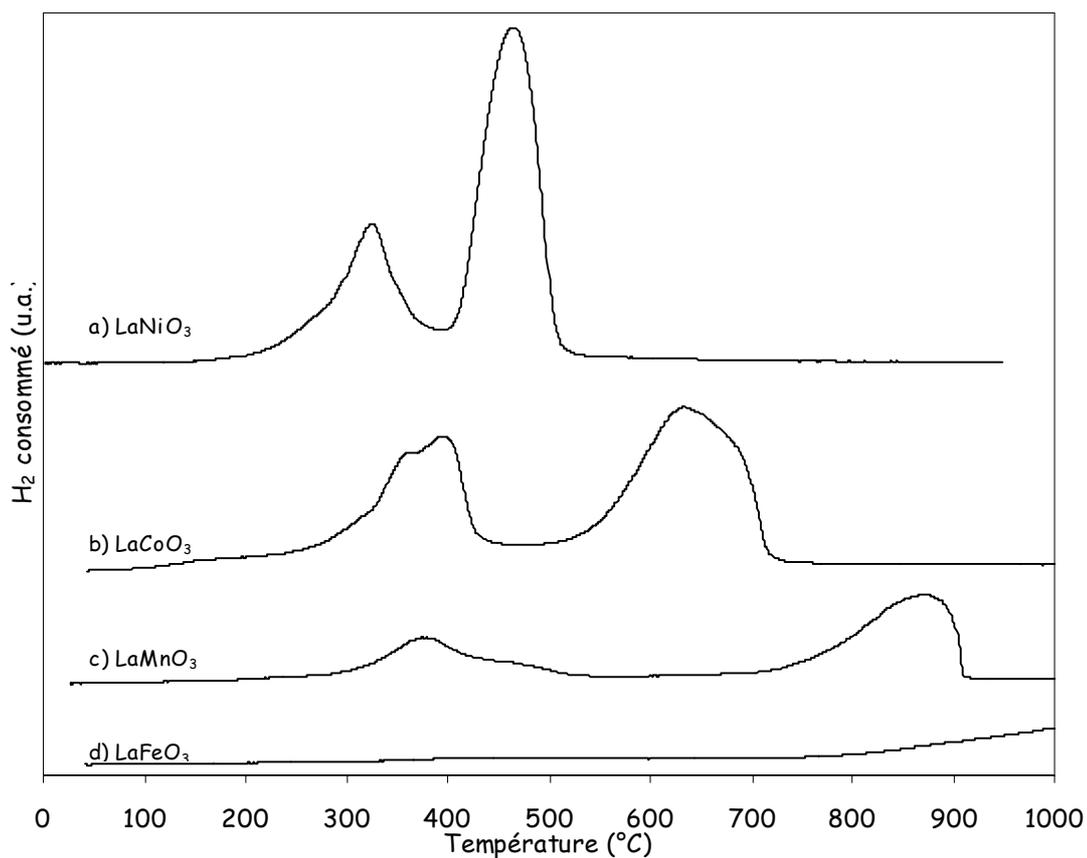
LaNiO<sub>3</sub>. La surface spécifique obtenue est relativement faible de l'ordre de 8 m<sup>2</sup>/g. Pour le manganèse, l'utilisation de la méthode péchini permet d'obtenir la pérovskite après calcination à 600°C (Fig.III.24). Cette méthode, décrite dans le chapitre II, utilise en plus de l'acide citrique, de l'éthylène glycol comme agent complexant. Elle a également été utilisée pour la préparation de LaCoO<sub>3</sub>. La structure pérovskite pure a été obtenue après calcination à 600°C, cependant les surfaces spécifiques étaient particulièrement faibles, de l'ordre de 5m<sup>2</sup>/g, et inférieures à celles obtenues par les autres méthodes de préparation. Ce n'est pas le cas avec le manganèse, puisque la pérovskite LaMnO<sub>3</sub> présente une surface spécifique particulièrement élevée de 34 m<sup>2</sup>/g. Le solide LaFeO<sub>3</sub> (Fig.III.25) a été obtenu par la méthode aux citrates après calcination à 600°C comme pour LaCoO<sub>3</sub>. La surface spécifique de 42 m<sup>2</sup>/g, est deux fois supérieure à celle de LaCoO<sub>3</sub> (20 m<sup>2</sup>/g). Les conditions expérimentales pour obtenir la structure pérovskite diffèrent selon la nature du cation B. Avec le manganèse, la formation de la pérovskite est favorisée en présence d'éthylène glycol. Pour le nickel, la structure est formée en présence d'acide citrique, mais à plus haute température comparée au fer et au cobalt.

#### ***b) Etude de la réductibilité de LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub>***

L'influence de la substitution du cobalt a également été étudiée sur les propriétés de réductibilité des pérovskites par des analyses de réduction en programmation de température et par diffraction de rayons X, au cours d'une montée de température sous hydrogène.

##### ***a) Analyse par réduction en programmation de température sous hydrogène***

Les thermogrammes obtenus pour chacun de ces solides sont représentés sur la figure III.26.


 Fig.III.26. Courbes TPR de  $\text{LaNiO}_3$ .(a),  $\text{LaCoO}_3$ .(b),  $\text{LaMnO}_3$ .(c),  $\text{LaFeO}_3$ .(d).

Les températures des maxima des pics de réduction ainsi que les rapports H/B sont reportés dans le tableau III.6.

	1er pic de réduction		2nd pic de réduction		2 pics de réduction
	T (°C)	H/B B=Co,Mn , Ni ou Fe	T (°C)	H/B	H/B
$\text{LaCoO}_3$	394 (ép 362°)	0,98	634	1,46	2,44
$\text{LaNiO}_3$	332	0,92	473	2,04	2,96
$\text{LaMnO}_3$	383	0,52	875	0,9	1,42

Tab.III.6. Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que les rapports atomiques H/B correspondant au nombre d'atomes d'hydrogène consommés pour chacun des pics de réduction en fonction du nombre d'atomes du site B au cours des analyses TPR des pérovskites  $\text{LaBO}_3$ .

Le thermogramme obtenu pour LaCoO<sub>3</sub> (Fig.III.26.b.) a été discuté précédemment. Le premier pic de réduction est attribué à la réduction de Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup>. Le pic haute température correspond à la réduction de Co<sup>2+</sup> en Co<sup>0</sup>. Les résultats rappelés dans le tableau III.6 soulignent une réduction incomplète du cobalt à l'état métallique. LaNiO<sub>3</sub> et LaMnO<sub>3</sub> (Fig.III.26.a et III.26.c.) présentent un comportement semblable. On observe également deux domaines de réduction, basse et haute température comme pour LaCoO<sub>3</sub>. Le nickel se réduit à plus basse température que le cobalt. Pour le pic basse température, le rapport H/Ni calculé, reporté dans le tableau, est peu différent de 1, en accord avec la réduction de Ni<sup>3+</sup> en Ni<sup>2+</sup> autour de 332°C. Au-delà de 450°C, ce rapport est égal à 2 ce qui souligne une réduction complète de Ni<sup>2+</sup> en Ni<sup>0</sup>. Pour le solide LaMnO<sub>3</sub>, une titration de l'échantillon au sel de Mohr, a mis en évidence la présence de manganèse au degré d'oxydation +IV, dont la concentration a été évaluée à 33%. Lee [21] a également observé la présence de Mn<sup>4+</sup> sur des pérovskites LaMnO<sub>3</sub>. Les analyses chimiques effectuées ont montré que sa concentration était du même ordre de grandeur (34%). Dans ces conditions, la réduction de Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>3+</sup> entraînerait une valeur H/Mn égale à 0,33, la réduction ensuite de Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>2+</sup> à un rapport H/Mn théorique de 1. L'intégration du pic de réduction basse température conduit à un rapport égal à 0,52, soit supérieur à 0,33. Une réduction supplémentaire de Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>2+</sup> intervient vraisemblablement. L'intégration du second pic de réduction conduit à une valeur H/Mn légèrement inférieure à 1 en accord avec la réduction de Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>2+</sup>. La pérovskite au manganèse se différencie des autres pérovskites. La réduction de Mn<sup>3+</sup> n'aboutit pas à l'obtention de Mn<sup>0</sup> mais à Mn<sup>2+</sup>, comme précédemment observé dans la littérature [21]. Le thermogramme de la pérovskite LaFeO<sub>3</sub> (Fig.III. 26.d.) ne présente pas de pic de thermoréduction. Seule une déviation de la ligne de base intervient au-delà de 800°C. LaFeO<sub>3</sub> est donc très difficilement réductible dans le domaine de l'étude (entre 25 et 1000°C). Ces résultats mettent en évidence l'influence de la nature du cation du site B sur les propriétés de réductibilité, et donc de stabilité thermique des pérovskites. Une séquence par ordre de réductibilité croissante peut être établie : LaFeO<sub>3</sub><LaMnO<sub>3</sub><LaCoO<sub>3</sub><LaNiO<sub>3</sub>. L'évolution de la structure de ces pérovskites au cours d'un traitement thermique en milieu réducteur a ensuite été étudiée.

**b) Analyse par diffraction de rayons X au cours d'une montée de température sous  $H_2$  pur.**

Les domaines de stabilité structurale des pérovskites  $LaNiO_3$ ,  $LaFeO_3$  et  $LaMnO_3$ , ont été étudiés par diffraction de rayons X au cours d'une montée de température sous hydrogène pur.

Les diffractogrammes sont représentés sur les figures III.27, III.28 et III.29.

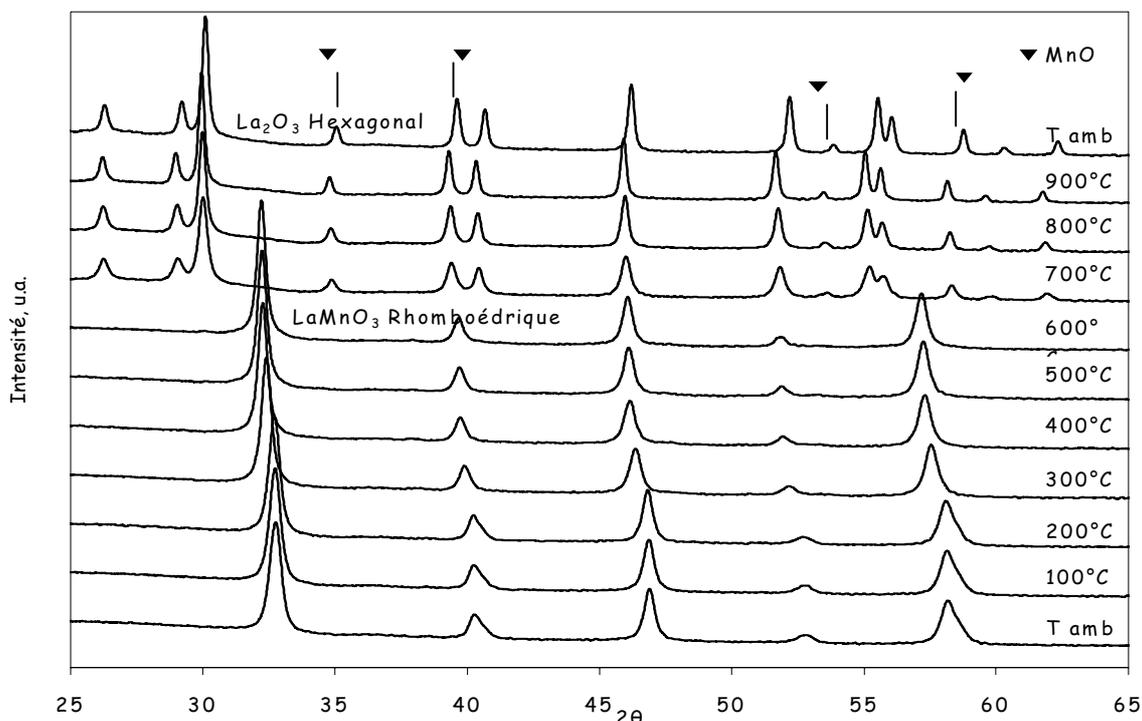


Fig.III.27. Analyse par diffraction de rayons X de  $LaMnO_3$  au cours d'une montée de température sous  $H_2$  de la température ambiante à 900°C.

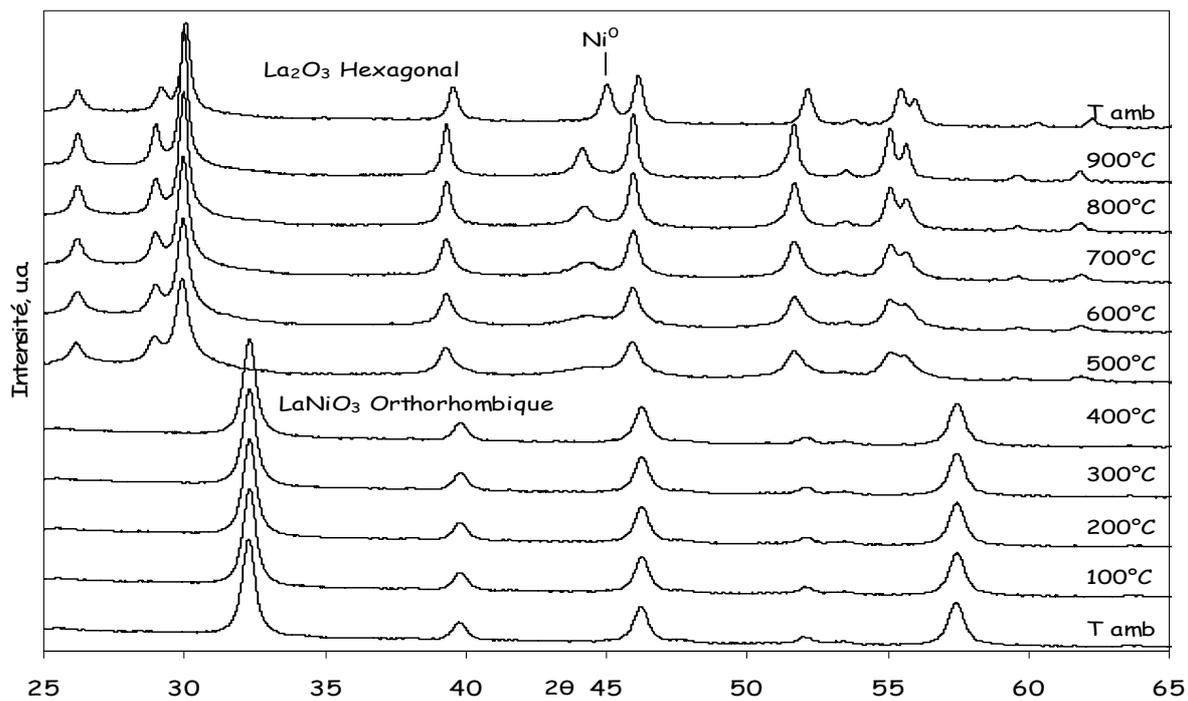


Fig.III.28. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaNiO}_3$  au cours d'une montée de température sous  $\text{H}_2$  de la température ambiante à 900°C.

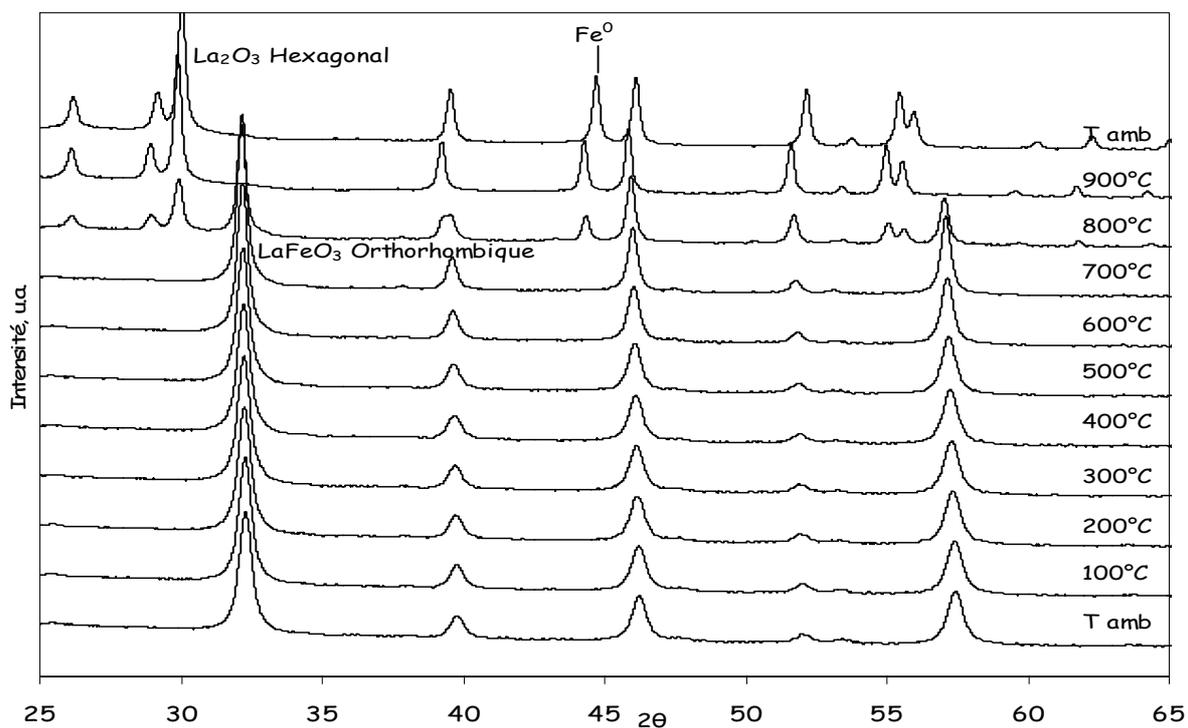


Fig.III.29. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaFeO}_3$  au cours d'une montée de température sous  $\text{H}_2$  de la température ambiante à 900°C.

Les résultats précédemment obtenus sur LaCoO<sub>3</sub> (Fig.III.15) ont montré la destruction de la structure pérovskite à partir de 300°C, pour former à 600°C, une phase oxyde de lanthane sur laquelle le cobalt métallique est dispersé. Les diffractogrammes obtenus sur les figures III.27, III.28 et III.29, montrent la conservation de la structure pérovskite jusqu'à 400°C pour LaNiO<sub>3</sub> orthorhombique, 600°C pour LaMnO<sub>3</sub> rhomboédrique et 700°C pour LaFeO<sub>3</sub> orthorhombique. Au-delà de ces températures, on observe, quelle que soit la pérovskite, la formation d'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caractérisée par les raies aux valeurs d'angle 2θ égales à 26,2°, 29,2°, 30°, 39,6°, 46,2°, 52,3° et 55,5°. Une raie supplémentaire est également observée sur les diffractogrammes de LaNiO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub> à 2θ = 45° indiquant la présence respective de Ni<sup>0</sup> et Fe<sup>0</sup>. Plusieurs raies sont observées pour LaMnO<sub>3</sub> à 2θ = 35°, 41° et 59°, mettant en évidence la présence d'oxyde de manganèse MnO. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par TPR et les travaux de Nakamura [22], qui montrent que la stabilité thermique des pérovskites en milieu réducteur suit cet ordre LaNiO<sub>3</sub> < LaCoO<sub>3</sub> < LaMnO<sub>3</sub> < LaFeO<sub>3</sub>.

### **III.2.2 Influence de la substitution de Co par Fe**

Les résultats obtenus jusqu'ici ont montré que la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> est facilement réductible, tandis que LaFeO<sub>3</sub> est stable à plus haute température en milieu réducteur. A partir de ces observations, nous avons tenté de substituer le cobalt par le fer en site B, pour examiner les conséquences sur la réductibilité du cobalt. Cette substitution pourrait modifier la force de liaison Co-O, et stabiliser alors la structure pérovskite au cours d'un traitement thermique en milieu réducteur. Les pérovskites LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> pour x = 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 ont donc été synthétisées. Des études de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs domaines de stabilité ont été effectuées par diffraction de rayons X in situ et par réduction en programmation de température.

#### **a) Analyses par diffraction de rayons des pérovskites LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>**

Les diffractogrammes des solides LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> obtenus après calcination sous air à 600°C sont représentés sur la figure III.30 ci-dessous.

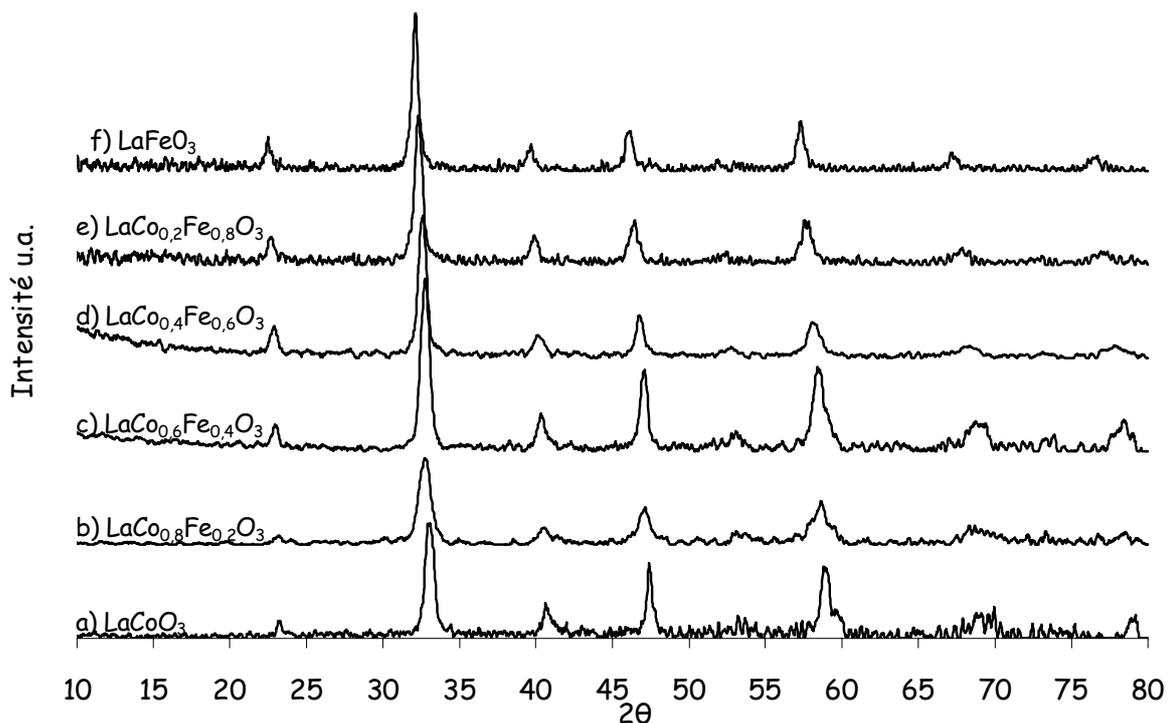


Fig.III.30. Analyse par diffraction de rayons X des pérovskites  $LaCo_xFe_{1-x}O_3$  calcinés sous air à  $600^\circ C$  (a)  $x=1$ , (b)  $x=0,8$ , (c)  $x=0,6$ , (d)  $x=0,4$ , (e)  $x=0,2$  et (f)  $x=0$ .

Le diffractogramme de  $LaCoO_3$  (Fig.III.30.a), est caractéristique d'une structure  $LaCoO_3$  rhomboédrique comme observé précédemment. Lorsqu'on substitue le cobalt par le fer, on observe un glissement continu des raies lorsque la composition en fer augmente vers des valeurs d'angle  $2\theta$  plus faibles et égales à  $22,5^\circ$ ,  $32,2^\circ$ ,  $39,7^\circ$ ,  $46,1^\circ$  et  $57,4^\circ$  qui caractérisent une structure  $LaFeO_3$  orthorhombique (Fig.III.30.f). La présence d'oxydes de lanthane ( $La_2O_3$ ), de cobalt ( $Co_3O_4$ ) ou de fer ( $Fe_2O_3$ ) n'est pas observée sur les diffractogrammes. Ces résultats montrent l'obtention de structures pérovskites pures quelle que soit la valeur de  $x$ . La structure cristallographique des pérovskites mixtes  $LaCo_xFe_{1-x}O_3$  pour  $x$  compris entre 0,2 et 0,8 est fonction de la teneur en fer et en cobalt. Les structures et les paramètres de maille de ces pérovskites rapportés dans la littérature [23,24] sont reportés dans le tableau III.7.

Pérovskites	Structure cristallographique	Paramètre de maille (Å)		
		a	b	c
LaCoO <sub>3</sub>	Rhomboédrique	5,44	5,44	13,10
LaCo <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique	5,45	5,45	13,11
LaCo <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique	5,47	5,47	13,27
LaCo <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique +Orthorhombique (traces)	5,51	5,51	13,29
LaCo <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	Orthorhombique	5,51	7,81	5,51
LaCo <sub>0,25</sub> Fe <sub>0,75</sub> O <sub>3</sub>	Orthorhombique	5,55	7,83	5,53
LaFeO <sub>3</sub>	Orthorhombique	5,56	7,86	5,56

Tab.III.7. Structures cristallographiques et paramètres de maille des pérovskites LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> [23,24]

Pour les fortes teneurs en Co ( $x \geq 0,5$ ), les pérovskites cristallisent dans une structure rhomboédrique semblable à celle de LaCoO<sub>3</sub>. Pour les fortes teneurs en fer ( $x < 0,5$ ), la structure est de type orthorhombique. Le déplacement continu de l'ensemble des raies des diffractogrammes pour les pérovskites mixtes, notamment de la raie la plus intense au voisinage de 33° vers des valeurs d'angle 2θ plus faibles, lorsque que la composition en fer augmente (Fig.III.31 et 32), est en accord avec la formation de solutions solides et l'augmentation du paramètre de maille lors de la substitution de Co par Fe.

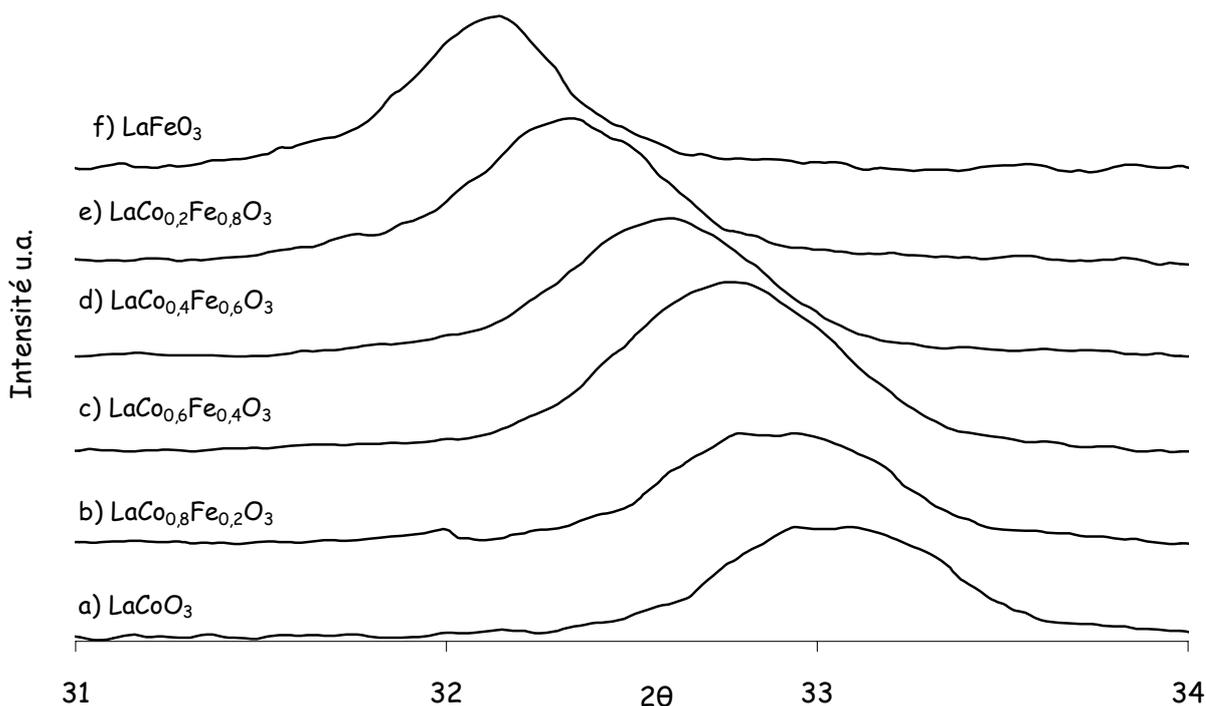


Fig.III.31. Evolution de la position de la raie la plus intense en fonction de la teneur en cobalt et en fer des pérovskites  $LaCo_xFe_{1-x}O_3$   
(a)  $x=1$ , (b)  $x=0,8$ , (c)  $x=0,6$ , (d)  $x=0,4$ , (e)  $x=0,2$  et (f)  $x=0$ .

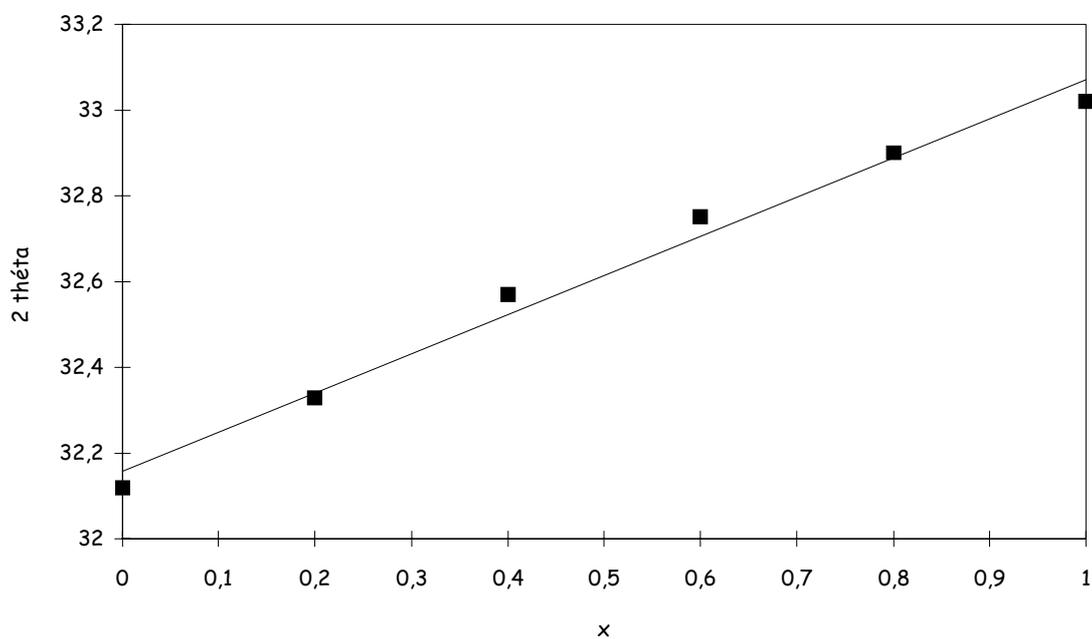


Fig.III.32. Evolution de la position de la raie la plus intense en fonction de  $x$  des pérovskites  $LaCo_xFe_{1-x}O_3$ .

**b) Analyses texturales des pérovskites LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>**

Les caractéristiques texturales des solides LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> calcinés à 600°C sont reportées dans le tableau III.8.

	Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g
LaCoO <sub>3</sub>	20
LaCo <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	25
LaCo <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	25
LaCo <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	26
LaCo <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	27
LaFeO <sub>3</sub>	42

Tab.III.8. Caractérisations texturales pérovskites LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

La pérovskite LaFeO<sub>3</sub> présente une surface spécifique deux fois supérieure à celle de LaCoO<sub>3</sub>. Dans le cas des pérovskites mixtes LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, avec x compris entre 0,2 et 0,8, on obtient des valeurs intermédiaires. Cependant, leur variation n'est pas corrélable au degré de substitution du fer, puisqu'on observe de faibles variations, entre 25 et 27 m<sup>2</sup>/g, probablement dues à l'erreur expérimentale.

**c) Etude de la réductibilité des pérovskites LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>**

**• Analyse par réduction en programmation de température**

Les courbes TPR des catalyseurs LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> sont représentées sur la figure III.33. Les résultats de l'intégration des pics de réduction sont reportés dans le tableau III.9.

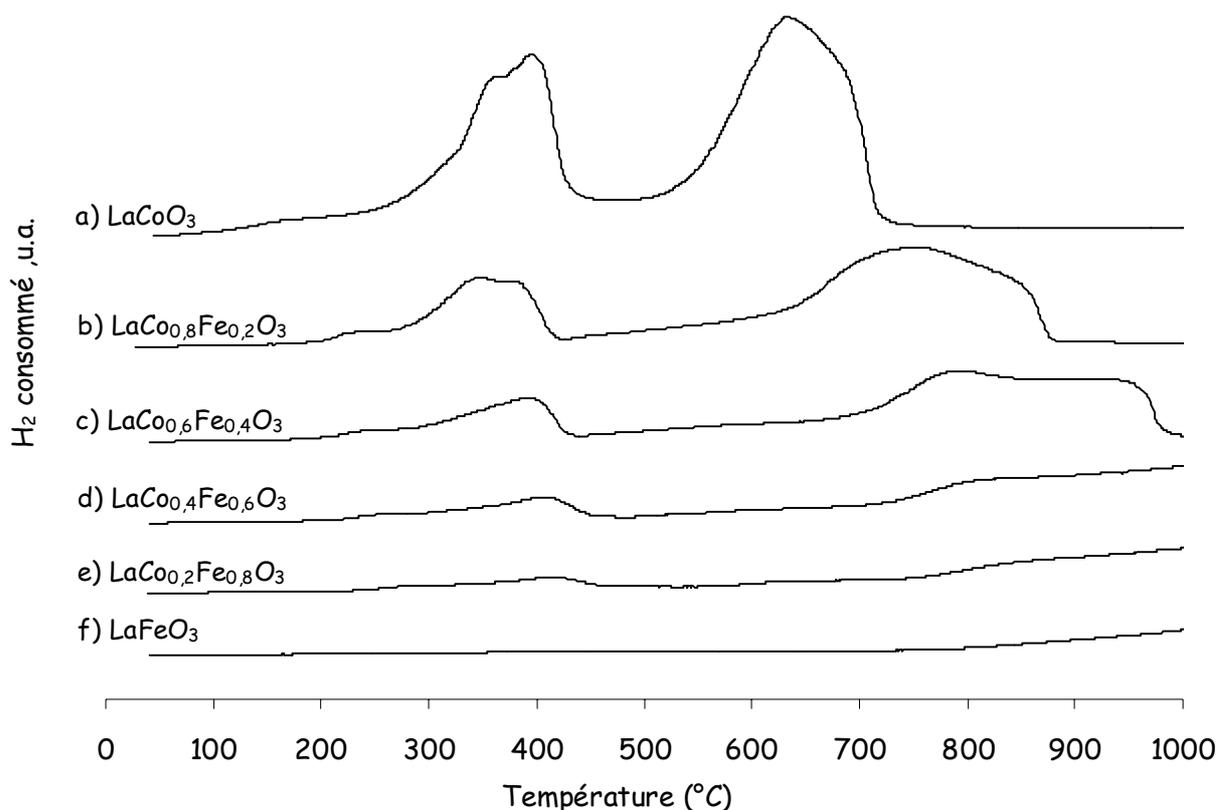


Fig.III.33. Courbes TPR des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  calcinés sous air à 600°C  
(a)  $x=1$ , (b)  $x=0,8$ , (c)  $x=0,6$ , (d)  $x=0,4$ , (e)  $x=0,2$  et (f)  $x=0$ .

	1 <sup>er</sup> pic de réduction		2 <sup>nd</sup> pic de réduction		2 pics de réduction
	Température (°C)	Rapport Atomique H/Co	Température (°C)	Rapport Atomique H/Co	Rapport Atomique H/Co
LaCoO <sub>3</sub>	394 (ép 362°C)	0,98	634	1,46	2,44
LaCo <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	347 (ép 380°C)	0,86	731	2,46	3,32
LaCo <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	405	0,88	790	3,71	4,59
LaCo <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	410	0,84	-	-	-
LaCo <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	415	0,79	-	-	-
LaFeO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-

Tab.III.9. Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que les rapports atomiques H/Co correspondant au nombre d'atomes d'hydrogène consommés pour chacun des pics de réduction en fonction du nombre d'atomes de cobalt au cours des analyses TPR des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ .

Les courbes de réduction de  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , pour  $x$  compris entre 0,2 et 0,8, présentent les mêmes tendances que celles observées sur  $\text{LaCoO}_3$ . On observe deux domaines de réduction du cobalt et une atténuation des signaux pour des compositions croissantes en fer. Dans le cas de  $\text{LaFeO}_3$ , aucun signal n'est observé. Cependant la déviation de ligne de base, à partir de  $800^\circ\text{C}$ , pourrait témoigner de l'amorce d'un processus lent de réduction. Bien que les solides  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  présentent deux domaines de réduction, la substitution du cobalt par le fer, induit des modifications importantes sur l'allure des profils de consommation d'hydrogène, à haute et basse température. Dans le cas du domaine basse température, on constate un déplacement du maximum vers des températures plus élevées. Par ailleurs, les quantités relatives d'hydrogène consommées, correspondant au rapport atomique  $\text{H}/\text{Co}$  (Tab.III.9), diminuent lorsque la composition en fer augmente. Par conséquent, la présence de fer retarde le processus de réduction des ions  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$  qui n'est plus quantitatif pour des teneurs en fer élevées. L'examen du second pic de réduction montre également un déplacement du maximum apparent vers les plus hautes températures. Cependant, l'observation la plus significative est un processus de réduction qui s'établit sur un domaine de température beaucoup plus étendu, par comparaison à  $\text{LaCoO}_3$ . Par ailleurs, cette extension semble reliée à la composition en fer. Le calcul des rapports atomiques  $\text{H}/\text{Co}$  apporte des informations supplémentaires. Nous avons précédemment montré que la réduction de  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Co}^0$  était incomplète sur  $\text{LaCoO}_3$  calciné à  $600^\circ\text{C}$ , le rapport égal à 1,46 étant inférieur à la valeur théorique de 2. L'augmentation de la valeur de ce rapport, dans le cas des pérovskites mixtes vers des valeurs supérieures à 2 est contradictoire avec les observations précédentes, soulignant un effet inhibiteur du fer sur la réduction du cobalt. Ce rapport anormalement élevé met, en fait, en évidence une réduction partielle du fer.

Ces analyses TPR mettent bien en évidence le comportement singulier des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  dû à l'interaction entre le cobalt et le fer. Cette étude a été complétée par l'analyse de l'évolution des propriétés structurales de ces solides, suivie par diffraction de rayons X au cours d'un traitement thermique sous hydrogène

#### **a) Analyses DRX au cours d'une montée de température sous hydrogène**

Les diffractogrammes des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  enregistrés au cours d'une montée de température sous flux d'hydrogène, de la température ambiante à  $900^\circ\text{C}$ , sont reportés sur les figures III.34 à III.37 suivantes.

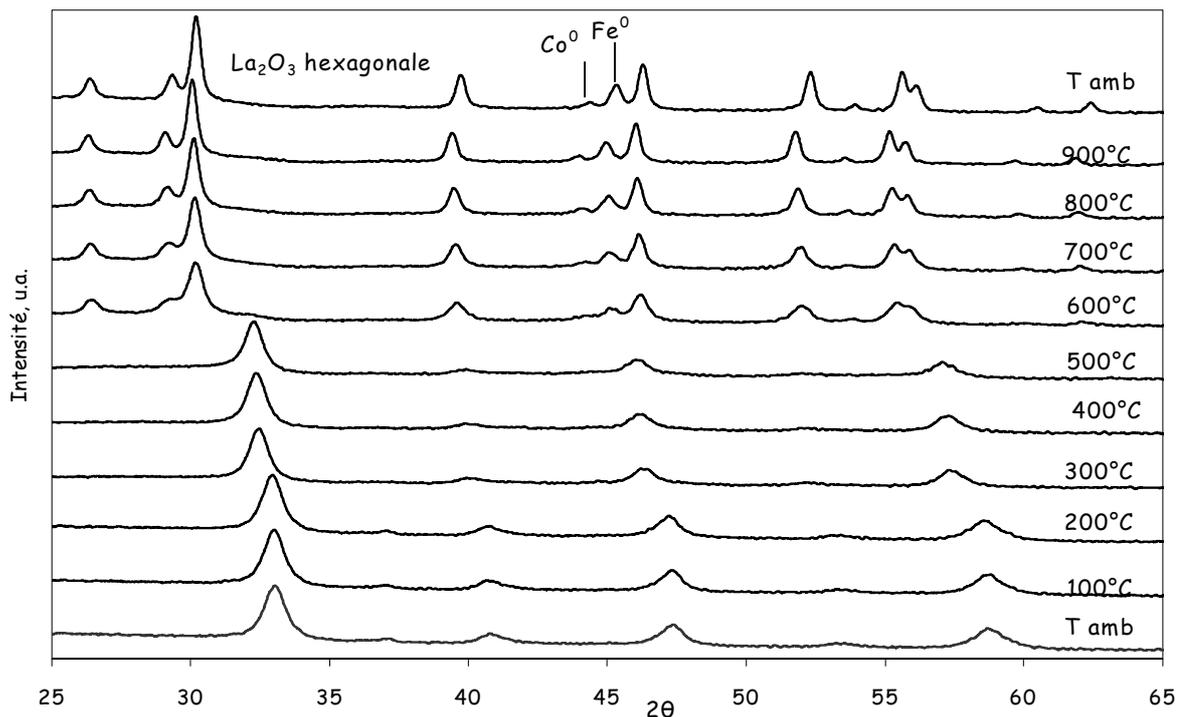


Fig.III.34. Analyse par diffraction de rayons X de  $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  au cours d'une montée de température sous  $H_2$  de la température ambiante à 900°C.

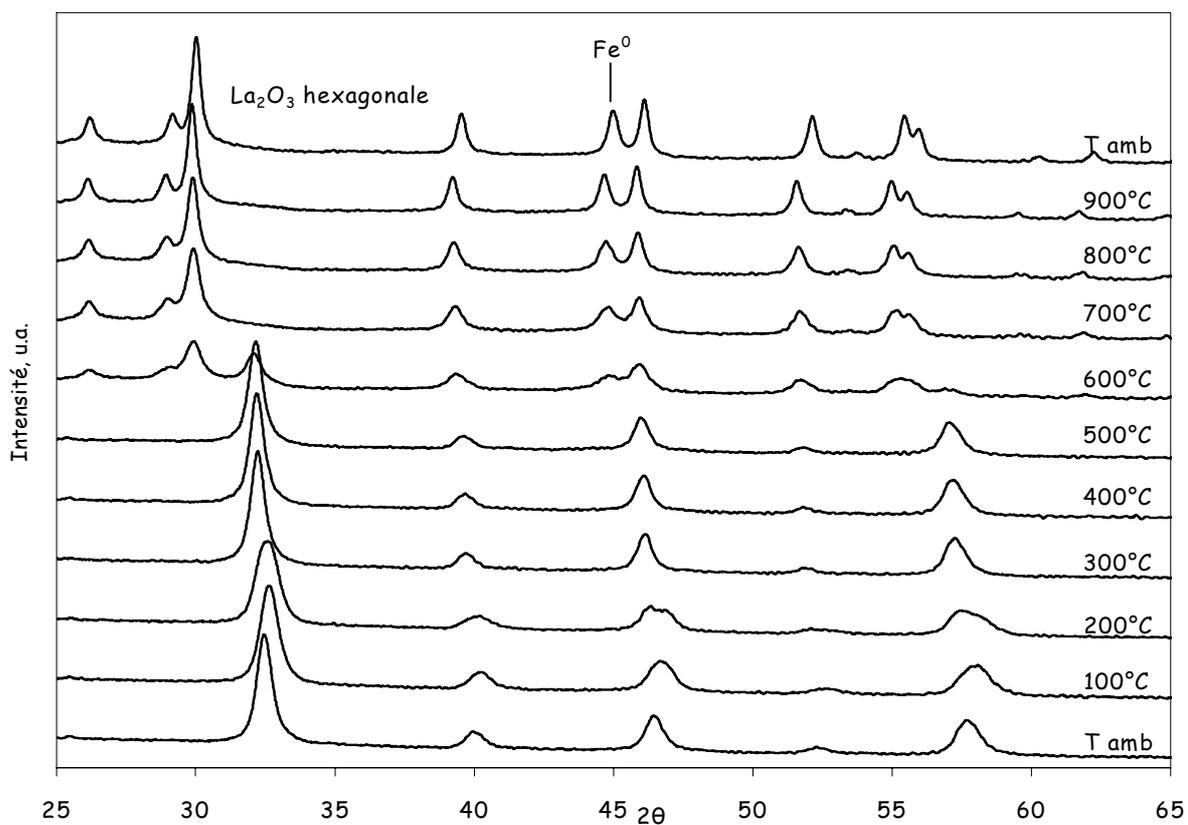


Fig.III.35. Analyse par diffraction de rayons X de  $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$  au cours d'une montée de température sous  $H_2$  de la température ambiante à 900°C.

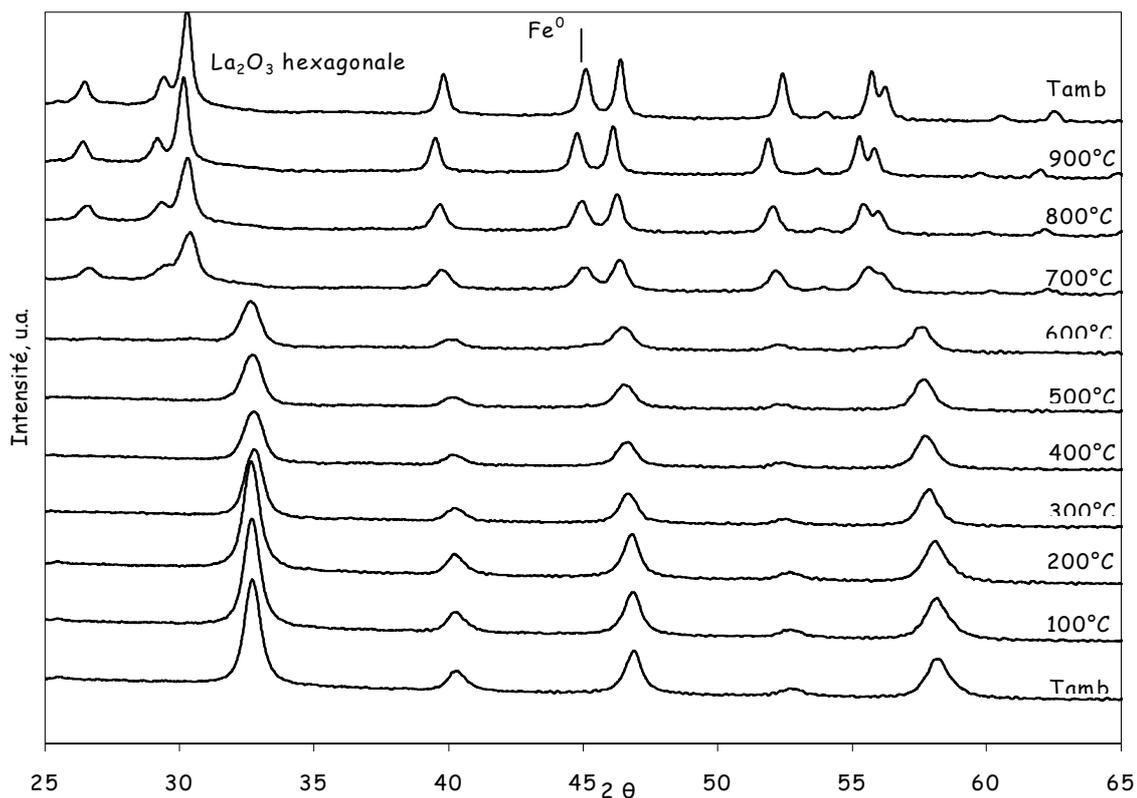


Fig.III.36. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$  au cours d'une montée de température sous  $\text{H}_2$  de la température ambiante à  $900^\circ\text{C}$ .

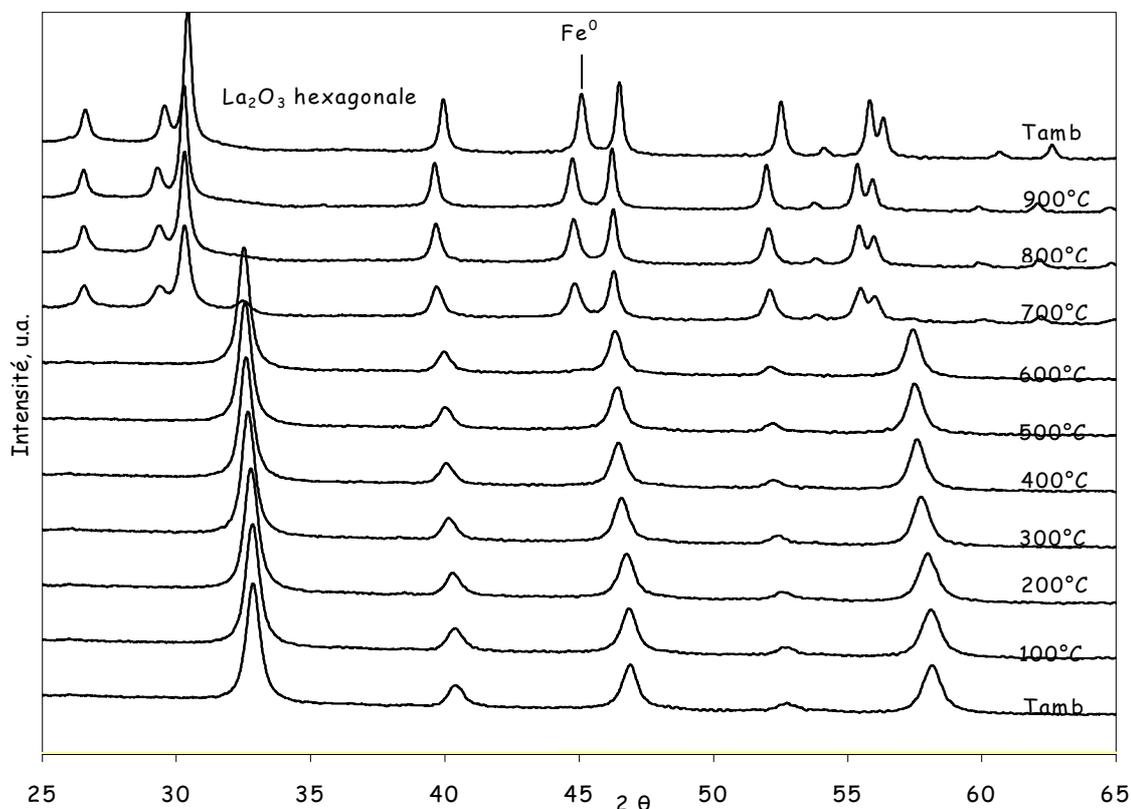


Fig.III.37. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  au cours d'une montée de température sous  $\text{H}_2$  de la température ambiante à  $900^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus pour les solides LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, pour x compris entre 0,2 et 0,8, montrent la conservation de la structure pérovskite jusqu'à 600°C pour x=0,8 et 0,6, et 700°C pour x=0,4 et 0,2, donc à plus haute température que pour LaCoO<sub>3</sub>, dont la structure est préservée jusqu'à 300°C. Au-delà de 600°C, les diffractogrammes montrent l'existence d'une phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caractérisée par des raies aux valeurs 2θ=26,2°, 29,2°, 30°, 39,6°, 46,2°, 52,3°, 53,9°, 60,5°, 62,3°, 67,1°, 72,3°, 73,5° et 75,2° qui coexistent avec celles caractéristiques du fer métallique (2θ= 45,6°) sur chacun des solides. La présence d'une raie supplémentaire à 2θ égal à 44,2° n'est observée que sur le solide LaCo<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> et caractérise la présence de cobalt métal à partir de 600°C-700°C. Pour les autres solides, l'absence d'observation de Co<sup>0</sup> peut être expliquée par la teneur plus faible en cobalt, entraînant sa dispersion plus importante au sein des solides, limitant ainsi son identification. Sur LaFeO<sub>3</sub>, (Fig.III.29), rappelons que la destruction de la structure orthorhombique intervient au-delà de 700°C avec l'apparition d'une phase fer métal à 800°C. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par TPR. En présence de fer, la structure pérovskite est conservée jusqu'à 600°C voir 700°C, en fonction de la teneur en fer, contre 400°C pour LaCoO<sub>3</sub>. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Kiennemann [22]. L'insertion de fer dans la structure de LaCoO<sub>3</sub> améliore la stabilité thermique sous environnement réducteur. L'interaction entre Co et Fe diminue la réductibilité du cobalt et accroît celle du fer. Dans ces conditions, la structure résiste à des températures supérieures à 600°C et la destruction de la pérovskite au cours du traitement d'activation à 500°C pourrait ainsi être évitée.

### Conclusion

Cette première partie est consacrée à la préparation des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur des pérovskites. Deux parties distinctes se dégagent avec d'une part, la préparation et la caractérisation de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> selon différentes voies de synthèse et d'autre part, la modification de leurs propriétés physico-chimiques par l'ajout d'un métal noble. Dans ce dernier cas, nous avons sélectionné le platine et le palladium. Quant au support les travaux concernent essentiellement LaCoO<sub>3</sub>, même si la substitution du cobalt par d'autres métaux de transition a été envisagée. Notre attention s'est focalisée sur la nature du traitement d'activation du catalyseur sous atmosphère oxydante et/ou réductrice qui va être à l'origine des propriétés catalytiques. Généralement les métaux nobles à l'état réduit sont plus actifs dans la réduction des oxydes d'azote. Cette première étude montre qu'un traitement réducteur peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés du support. Une réduction de la pérovskite pouvant intervenir et produire selon son état de réduction, des interactions particulières avec les métaux nobles. Les points importants extraits de cette première partie sont les suivants :

- La confrontation des différentes méthodes de préparation par coprécipitation et par voie sol-gel, à partir de sels de nitrates, montre que cette dernière aboutit à un meilleur contrôle de la composition, la présence d'impuretés étant minimisée pour des températures de calcination de 600°C, permettant de conserver une surface spécifique suffisamment importante pour ensuite disperser les métaux nobles. Cependant, la présence d'une quantité résiduelle de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est mise en évidence par spectroscopie Raman. Cette impureté disparaît après calcination à 700°C et 800°C au détriment de la surface spécifique qui diminue. La stabilité des pérovskites sous atmosphère réductrice a été étudiée à l'aide de différentes techniques, telles que la diffraction de rayons X, la réduction en programmation de température, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et l'analyse thermique et thermogravimétrique in situ. La réduction de LaCoO<sub>3</sub> débute à partir de 300°C et procède selon deux étapes avec la formation intermédiaire de Co<sup>2+</sup> dans différents environnements chimiques (CoO et/ou La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>). L'analyse DRX montre également que la formation de sous-oxydes LaCo<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> n'est pas à exclure. Le premier domaine de réduction intervient à des températures inférieures à 500°C. L'analyse XPS après différentes expositions successives sous H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à 450°C, suggère des modifications réversibles, le degré d'oxydation du cobalt évoluant de +II à +III, selon la nature de

l'atmosphère. Cette réversibilité pourrait être la clé dans le développement des propriétés catalytiques de ces matériaux. Cependant, une altération progressive des propriétés redox de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> intervient, à partir de cette température. La seconde étape de réduction de Co<sup>2+</sup> en Co<sup>0</sup> intervient à partir de 500°C. Cependant, l'analyse quantitative par réduction sous H<sub>2</sub> en programmation de température montre que la réduction du cobalt dans LaCoO<sub>3</sub> calciné à 600°C est incomplète, celle-ci devenant complète uniquement dans le cas du solide calciné à 800°C.

- L'étude d'autres pérovskites tels que LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub> a ensuite été effectuée. Les résultats ont montré que les méthodes de préparation de ces dernières ne sont pas reproductibles suivant la nature du métal de transition. Pour chacune de ces pérovskites, il a été nécessaire d'optimiser la méthode de préparation et la température de calcination pour obtenir comme pour LaCoO<sub>3</sub>, la structure pérovskite la mieux cristallisée présentant la plus grande surface spécifique. Les études des propriétés de réductibilité de ces dernières ont montré que la stabilité en milieu réducteur suivait cet ordre : LaNiO<sub>3</sub> < LaCoO<sub>3</sub> < LaMnO<sub>3</sub> < LaFeO<sub>3</sub>. La substitution du cobalt par le fer permet d'atténuer fortement la réductibilité du cobalt. Cet effet, par ailleurs étudié par Kiennemann [22] est examiné également dans ce travail. Des informations supplémentaires sont apportées par des analyses DRX in situ. L'interaction entre Co et Fe a pour conséquence de renforcer la stabilité du cobalt III dans LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, sa réduction intervenant au-delà de 600°C pour x ≤ 0,4, et parallèlement diminuer celle du fer qui se réduit à l'état métallique à cette même température. Ce résultat est singulier dans la mesure où LaFeO<sub>3</sub> ne se réduit pas à cette température mais au-delà de 800°C. Ce comportement particulier est dû, sans doute, à l'obtention de solutions solides, la structure cristallographique de celle-ci pouvant être également un paramètre déterminant. En effet, la structure orthorhombique semble conférer une meilleure stabilité.

- Enfin, dans la dernière partie consacrée à l'ajout d'un métal noble, nous avons montré que le platine et le palladium catalysent la réduction de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>. Les principaux résultats ont été obtenus sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> où on observe une consommation d'hydrogène lors de la réduction en température programmée sous H<sub>2</sub>, plus importante que sur LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Ce résultat suggère une réduction plus importante du cobalt au contact des particules de palladium réduit. La chimisorption d'hydrogène sur les catalyseurs M/LaCoO<sub>3</sub> préactivés sous H<sub>2</sub> à différentes températures apporte des éléments de discussion supplémentaires sur la nature de l'interaction entre le métal et le support. La quantité d'hydrogène adsorbée sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>,

très supérieure à celle obtenue sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>, pourrait s'expliquer par une réduction importante de Co en particule Co<sup>0</sup> au contact du palladium produisant un effet de spill-over. Une faible capacité d'adsorption de H<sub>2</sub> (quasiment nulle) a été observée sur Pd et Pt/LaCoO<sub>3</sub> après une pré-activation sous hydrogène à 250°C, et sur Pd/LaCo<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> après réduction à 250°C et 500°C. Dans ces conditions de température, les études de réductibilité de ces matériaux montrent que les espèces Co(III) ne seraient pas réduites à l'état Co métal. Ce résultat est un élément qui plaide en faveur de cette explication : la réduction du cobalt à l'état métallique n'étant pas promue, l'effet de spill-over sur le métal noble est supprimé. Cependant, d'autres interprétations pourraient être proposées au regard des travaux parus dans la littérature, notamment ceux de Barrera [25] qui suggèrent une réduction localisée de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au contact des particules de palladium produisant des entités Pd<sub>3</sub>LaO<sub>x</sub> remarquables par leurs propriétés catalytiques en réduction de NO par H<sub>2</sub>. La forte interaction métal-support aurait pour conséquence de modifier les propriétés électroniques des particules métalliques et consécutivement leurs propriétés d'adsorption.

### Références bibliographiques

- [1] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1981.
- [2] T. Katsura, K. Kitayama, T. Sekine, T. Sugihara, T. Kiimizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1809.
- [3] R. Lago, G. Bini, M.A.Pena, J.L.G Fierro, *J. Catal.* 167 (1997) 198.
- [4] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [5] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 350.
- [6] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid States Ionics*, 154 (2002), 135.
- [7] L. G. Tejuca, A.T. Bell, J.L.G. Fierro, M. A. Peña, *Appl. Surf. Sci.*, 31, 3 (1988) 301.
- [8] L. Simonot, F. Garin, G. Maire, *Appl. Catal. B*, 11 (1997) 167.
- [9] A. Lindstedt, D. Strömberg, M.A. Milh, *Appl. Catal. A*, 116 (1994) 109.
- [10] G. Siquin, C. Petit, J.P. Hindermann, A.Kiennemann, *Catal. Today*, 70 (2001) 183.
- [11] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, *J. Mater. Sci*, 22 (1987) 1882.
- [12] M. Crespín, W.K. Hall, *J.Catal*, 69, 1981, 359.
- [13] M. Bonarowska, J. Pielaszek, V.A. Semikolenov, Z. Karpinski, *J. Catal*, 209 (2002), 528.
- [14] A. Boix, E.E. Miro, E.A. Lombardo, M.A. Banares, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *J. Catal.*, 217 (2003), 186.
- [15] A.V. Boix, E.E. Miro, E.A. Lombardo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *Appl.Catal.* 2004 (sous presse).
- [16] M.Paulis, H. Peyrard, M.Montes, *J.Catal*, 199 (2001), 30.
- [17] A.Arcoya, X.L. Seoane, L.M.Gomez-Saimero, *Appl. Surf. Sci*, 211 (2003), 341.
- [18] A.Barrera, M.Viniegra, P.Bosch, V.H.Lara, S.Fuentes, *Appl. Catal. B*, 34 (2001), 97.
- [19] F.Bustamante, F.Cordoba, M..Yates, C.M.de Correa, *Appl. Catal. A*, 234 (2002), 127.
- [20] T.J.Lee, I.S. Nam, S.W. Ham, Y.S. Back, K.H. Shin, *Appl. Catal B*, 41 (2003), 115.
- [21] Y.N. Lee, R.M. Lago, J.L.G. Fierro, V. Cortés, F. Sapina, E. Martinez, *Appl. Catal. A*, 207 (2001) 17.
- [22] T. Nakamura, G. Petzow, L. Gauckler, *J. Mater. Res. Bull*, 14 (1979) 649.
- [23] L. Bedel, A. C. Roger, C. Estournes and A. Kiennemann *Catalysis Today*, Volume 85, 2-4, 2003, p 207.
- [24] E.Traversa, P. Nunziante, M. Sakamoto, Y. Sadaoka, R. Montanari, *Mater. Res. Bull*, Volume 33, 1998, 673.
- [25] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V.H. Lara, S. Fuentes, *Appl. Catal B* 34 (2001) 97.

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE DE LA REDUCTION DE NO PAR LE METHANE**

Introduction.....	117
<b>IV.1 Etude des performances de LaCoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>118</b>
IV.1.1 Influence d'un prétraitement d'activation sous hydrogène .....	118
a) Etude préliminaire par thermogravimétrie .....	118
b) Réaction NO+CH <sub>4</sub> .....	119
IV.1.2 Influence de l'ajout d'oxygène .....	122
a) Etude après traitement réducteur .....	122
b) Etude en absence de traitement réducteur .....	125
<b>IV.2 Etude des performances du palladium dispersé sur différents supports.....</b>	<b>126</b>
IV.2.1 Influence de l'ajout d'oxygène .....	127
a) Pd/LaCoO <sub>3</sub> .....	127
b) Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	130
c) Pd/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> .....	132
IV.2.2 Influence de la nature du traitement d'activation sur les performances des différents catalyseurs en présence d'un excès d'oxygène. ....	136
a) Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	136
b) Pd/Ce <sub>0.52</sub> Zr <sub>0.48</sub> O <sub>2</sub> .....	138
c) Pd/LaCoO <sub>3</sub> .....	139
IV.2.3 Influence de l'ajout de vapeur d'eau sur les performances de Pd/LaCoO <sub>3</sub> et Pd/ ZrO <sub>2</sub> .....	142
IV.2.4 Influence de l'ajout de dioxyde de soufre sur les performances de Pd/LaCoO <sub>3</sub> .....	143
Conclusion.....	145
Références Bibliographiques.....	147



### **Introduction**

La caractérisation des propriétés physico-chimiques des pérovskites ayant été développée dans le chapitre précédent, leurs performances catalytiques seront maintenant évaluées en réduction de NO par le méthane puis par l'hydrogène. Ces réducteurs possèdent des propriétés d'activation différentes. Le méthane est une molécule très stable, généralement difficile à activer aux basses températures, inférieures à 450°C, tandis que l'hydrogène est actif dès 100°C. Ces deux réducteurs ont la particularité d'être non sélectifs. Ils réagissent préférentiellement avec l'oxygène plutôt qu'avec NO. Dans ce chapitre nous nous consacrerons à l'étude de la réduction de NO par le méthane. Un certain nombre de travaux ont montré que le cobalt et le palladium étaient deux éléments potentiellement intéressants pour la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$  [1-4]. Plus particulièrement les travaux récents de Ogura et Montes [5-7], évoqués dans le chapitre I, qui montrent que l'ajout de palladium améliore l'activité, la sélectivité mais aussi la stabilité thermique de la zéolithe Co/ZSM5. Un effet de synergie est observé sur les catalyseurs bimétalliques Co-Pd/ZSM5. Au regard de ces études, le mode d'introduction du palladium, ainsi que le traitement d'activation, peuvent orienter différemment la nature de l'interaction entre le cobalt et le palladium, et engendrer des comportements catalytiques singuliers. Nous avons étudié, dans un premier temps, les potentialités de la pérovskite au cobalt,  $\text{LaCoO}_3$ . L'influence d'un prétraitement sous hydrogène, puis de l'ajout d'oxygène, a été étudiée sur les performances de  $\text{LaCoO}_3$  en réduction de NO par le méthane. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude des catalyseurs au palladium, tout particulièrement le palladium supporté sur  $\text{LaCoO}_3$ , mais aussi sur les oxydes mixtes cérine-zircone. Les performances ont été comparées à celles du palladium dispersé sur l'alumine. L'influence de la nature du traitement d'activation et de l'ajout d'oxygène a également été étudiée sur les propriétés catalytiques de  $\text{Pd/LaCoO}_3$ ,  $\text{Pd/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  et  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ . Dans une dernière partie, les performances des catalyseurs les plus actifs ont été évalués en présence de vapeur d'eau, puis de dioxyde de soufre.

## IV.1 Etude des performances de $\text{LaCoO}_3$

### IV.1.1 Influence d'un prétraitement d'activation sous hydrogène

#### a) Etude préliminaire par thermogravimétrie

Les études des propriétés de réductibilité de  $\text{LaCoO}_3$ , rapportées dans le chapitre III, ont montré une réduction de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , au cours d'un traitement sous hydrogène pur qui entraîne sa destruction à partir de  $300^\circ\text{C}$ . Une analyse de la perte de masse (Fig.IV.1.), discutée précédemment, au cours d'une montée de température de  $3^\circ\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  sous hydrogène pur, suivie d'une isotherme d'une nuit à cette température, a montré une perte de masse de 10,7%. Ce traitement aboutit à la destruction de la structure pour former les phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}$ . La réoxydation sous oxygène pur, étudiée précédemment au cours d'une second montée de température jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , n'a pas permis de conclure sur l'orientation de la réoxydation en faveur de  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{CoO}$ . Cependant, le calcul de la perte de masse au cours du traitement sous hydrogène, va nous permettre d'estimer la durée du processus de réoxydation de l'échantillon, au cours de l'exposition sous mélange réactionnel  $\text{NO-CH}_4$ , en absence ou en présence d'oxygène.

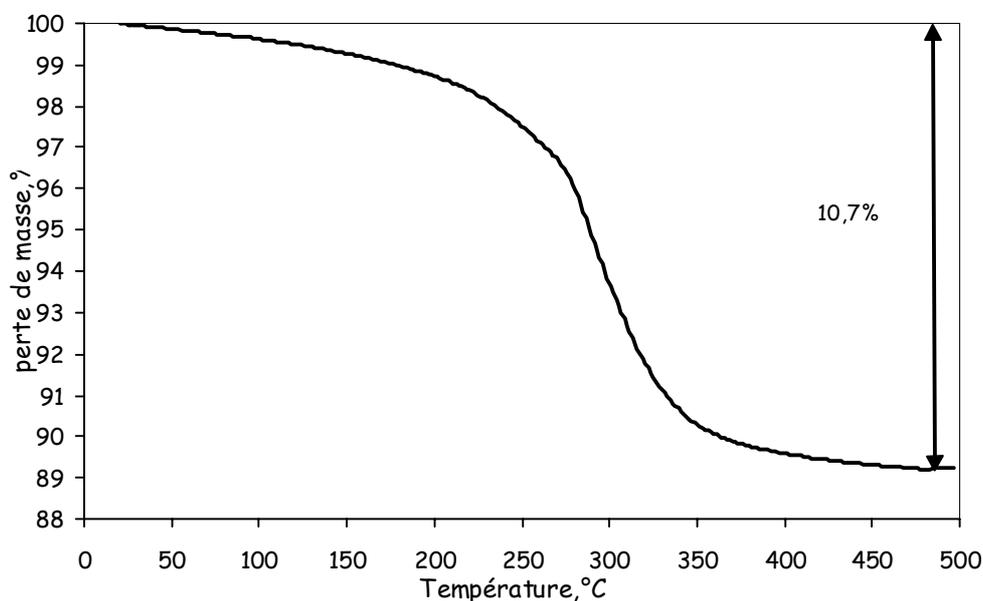
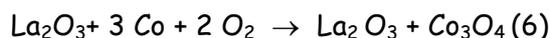
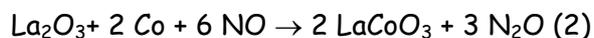
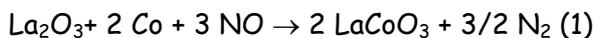


Fig.IV.1. Evolution de la perte de masse de  $\text{LaCoO}_3$  au cours d'une montée de température sous un mélange constitué de 10%  $\text{H}_2$  dilué dans l'hélium jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  suivie d'un isotherme d'une nuit

Ainsi, sous mélange réactionnel, la réoxydation de l'échantillon par NO et/ou O<sub>2</sub> peut se produire pour aboutir à l'obtention de LaCoO<sub>3</sub> ou de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, selon les réactions suivantes :



Dans les conditions d'étude de la réaction catalytique, au cours du prétraitement in situ sous hydrogène, sur 0,7g de catalyseur, 4,7 10<sup>-3</sup> mole d'atomes O serait consommée. Au cours du test catalytique, la vitesse de montée en température est de 2°C/min jusqu'à 500°C, ce qui implique une durée de test de 4h. Pour un mélange réactionnel constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub>, en absence d'oxygène et un débit total des gaz de 10 L/h, la réoxydation du catalyseur jusqu'à l'obtention de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> se ferait en 7h30. En présence de 0,2% d'oxygène, elle serait complète après 2h et en présence de 3% de O<sub>2</sub>, la réoxydation opèrerait en 10 mn. Nous avons donc étudié l'influence d'un traitement d'activation sous hydrogène, sur le comportement catalytique de LaCoO<sub>3</sub> pour la réaction NO+CH<sub>4</sub> en absence, puis en présence d'oxygène. La première étude a été effectuée en absence d'oxygène.

### ***b) Réaction NO+CH<sub>4</sub>***

Les performances catalytiques de LaCoO<sub>3</sub> ont été étudiées au cours d'une montée en température, sous un mélange réducteur constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub> après traitement oxydant sous air à 500°C, puis après traitement réducteur sous hydrogène pur à la même température. Les courbes de conversion de NO, de CH<sub>4</sub> et de sélectivité en N<sub>2</sub>O sont représentées en fonction de la température sur la figure IV.2.

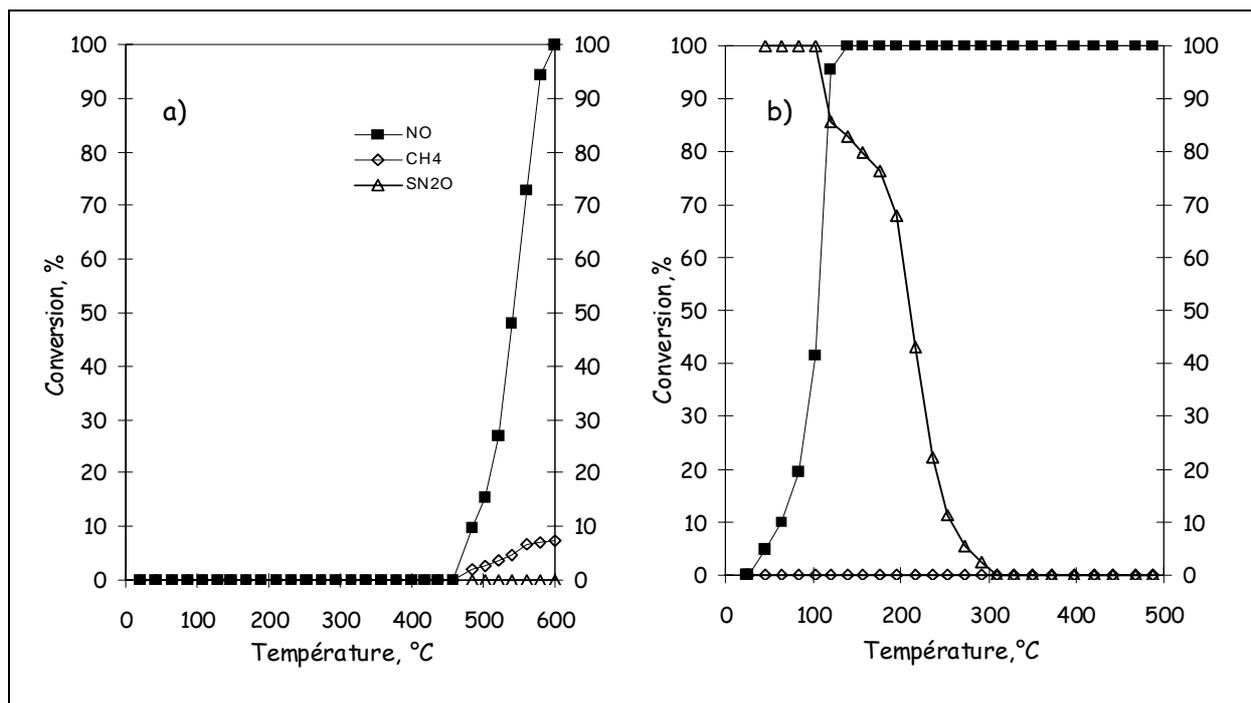


Fig.IV.2: Evolution de la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité en N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub> après traitement oxydant sous air à 500°C (a) et après traitement réducteur sous hydrogène pur à 500°C (b).

En absence d'oxygène, diverses réactions catalytiques de réduction de NO par le méthane sont susceptibles de se produire à la surface du catalyseur :



Lorsqu'un traitement préalable sous hydrogène à 500°C a été effectué, les réactions stœchiométriques (1), (2), (4) et (5), associées à la réoxydation des éléments réduits au cours du traitement d'activation, peuvent également intervenir. Ainsi, les résultats représentés sur la figure IV.2 montrent des profils de conversion de NO, de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de formation de N<sub>2</sub>O très différents, ce qui souligne l'intervention de différentes réactions en fonction de la nature du traitement d'activation. Sans prétraitement réducteur (Fig IV.2.a), la conversion de NO en N<sub>2</sub> débute vers 460°C et atteint 100% à 600°C.

Le taux de conversion de méthane ayant réagi avec NO est calculé de la façon suivante :

$$\tau_{\text{CH}_4} = ((\tau_{\text{N}_2}/8) + (\tau_{\text{N}_2\text{O}}/32)) * (P^{\circ}_{\text{NO}} / P^{\circ}_{\text{CH}_4})$$

La conversion du méthane coïncide avec celle de NO et croît jusqu'à 600°C (Fig.IV.3). La conversion du méthane atteint 7,5% à 600°C. La réduction catalytique de NO par le méthane est donc observée. L'absence de formation de N<sub>2</sub>O suggère que la réaction (7) est beaucoup plus rapide que la réaction (8) et/ou que la réadsorption de N<sub>2</sub>O puis sa transformation ultérieure sont favorisées à faible conversion et basse température.

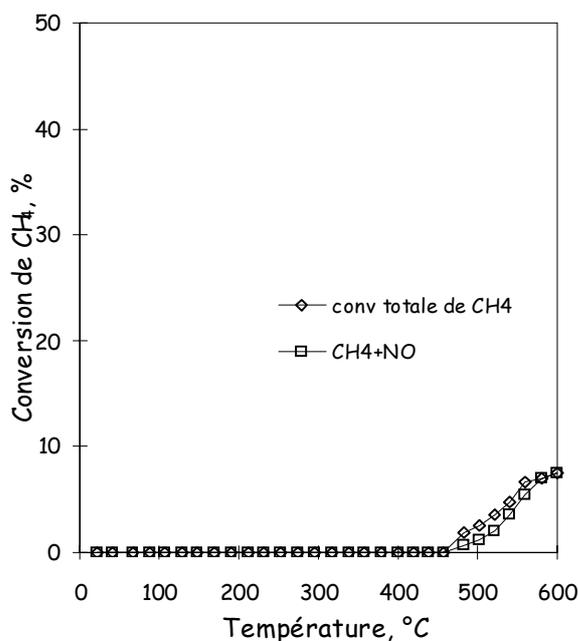


Fig.IV.3: Evolution de la conversion globale de CH<sub>4</sub> avec celle ayant trait à la réaction NO + CH<sub>4</sub> en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub> après traitement oxydant sous air à 500°C.

Lorsqu'un prétraitement sous hydrogène est effectué (Fig.IV.2.b.), la conversion de NO débute à beaucoup plus basse température, 40°C. Elle est totale dès 100°C. NO est converti initialement en N<sub>2</sub>O puis à partir de 300°C, uniquement en N<sub>2</sub>. Aucune conversion de méthane n'est détectée. C'est donc la réoxydation du catalyseur qui intervient de façon prépondérante. Les réactions (2) et/ou (5) sont favorisées à basse température, puis au-delà de 300°C, ceux sont les réactions (1) et/ou (4) qui interviennent. Des analyses par diffraction de rayons X sur les catalyseurs après test ont été effectuées. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure IV.4.

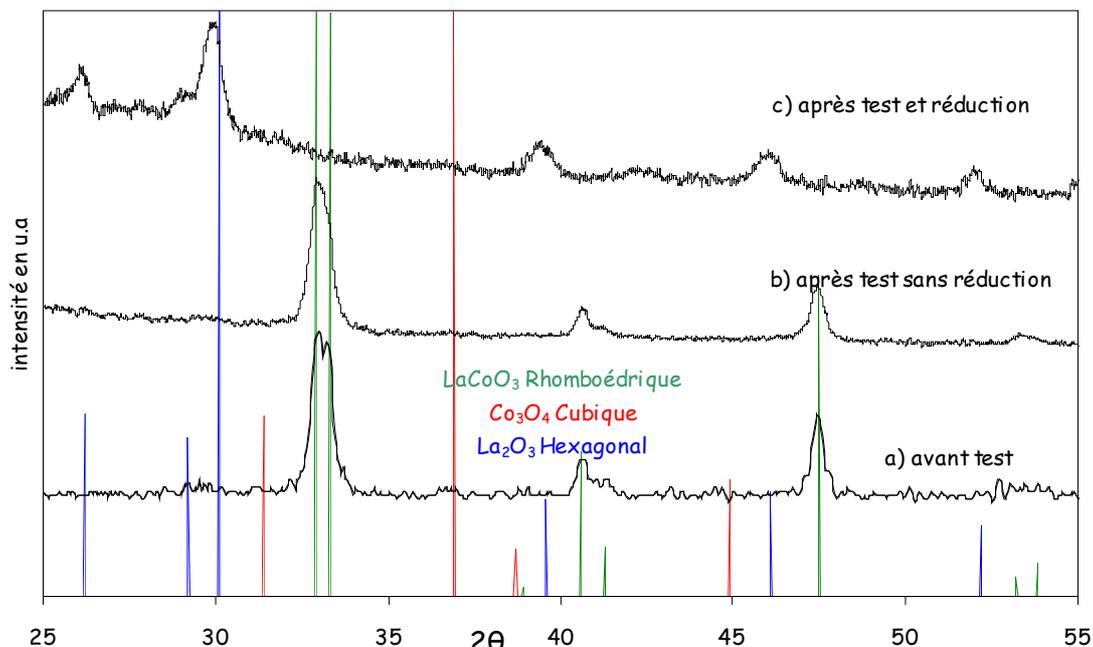


Fig.IV.4. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  avant test (a) puis après exposition sous mélange réactionnel constitué de 0,15% de NO, et de 0,5% de  $\text{CH}_4$  de la température ambiante jusqu'à 500°C et précédé d'un traitement sous air (b) et sous  $\text{H}_2$  (c).

Le diffractogramme de la figure IV.4.b. montre la conservation de la structure pérovskite après exposition sous mélange réactionnel et en absence de traitement réducteur préalable. Ce n'est pas le cas pour le catalyseur préalablement réduit sous  $\text{H}_2$ , comme le montre le diffractogramme de la figure IV.4.c. Seule une phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  est observée, aucune raie correspondant à l'oxyde de cobalt, ou à la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , n'est détectée. Ce résultat pourrait être expliqué par une bonne dispersion de ces phases sur l'oxyde de lanthane. A ce stade, ces observations ne permettent pas de conclure sur une reconstruction en surface ou non de la structure pérovskite au cours de la réaction.

#### IV.1.2 Influence de l'ajout d'oxygène

##### a) Etude après traitement réducteur

L'influence de l'ajout d'oxygène a été étudiée sur les performances de  $\text{LaCoO}_3$  après traitement réducteur à 500°C, sous un mélange constitué de 0,15%NO, 0,5% de  $\text{CH}_4$  et de 0,2%, 1% puis 3% de  $\text{O}_2$ . L'évolution de la conversion de NO, de  $\text{CH}_4$  et de la sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$  sont représentées sur la figure IV.5 suivante.

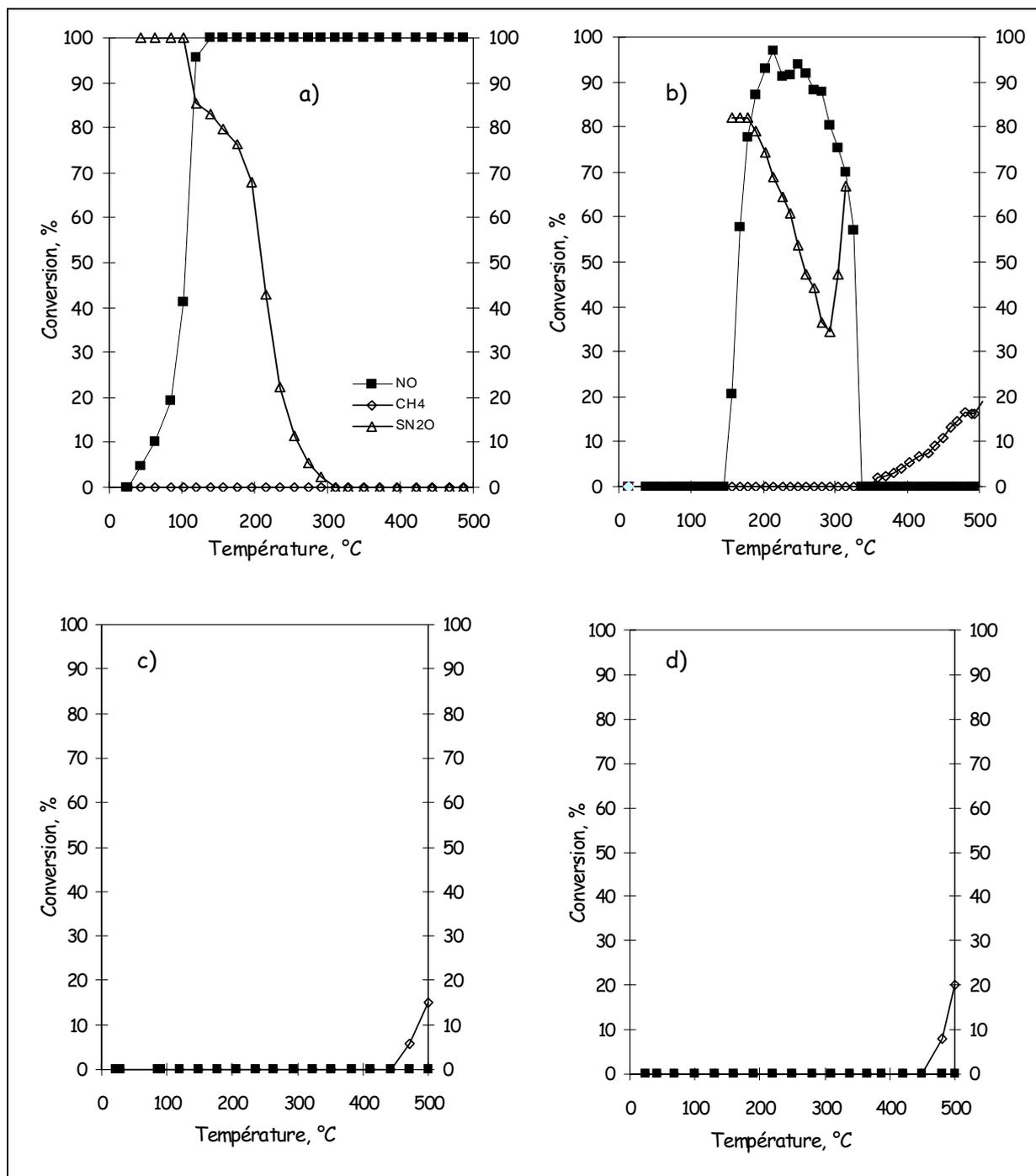


Fig.IV.5: Evolution de la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> après traitement réducteur sous hydrogène pur à 500°C d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub>, en absence d'oxygène (a) puis en présence de 0,2% (b), 1% (c) puis 3% de O<sub>2</sub> (d).

Lorsqu'on ajoute 0,2% d'oxygène (Fig.IV.5.b), une consommation de NO est observée entre 150°C et 360°C. Elle débute à plus haute température qu'en absence d'oxygène, tandis qu'aucune conversion de méthane n'est détectée, dans ce domaine de température. La conversion de NO augmente rapidement pour atteindre 90% entre 200°C et 300°C. Au-delà, elle diminue rapidement pour devenir nulle à 350°C. La sélectivité de transformation de NO

en  $N_2O$  varie de 80% à 150°C à 33% à 300°C. Ces résultats soulignent une compétition entre NO et  $O_2$  pour réoxyder le catalyseur, dans ce domaine de température. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude thermogravimétrique. Pour un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,2% de  $O_2$ , la réoxydation du catalyseur dure 2h, elle démarre à 150°C et est complète à 360°C. Au-delà de 360°C, aucune conversion de NO n'est observée, la même observation est faite en présence de 1% (Fig.IV.5.c) puis de 3% de  $O_2$  (Fig.IV.5.d.). Seule la conversion de méthane en  $CO_2$  est observée à partir de 360°C, en présence de 0,2% de  $O_2$ . Elle est totale à 500°C. Un accroissement de la pression partielle d'oxygène inhibe l'oxydation du méthane par  $O_2$ , la conversion débutant à plus haute température vers 450°C avec 1% et 3% d' $O_2$  et demeurant incomplète à 500°C.

Quelle que soit la teneur en oxygène, la conversion de méthane varie entre 16% et 20% à 500°C. La réaction est totale en présence de 0,2% de  $O_2$ , puisque c'est le maximum de conversion pouvant être observé dans ces conditions, alors qu'elle n'est que partielle lorsque la teneur en oxygène est augmentée, puisqu'inférieure à 100% en présence de 1% et 3% de  $O_2$ . La formation de  $CO_2$ , par oxydation de  $CH_4$ , dans un domaine où NO n'est plus converti, est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature sur d'autres catalyseurs, montrant que  $CH_4$  n'est pas un réducteur sélectif. Il réagit avec  $O_2$  plutôt qu'avec NO. Cependant, l'ajout d'oxygène exerce un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène, puisqu'elle débute à plus haute température lorsque la teneur en oxygène augmente. Cet effet peut s'expliquer de différentes façons : soit il s'agit d'un simple effet inhibiteur, soit l'introduction d'oxygène altère les propriétés d'adsorption du catalyseur,  $O_2$  se chimisorbant fortement à la surface du catalyseur et bloquant alors les sites d'adsorption de NO et  $N_2O$ , soit la présence d'oxygène entraîne l'oxydation du cobalt métallique en cobalt oxydé favorisant la réaction  $CH_4+O_2$ .

Nous avons alors voulu vérifier si la structure pérovskite était reconstruite après exposition sous mélange réactionnel oxydant (3% de  $O_2$ ). Le diffractogramme enregistré est représenté sur la figure IV.6.

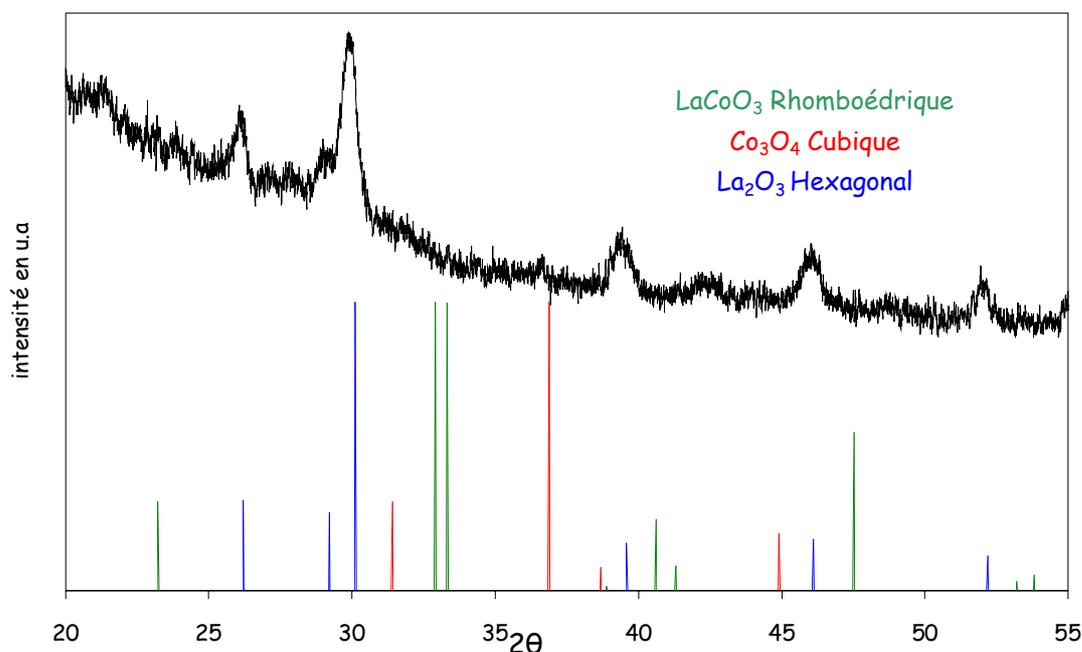


Fig.IV.6. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  après traitement sous  $\text{H}_2$  pur à  $500^\circ\text{C}$  puis réoxydation sous mélange réactionnel oxydant constitué de 0,15% de NO, 0,5% de  $\text{CH}_4$ , et 3% de  $\text{O}_2$  au cours d'une montée de température de la température ambiante jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ .

L'allure du diffractogramme ne montre pas de reconstruction, même partielle, de la pérovskite. Les raies majoritairement observées sont caractéristiques de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La raie à  $2\theta = 37^\circ$  de faible intensité, souligne la présence vraisemblable d'une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cette observation semble montrer que la réoxydation massive jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  de  $\text{Co}^0$  en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est favorisée. Aucune raie relative à la structure pérovskite n'apparaît. Cette dernière ne serait donc pas reconstruite après exposition sous mélange réactionnel, même en excès d'oxygène. Cependant, ce résultat ne rend pas compte des évolutions de surface susceptibles de se produire au cours de la réaction. Celles-ci étant indiscernables par diffraction de rayons X.

### ***b) Etude en absence de traitement réducteur***

Pour comparaison, l'étude a été effectuée sur  $\text{LaCoO}_3$  en absence de traitement réducteur et en présence de 3% d'oxygène. Les résultats sont reportés sur la figure IV.7.

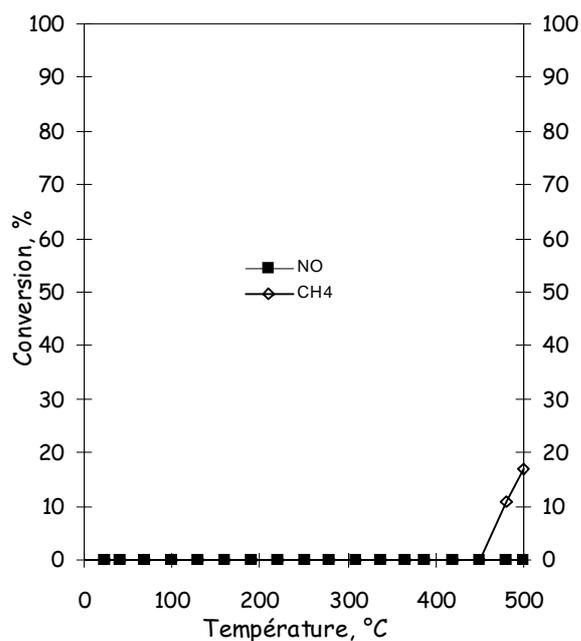


Fig.IV.7: Evolution de la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub>, et 3% de O<sub>2</sub>.

On observe uniquement la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> à partir de 450°C. Ce résultat conforte l'idée que la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> est favorisée sur les espèces cobalt oxydé. Il est intéressant de faire un parallèle avec les résultats obtenus sur la figure IV.5.d. Ceux-ci concernent l'étude de la réaction NO+CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> dans les mêmes conditions expérimentales sur un échantillon préalablement réduit. Les mêmes tendances sont observées avec une conversion de CH<sub>4</sub> débutant vers 450°C. Ce résultat pourrait suggérer que, partant initialement de catalyseurs de composition de surface complètement différente, ceux-ci évolueraient au cours de la réaction vers un même état de surface. A ce stade, il est difficile de dire si au cours de la réaction, on forme LaCoO<sub>3</sub> ou au contraire Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, consécutivement à la réoxydation du catalyseur préalablement réduit. Ainsi, au vu de ces résultats, et de l'absence d'activité de LaCoO<sub>3</sub> pour la réaction NO+CH<sub>4</sub>, nous avons essayé d'améliorer les performances de cette dernière en ajoutant du palladium, l'objectif étant d'établir une synergie entre les propriétés de réductibilité de LaCoO<sub>3</sub> et la phase métallique.

#### IV.2 Etude des performances du palladium dispersé sur différents supports

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'influence de l'ajout d'oxygène sur les performances du palladium supporté sur LaCoO<sub>3</sub>.

IV.2.1 Influence de l'ajout d'oxygène

a) Pd/LaCoO<sub>3</sub>

Les mêmes expériences que celles précédemment effectuées sur LaCoO<sub>3</sub> en programmation de température ont donc été effectuées sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> après un traitement d'activation sous H<sub>2</sub>. Les courbes de conversion et de sélectivité sont représentées en fonction de la température sur la figure IV.8 suivante.

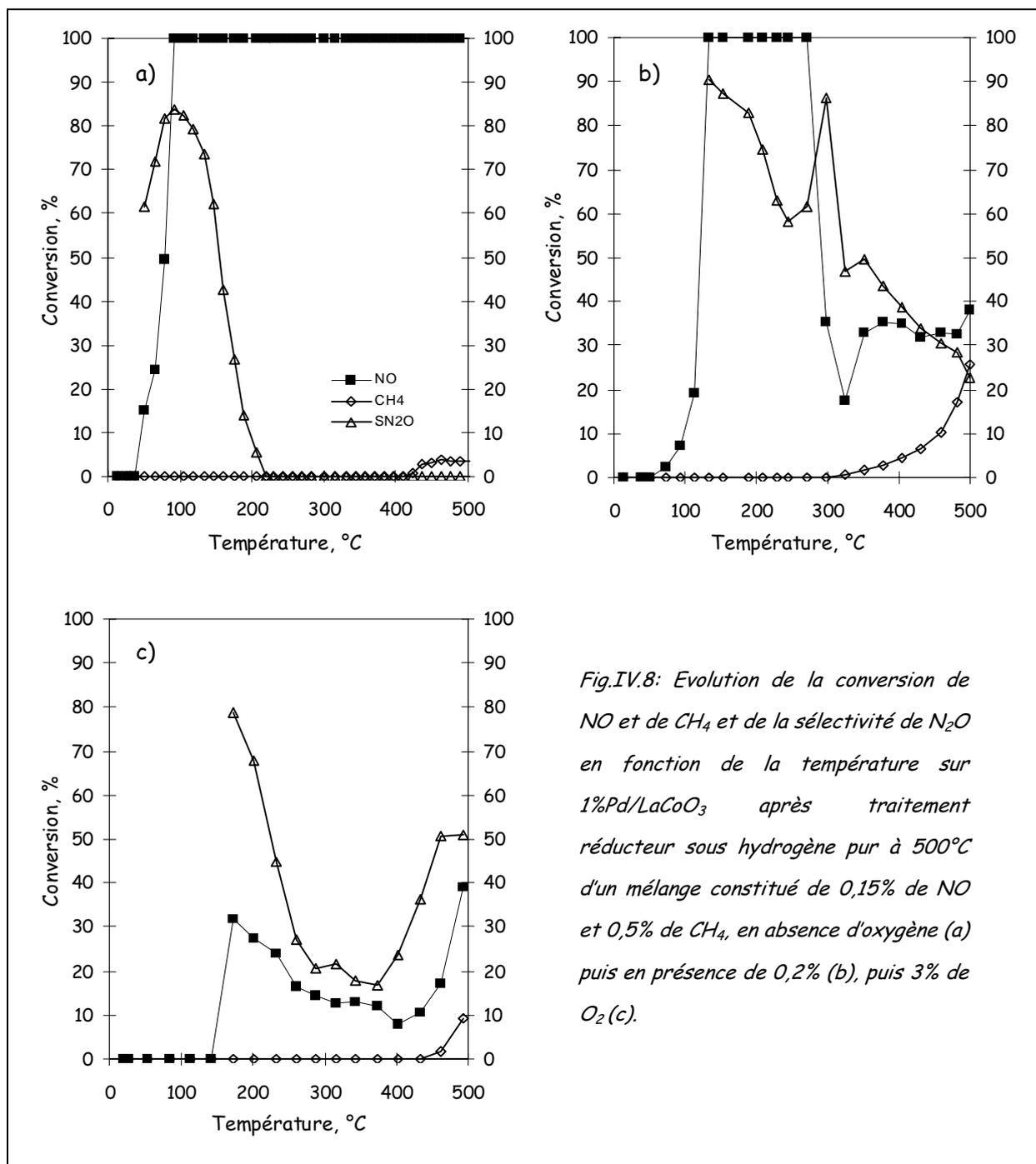


Fig.IV.8: Evolution de la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> après traitement réducteur sous hydrogène pur à 500°C d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub>, en absence d'oxygène (a) puis en présence de 0,2% (b), puis 3% de O<sub>2</sub> (c).

En absence d'oxygène, la comparaison des profils de conversion et de sélectivité obtenues sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> (Fig.IV.8.a.) et sur LaCoO<sub>3</sub> (Fig.IV.5.a.), ne montre pas de différences significatives. Cependant, une faible conversion de CH<sub>4</sub> intervient à partir de 420°C sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. Elle est inférieure à 5% entre 420°C et 500°C. Dans ce cas, la réduction de NO par le méthane opère très faiblement, alors qu'elle n'est pas observée sur LaCoO<sub>3</sub>, où seule la réoxydation du support est observée. En présence de 0,2% de O<sub>2</sub>, les figures IV.8.b. et IV.5.b, montrent un comportement catalytique assez semblable des deux solides. Cependant, en présence de palladium, à partir d'environ 300°C, lorsque la transformation de NO n'est plus totale, ce qui correspond vraisemblablement à la fin de la réoxydation du catalyseur, la conversion de NO augmente de nouveau et coïncide avec celle de CH<sub>4</sub>. La présence de palladium catalyserait la réduction de NO par CH<sub>4</sub>. Cependant, la compétition entre les réactions CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>+NO subsiste toujours. Elle semble, cependant, nettement moins en faveur de CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> que sur LaCoO<sub>3</sub> seul, puisque la conversion totale de CH<sub>4</sub> est supérieure à celle correspondant uniquement à l'oxydation de CH<sub>4</sub> par NO comme le montre la figure IV.9.

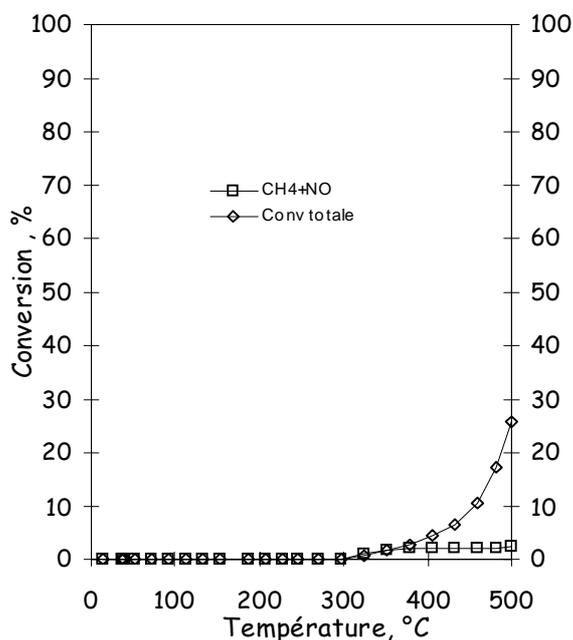


Fig.IV.9: Evolution de la conversion globale de CH<sub>4</sub> avec celle ayant trait à la réaction NO + CH<sub>4</sub> en fonction de la température sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> d'un mélange constitué de 0,15% de NO, 0,5% de CH<sub>4</sub> et 0,2% de O<sub>2</sub> après traitement réducteur à 500°C.

Avec 3% de O<sub>2</sub>, la situation est très différente avec LaCoO<sub>3</sub> (Fig.IV.5.c) et Pd/LaCoO<sub>3</sub> (Fig.IV.8.c) puisqu'on consomme NO en présence de palladium. Nous attribuons la conversion de NO à basse température (jusqu'à 400°C), à la réoxydation du support et celle au dessus de cette température, à la réaction NO+CH<sub>4</sub>, en partie au moins. Comme sur LaCoO<sub>3</sub> seul, on constate l'effet inhibiteur de l'oxygène sur l'activité du catalyseur, par l'augmentation de la

température de début de conversion de  $\text{CH}_4$  (et de l'augmentation de celle de NO), par rapport aux résultats avec 0,2% de  $\text{O}_2$ . Il est donc clair que la présence de palladium entraîne un gain d'activité à la fois sur la réoxydation du catalyseur par NO et sur la réaction catalytique  $\text{NO}+\text{CH}_4$ . Nous avons voulu vérifier la structure de l'échantillon après prétraitement sous hydrogène et test avec 3% d'oxygène. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure IV.10.

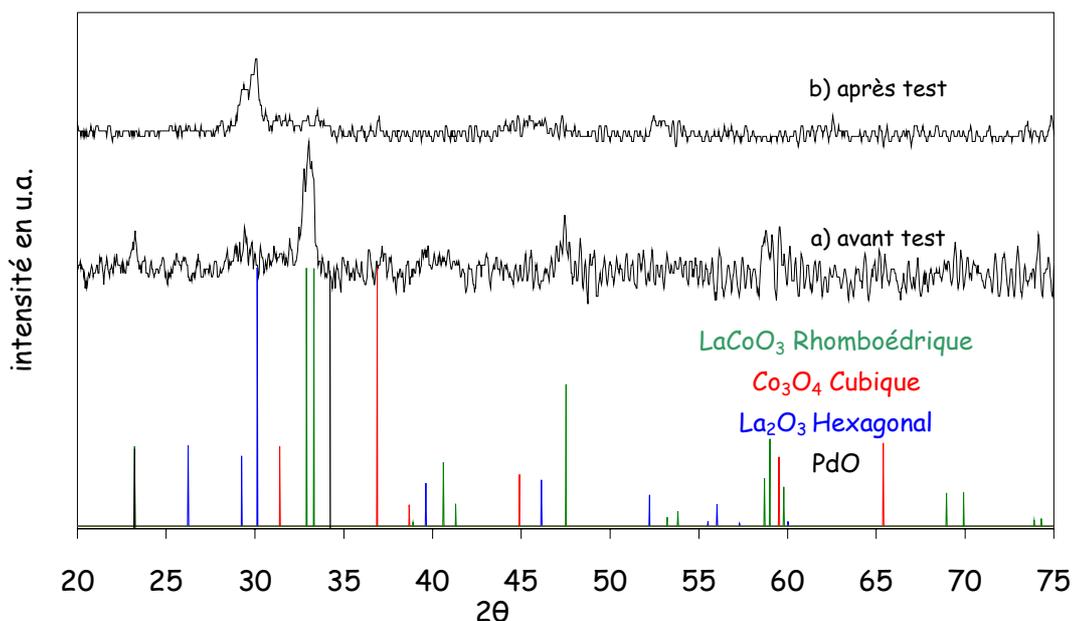


Fig.IV.10. Analyse par diffraction de rayons X de 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> avant test (a) puis après traitement sous H<sub>2</sub> d'une nuit à 500°C et exposition sous mélange réactionnel constitué de 0,15% de NO, et de 0,5% de CH<sub>4</sub> de la température ambiante jusqu'à 500°C (b).

Le diffractogramme obtenu après test (Fig.IV.10.b.) ne montre pas de reconstruction de la pérovskite comme précédemment observé (Fig.IV..6). Seule la présence de l'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et de l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, est mise en évidence. Ainsi, ce n'est pas la reconstruction massive de la pérovskite qui permet d'expliquer l'amélioration des performances en présence de palladium. A ce stade, il est difficile de dire si le gain d'activité est dû une amélioration de l'adsorption de NO (et donc son activation), ou de la dissociation de NO. L'adsorption de NO, O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sur le métal noble semble être une étape indispensable pour l'activation de la réaction  $\text{NO}+\text{CH}_4$ . Nous avons, par la suite, comparé les performances du palladium dispersé sur d'autres supports que LaCoO<sub>3</sub>. L'étude a été effectuée en utilisant l'alumine puis un oxyde mixte de type cérine-zircone.

b) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'influence de l'ajout d'oxygène a donc été étudiée sur les performances du palladium dispersé sur une alumine  $\gamma$ , de surface spécifique voisine de 100 m<sup>2</sup>/g, après activation sous hydrogène à 500°C. Les conversions de NO, de CH<sub>4</sub> et la sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub>O en fonction de la température sont reportées sur la figure IV.11.

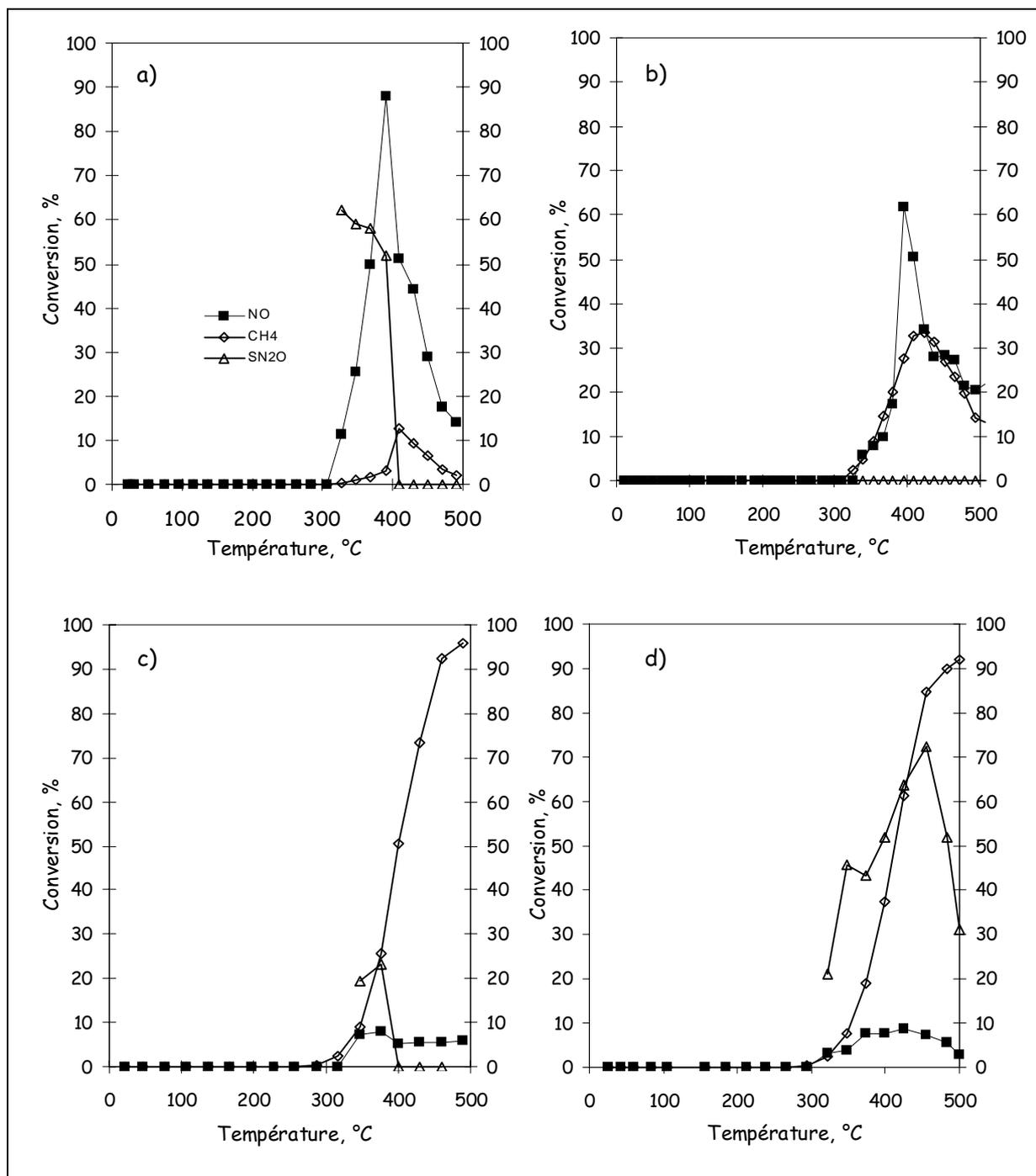


Fig.IV.11: Evolution de la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement réducteur sous hydrogène pur à 500°C d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub> en absence d'oxygène (a) puis en présence de 0,2% (b), 1% (c) puis 3% de O<sub>2</sub> (d).

La figure IV.12 illustre l'évolution de la conversion de CH<sub>4</sub> s'il avait réagi avec NO et la conversion globale du méthane pour chaque test.

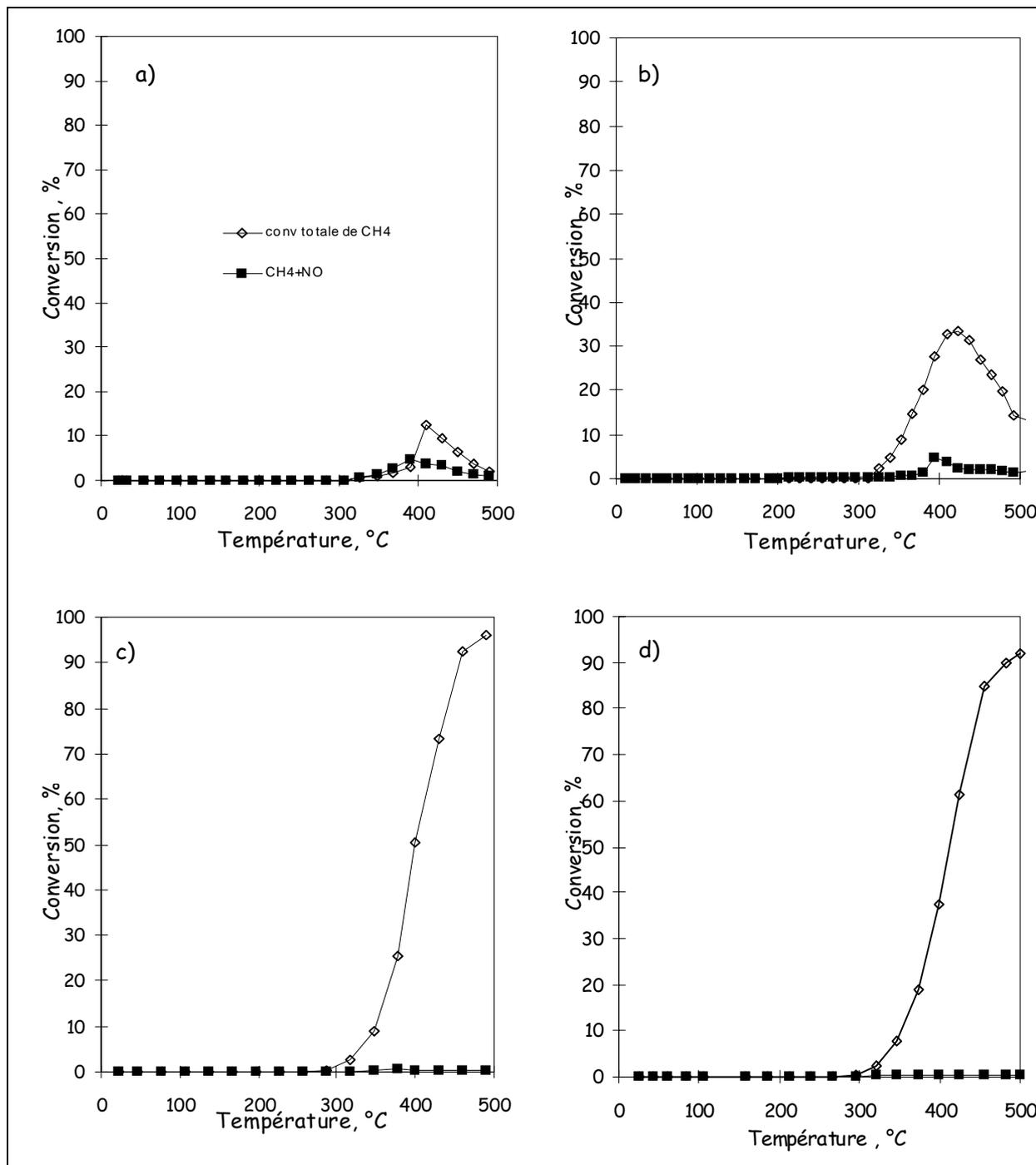


Fig.IV.12: Evolution de la conversion globale de CH<sub>4</sub> avec celle ayant trait à la réaction NO + CH<sub>4</sub> en fonction de la température sur 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub> après traitement réducteur à 500°C en absence de O<sub>2</sub> (a), avec 0,2% (b), 1% (c) puis 3% (d) de O<sub>2</sub>.

En absence d'oxygène (Fig.IV.11.a.), la conversion de NO débute à 300°C. NO est transformé majoritairement en N<sub>2</sub>O, il faut atteindre des températures supérieures à 400°C pour convertir NO sélectivement en N<sub>2</sub>. La conversion de NO atteint 90% à 400°C puis diminue

pour atteindre 15% à 500°C. Au-delà de 350°C, la conversion de CH<sub>4</sub> due à la réaction NO+CH<sub>4</sub> est inférieure à la conversion totale (Fig.IV.12.a). Cette différence indique la présence d'un processus de disparition supplémentaire du méthane, déjà observé sur des catalyseurs à base de métaux nobles, lors de l'étude de la réaction NO+CO [8]. La décomposition de CH<sub>4</sub> avec dépôt de carbone intervient vraisemblablement, et explique la désactivation du catalyseur.

En présence de 0,2% d'oxygène (Fig.IV.11.b.), les conversions de NO et du méthane débutent à la même température, 330°C. Elles augmentent ensuite pour atteindre un maximum de 62% à 400°C pour NO, et de 35% à 410°C pour CH<sub>4</sub>. Au-delà, on observe une diminution des conversions de NO et de CH<sub>4</sub>. En présence de 0,2% de O<sub>2</sub>, le maximum d'activité est observé à la même température, mais la conversion maximale est plus faible d'environ 30%, qu'en absence d'oxygène.

En présence de 1% puis 3% d'oxygène (Fig.IV.11.c.) et (Fig.IV.11.d.), un effet inhibiteur de l'ajout d'oxygène est observé sur la réduction de NO par le méthane. La conversion de NO observée entre 350°C et 500°C est inférieure à 9%, tandis que la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> est favorisée (Fig.IV.12.c et IV.12.d), la conversion du méthane atteignant plus de 90% à 500°C. Ces résultats montrent que sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'ajout d'oxygène favorise la réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène, au détriment de la réaction NO+CH<sub>4</sub>. Remarquons que l'on n'observe pas de maximum de CH<sub>4</sub>, comme dans les figures IV.11.a et IV.11.b. Ceci montre que, soit la décomposition de CH<sub>4</sub> est favorisée par la présence d'oxygène, soit que le carbone déposé est ensuite oxydé par O<sub>2</sub>.

### c) Pd/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

La même étude a été effectuée avec le palladium dispersé sur un oxyde mixte cérine-zircone qui présente comme les pérovskites, des propriétés de mobilité des espèces oxygène. Le support Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>, dont la surface spécifique est voisine de 140 m<sup>2</sup>/g, a été sélectionné au regard de ses meilleures performances pour la réaction NO+CO, et la décomposition de N<sub>2</sub>O, comparé aux autres oxydes mixtes cérine-zircone [9-10]. Les résultats sont reportés sur la figure IV.13.

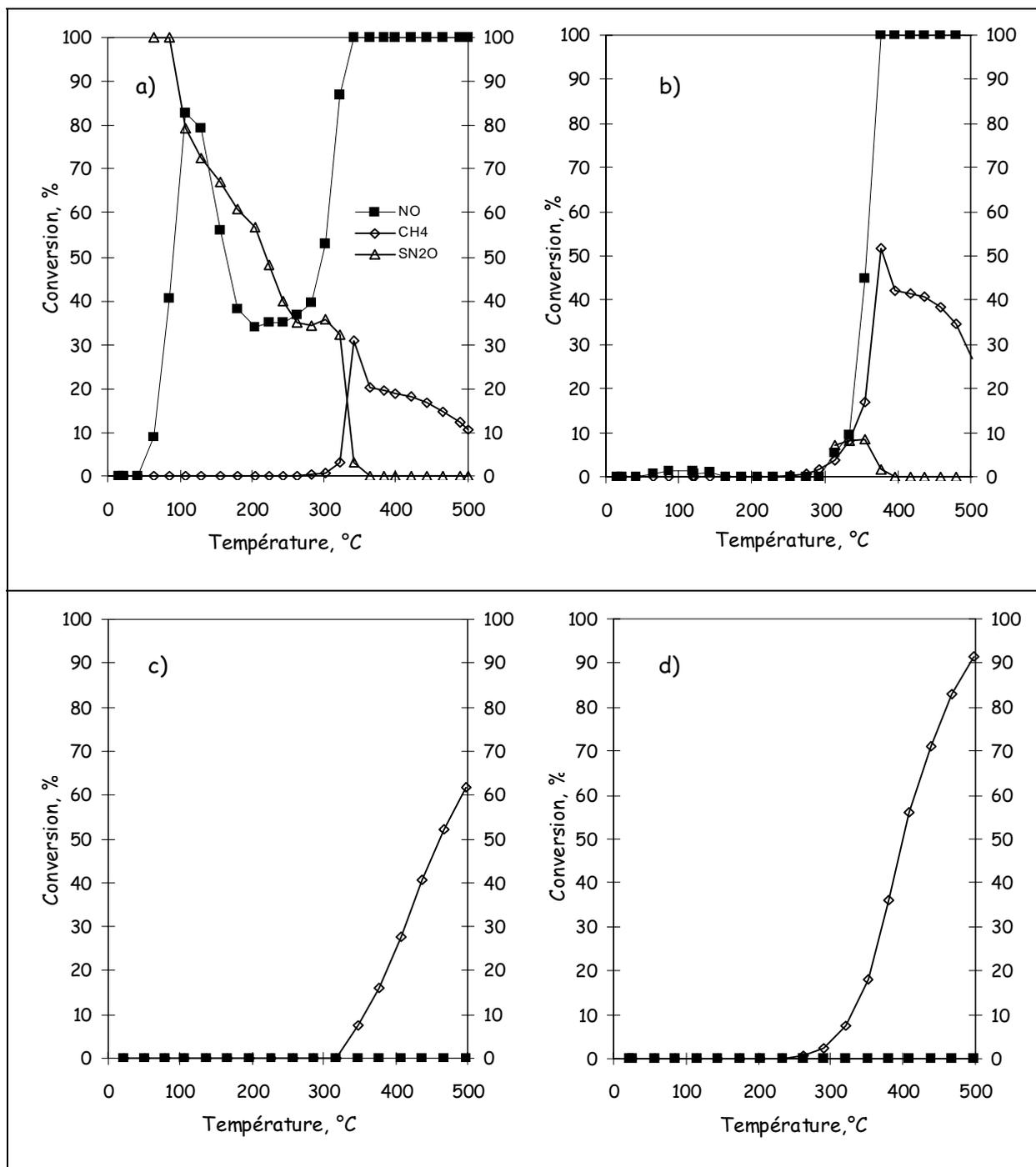


Fig.IV.13 Evolution de la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur 0,5%Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> après traitement réducteur sous hydrogène pur à 500°C d'un mélange constitué de 0,15% de NO et 0,5% de CH<sub>4</sub> en absence d'oxygène (a) puis en présence de 0,2% (b), 1% (c) puis 3% de O<sub>2</sub> (d).

En absence d'oxygène (Fig.IV.13.a.), on observe une variation complexe de la conversion de NO en fonction de la température. Deux domaines de conversion sont observables. L'un, entre 50°C et 300°C, où aucune transformation de CH<sub>4</sub> n'est observée, correspond à la réoxydation du support. La cérine est connue pour être un support réductible, et l'introduction de zirconium a pour conséquence d'accroître sa réductibilité. Au-delà de

300°C, NO est complètement converti en N<sub>2</sub>, et une conversion de CH<sub>4</sub> est observée. Elle est de 30% à 330°C et diminue pour atteindre 10% à 500°C. La réduction catalytique de NO par CH<sub>4</sub> a donc lieu lorsque le support est réoxydé. Il faut noter que CH<sub>4</sub> est converti en excès, vraisemblablement par craquage, par rapport à la réaction NO+CH<sub>4</sub> (une conversion maximum de 7,5% pour CH<sub>4</sub> correspondrait à 100% de conversion de NO). En présence de 0,2% d'oxygène, on n'observe pas de consommation de NO à basse température. Le support n'est donc ici réoxydé que par O<sub>2</sub>. Ceci est une différence importante par rapport à LaCoO<sub>3</sub>, pour lequel la réoxydation par NO se produit avant que tout O<sub>2</sub> soit consommé, ce qui montre que ce dernier support est bien plus réactif vis-à-vis de NO que Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>. A partir de 300°C, lorsque le support est réoxydé, on observe à nouveau la réduction de NO par CH<sub>4</sub>, en même temps que l'oxydation de CH<sub>4</sub> par O<sub>2</sub>. L'analogie de comportement de Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> avec 0,2% de O<sub>2</sub> ou sans O<sub>2</sub>, au dessus de 300°C, vis-à-vis de la conversion de NO, suggère qu'en présence de O<sub>2</sub>, tout l'oxygène est d'abord consommé par CH<sub>4</sub>, ensuite la réaction NO+CH<sub>4</sub> se produit en absence d'oxygène. Il est donc clair que sur ce catalyseur, l'oxydation de CH<sub>4</sub> par O<sub>2</sub> est très favorisée par rapport à la réaction NO+CH<sub>4</sub>. Ceci est confirmé par les résultats de la figure IV.13.c et IV.13.d, où seul le méthane est converti. On met donc en évidence une différence importante avec Pd/LaCoO<sub>3</sub>. Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> est très actif vis-à-vis de la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, celle-ci est toujours plus rapide que CH<sub>4</sub>+NO. Par contre, en absence d'oxygène, cette dernière réaction est bien plus rapide que sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. Ce type de solide serait donc intéressant lorsque la teneur en oxygène est faible, par contre il est inutilisable pour la réduction de NO par CH<sub>4</sub> en excès d'oxygène. Rappelons que la décomposition de CH<sub>4</sub> intervient également en absence d'oxygène (Fig.IV.13.a et IV.13.b). Un excès de conversion de CH<sub>4</sub> avec 0,2% de O<sub>2</sub> et 0,15% de NO est observé. En effet, l'oxydation de CH<sub>4</sub> consommerait seulement 27,5% du méthane initial.

Les catalyseurs Pd/CeO<sub>2</sub> et Pd/ZrO<sub>2</sub> ont ensuite été synthétisés et leurs performances ont été étudiées en présence de 3% d'oxygène. Les profils de conversion de NO et de CH<sub>4</sub> sont reportés sur la figure IV.14 et comparés à ceux obtenus sur Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>.

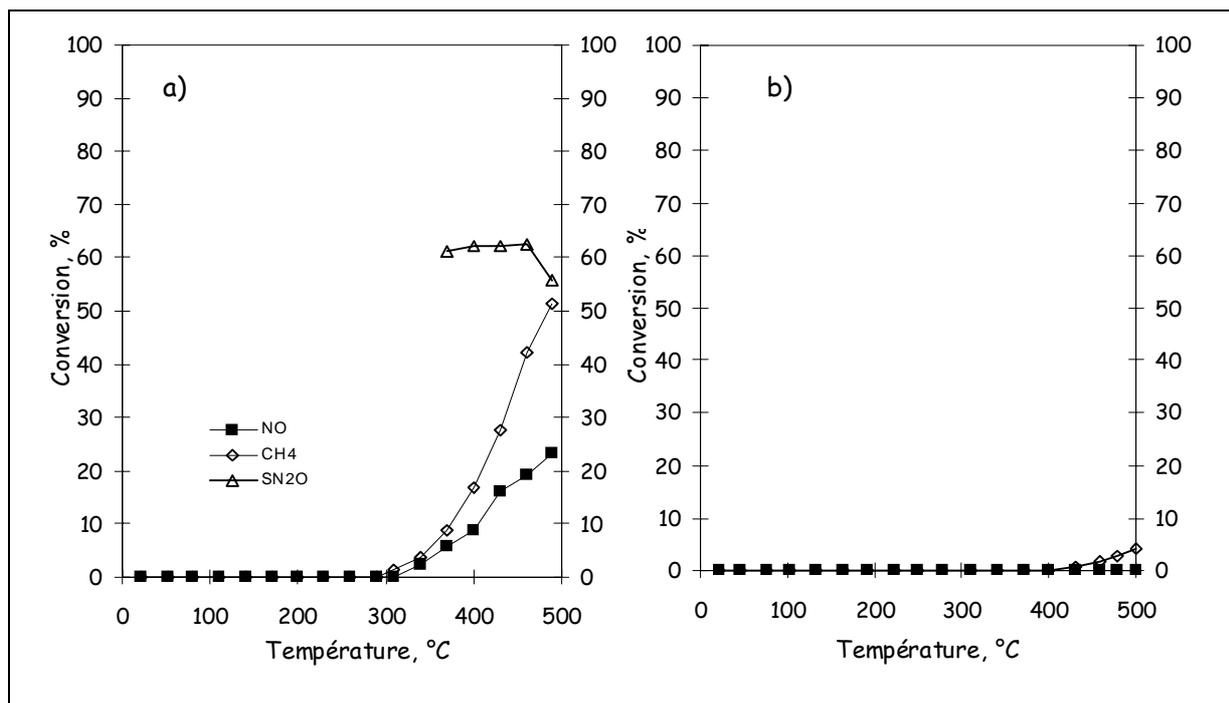


Fig.IV.14: Evolution de la conversion de NO, de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15% de NO, 0,5% de CH<sub>4</sub> et 3% de O<sub>2</sub> après traitement réducteur à 500°C sur 0,5%Pd/ZrO<sub>2</sub> (a) et 0,5%Pd/CeO<sub>2</sub> (b)

Aucune conversion de NO n'est observée sur Pd/CeO<sub>2</sub> (Fig.IV.14.b.) tandis que sur Pd/ZrO<sub>2</sub> (Fig.IV.14.a.) elle débute à 300°C et atteint 23% à 500°C. Ces résultats montrent que le catalyseur Pd/CeO<sub>2</sub> est beaucoup moins actif que Pd/ZrO<sub>2</sub> pour les deux réactions. On a vu que le catalyseur Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> (Fig.IV.13.d) ne convertit pas NO, en présence d'un excès de O<sub>2</sub>, en revanche, il présente les meilleures performances pour la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, la conversion du méthane atteignant 92% à 500°C. Le résultat le plus surprenant est la meilleure activité de Pd/ZrO<sub>2</sub> en réduction de NO par le méthane, comparée à l'oxyde mixte Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub>. A noter que la recharge des lacunes se ferait mieux avec O<sub>2</sub> qu'avec NO. Ce résultat montre l'influence du support sur les propriétés catalytiques. Généralement l'incorporation de Zr dans le réseau cristallin de CeO<sub>2</sub> accroît la mobilité des oxygènes de CeO<sub>2</sub>, les rendant beaucoup plus réactifs pour la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>. Ce phénomène est sans doute à l'origine de l'effet de synergie observé en oxydation de CH<sub>4</sub> par O<sub>2</sub> sur Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> comparé à Pd/CeO<sub>2</sub> et Pd/ZrO<sub>2</sub>.

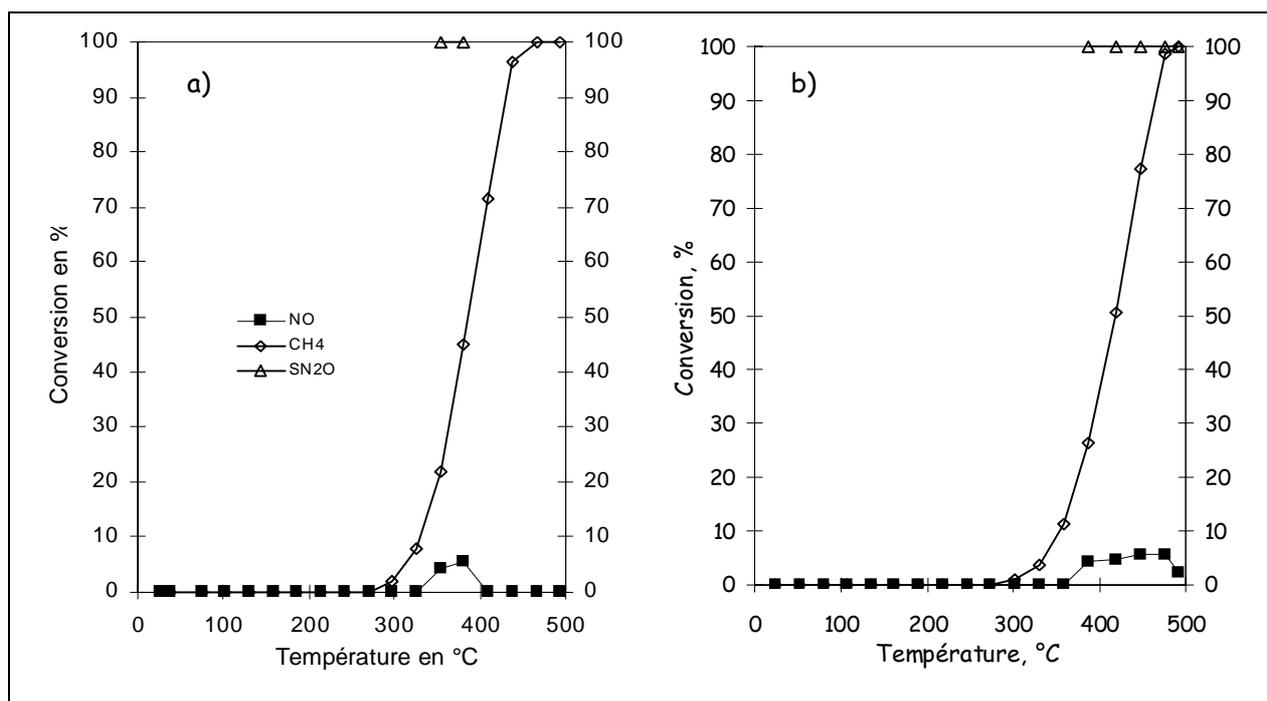
Au vu de ces résultats, et tout particulièrement ceux obtenus sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, une étude de l'influence du degré d'oxydation du palladium sur la compétition entre les réactions CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>+NO, a été effectuée. Nous avons étudié les performances de ces mêmes catalyseurs, en présence d'un excès d'oxygène après différents traitements, oxydants ou réducteurs à

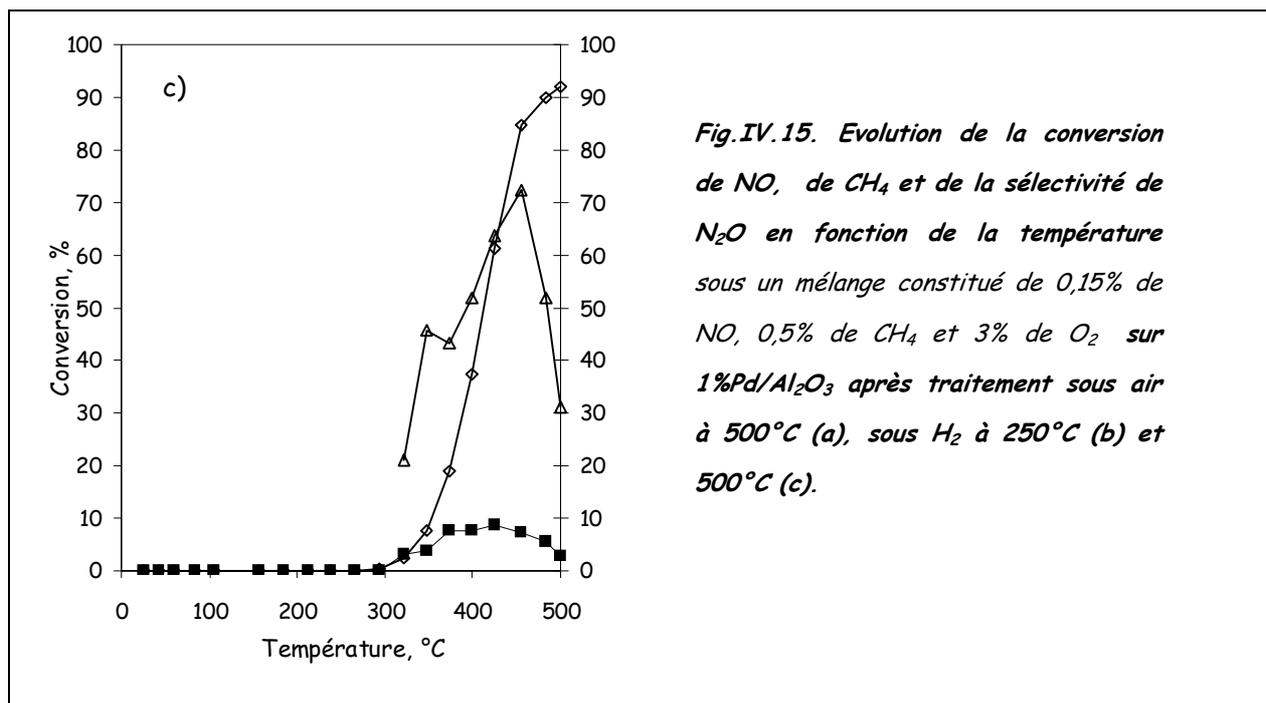
différentes températures. L'objectif est d'étudier l'influence des interactions entre les propriétés de réductibilité du support, tout particulièrement  $\text{LaCoO}_3$ , avec les différents degrés d'oxydation du palladium.

**IV.2.2 Influence de la nature du traitement d'activation sur les performances des différents catalyseurs en présence d'un excès d'oxygène.**

**a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Différents traitements d'activation ont été effectués sur les catalyseurs au Pd supportés : sous air à 500°C et sous H<sub>2</sub> à 250°C et 500°C. Les performances catalytiques ont été évaluées sous un mélange réactionnel, constitué de NO, de CH<sub>4</sub>, et d'un excès d'oxygène (3%). Les résultats obtenus sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont représentés sur la figure IV.15.



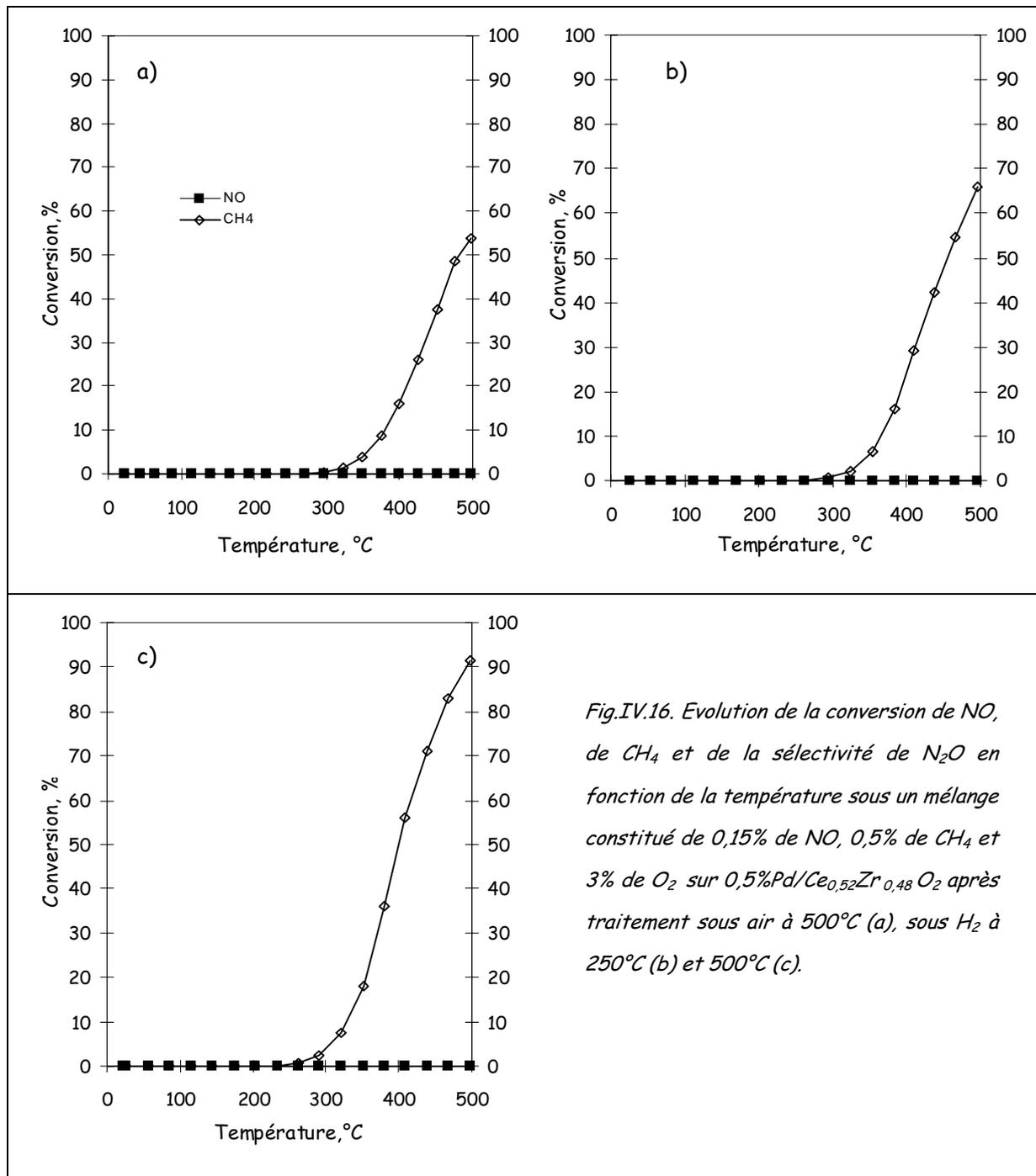


Les résultats montrent que l'oxydation du méthane opère majoritairement sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quelle que soit la nature du traitement d'activation. Cependant, la réduction de NO par CH<sub>4</sub> est légèrement favorisée après traitement réducteur. Le maximum de conversion observé, après traitement à 250°C, est de 6% à 475°C, après traitement à 500°C, il est de 9% à 425°C. NO est transformé complètement en N<sub>2</sub>O après traitement oxydant ou réducteur à 250°C. Un traitement réducteur à 500°C améliore la sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub>. Ces résultats mettent en évidence l'influence du degré d'oxydation du palladium sur la compétition entre les réactions CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>+NO. Après traitement oxydant, le palladium vraisemblablement sous la forme PdO favorise la réaction CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>. La forme réduite du palladium, obtenue après traitement réducteur à 500°C, favorise la réduction de NO par CH<sub>4</sub>. Un comportement intermédiaire est constaté lorsque le palladium n'est réduit qu'à 250°C. En effet, la conversion complète de CH<sub>4</sub> est retardée, tandis que celle de NO est maintenue sur un domaine de température plus important.

La même étude a ensuite été effectuée avec le palladium dispersé sur l'oxyde mixte cérine-zircone.

b) Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats obtenus sur Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> après différents traitements d'activation sont reportés sur la figure IV.16 suivante.



On constate que, quel que soit le prétraitement, Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> est moins actif que Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ceci pouvant être relié à une moins bonne dispersion du palladium sur Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>. Aucune conversion de NO n'est observée en excès d'oxygène. La réaction

$\text{CH}_4 + \text{O}_2$  est favorisée après traitement réducteur, contrairement aux phénomènes observés sur  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La nature de la phase active pour la réaction d'oxydation du méthane sur des catalyseurs au palladium supportés est discutée dans la littérature. Il est généralement accepté que la réaction se fait sur PdO [11]. Cependant, des travaux de Müller, Carstens et Niwa [12-14], ont montré un gain d'activité après traitement réducteur dû à la présence de Pd métal à la surface de PdO. Certains auteurs pensent également que la taille des particules de PdO n'a aucune influence sur l'activité [15,16], d'autres pensent que les petites particules de Pd sont plus actives car elles se réoxydent plus vite [17,18]. Une augmentation de la taille des particules interviendrait après traitement réducteur, ce qui entraînerait une diminution de l'activité. Il n'existe donc pas de consensus entre les différents auteurs concernant la nature de la phase active, l'effet de support ainsi que l'effet d'un traitement réducteur pour la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , sur les catalyseurs au palladium. Les résultats que nous avons obtenus semblent montrer que, sur  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la forme oxydée du palladium serait plus active pour la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . Il convient cependant de rester prudent, un traitement réducteur entraînerait probablement une diminution de la dispersion du palladium. Sur  $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_2$ , on observe le phénomène inverse, qui pourrait être relié à un meilleur degré de réduction soit du palladium, soit du support, après traitement réducteur à 500°C.

### *c) Pd/LaCoO<sub>3</sub>*

L'influence de la nature du traitement d'activation sur les performances catalytiques de  $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$  a également été étudiée. Les résultats sont représentés sur la figure IV.17 suivante.

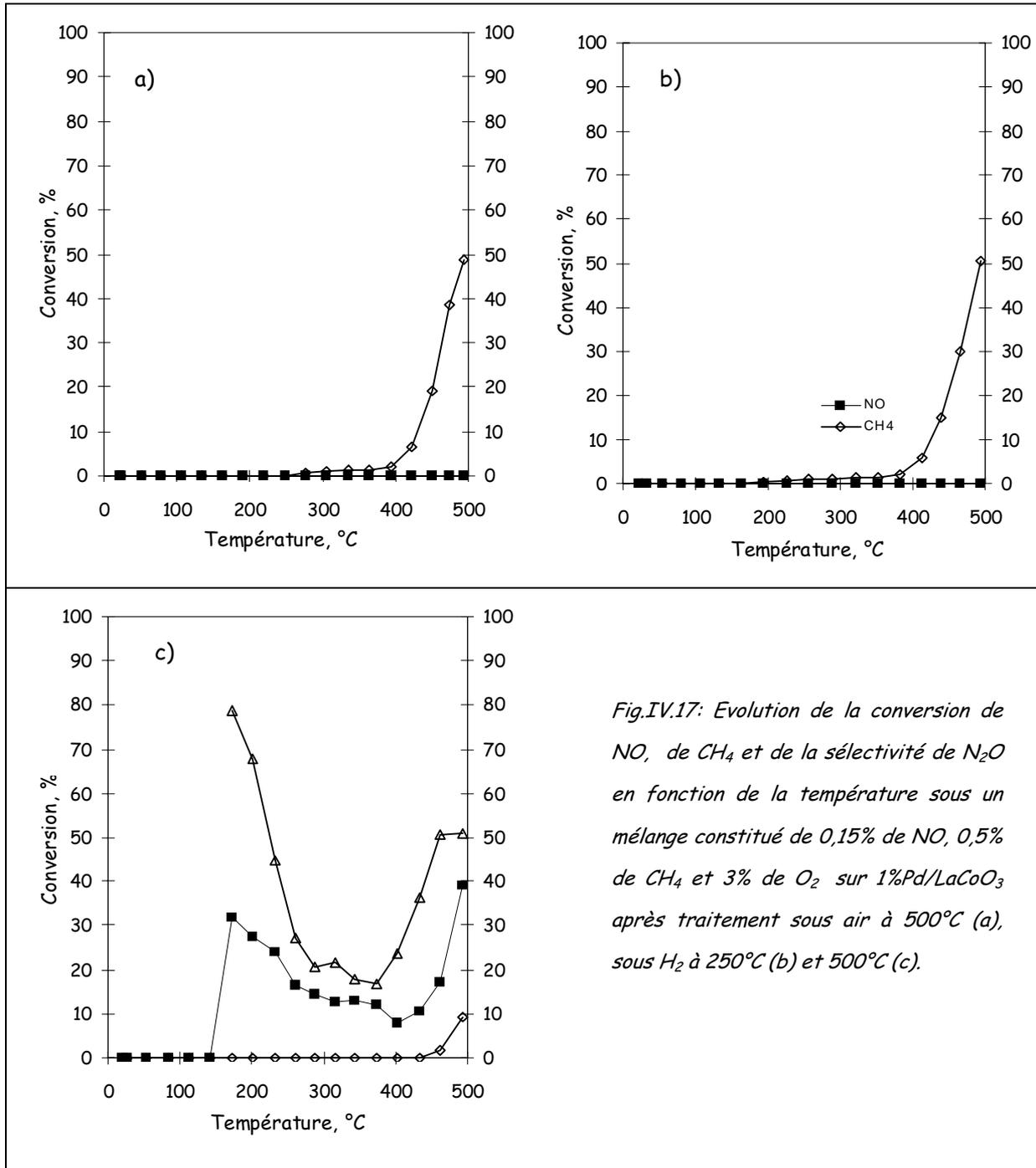


Fig.IV.17: Evolution de la conversion de NO, de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15% de NO, 0,5% de CH<sub>4</sub> et 3% de O<sub>2</sub> sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> après traitement sous air à 500°C (a), sous H<sub>2</sub> à 250°C (b) et 500°C (c).

Après traitement oxydant ou réducteur à 250°C, on constate que seule la réaction d'oxydation du méthane par O<sub>2</sub> opère. La réduction de NO par CH<sub>4</sub> est favorisée après traitement réducteur à 500°C, comme l'ont montré les résultats précédemment discutés.

L'étude de la réduction de NO par le méthane, sur le palladium dispersé sur des supports présentant des propriétés de mobilité des oxygènes, montrent que l'oxydation du méthane est largement favorisée, quel que soit le traitement d'activation. Le palladium dispersé sur  $\text{LaCoO}_3$  améliore la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  après traitement réducteur à haute température. A  $500^\circ\text{C}$ , la conversion de NO est de 40% avec une sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$  de 50%.

En résumé, il semble que, en présence d'un excès d'oxygène, le meilleur catalyseur étudié dans ce chapitre soit  $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$  après réduction à  $500^\circ\text{C}$ , vient ensuite  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$  puis  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le catalyseur  $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_2$  ne conduit qu'à la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . On peut tenter d'expliquer l'évolution des propriétés catalytiques en fonction du support de la façon suivante :

- Les métaux Pd et Co sont actifs pour l'activation et la dissociation de NO, donc pour sa réduction.
- le degré de réduction du palladium dépend de la nature du support. Si celui-ci n'a pas de propriétés oxydantes notables, Pd est facilement réduit par  $\text{H}_2$  à  $250^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Si au contraire, le support est oxydant, (mobilité des espèces oxygène), le palladium sera partiellement oxydé sous forme d'espèces  $\text{Pd}^{+\delta}$ , surtout actives pour l'oxydation de  $\text{CH}_4$  par  $\text{O}_2$ .
- Sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ , Pd est essentiellement sous forme  $\text{Pd}^0$ .  $\text{LaCoO}_3$  serait donneur d'oxygène avec Pd sous forme  $\text{Pd}^{+\delta}$ , mais après sa décomposition (réduction sous  $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  et réoxydation en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), il laisserait Pd au degré d'oxydation 0. Par contre,  $\text{Ce}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_2$  garderait toujours ses propriétés oxydantes même après réduction à  $500^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ .

Les meilleurs catalyseurs pour la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  en présence d'un excès d'oxygène sont donc le palladium dispersé sur la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  et la zircone. Nous avons donc étudié sur ces derniers, l'influence de l'ajout de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.

### IV.2.3 Influence de l'ajout de vapeur d'eau sur les performances de Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pd/ZrO<sub>2</sub>

Les performances de Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pd/ZrO<sub>2</sub> ont donc été étudiées au cours d'une montée de température jusqu'à 500°C, après traitement réducteur à 500°C, sous un mélange constitué de 0,15% de NO, 0,5% de CH<sub>4</sub>, 3% de O<sub>2</sub> et 5% d'H<sub>2</sub>O. Les courbes de conversion de NO, de CH<sub>4</sub> et la sélectivité en N<sub>2</sub>O sont représentées sur la figure IV.18.

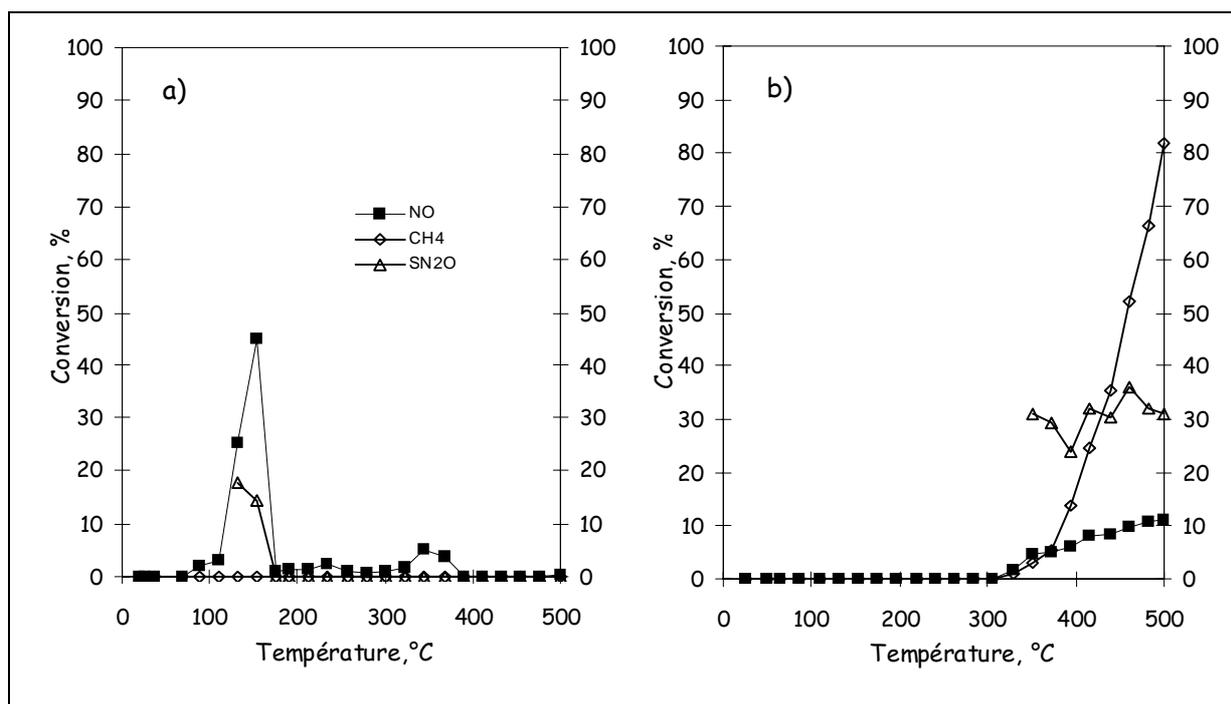


Fig.IV.18: Evolution de la conversion de NO, de CH<sub>4</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15% de NO, 0,5% de CH<sub>4</sub>, 3% de O<sub>2</sub> et 5% d'H<sub>2</sub>O après traitement réducteur à 500°C sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> (a) et 0,5%Pd/ZrO<sub>2</sub> (b)

Les résultats montrent un effet inhibiteur de l'eau sur les performances de chacun des catalyseurs et plus particulièrement sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> (Fig.IV.18.a.). Sur ce dernier, aucune conversion de méthane n'est observée. La conversion de NO opérant entre 100°C et 200°C, et entre 320°C et 380°C, correspond vraisemblablement à la réoxydation du support par NO. Ainsi la réduction de NO par CH<sub>4</sub>, observée précédemment à partir de 420°C, n'opère plus en présence d'eau.

Sur Pd/ZrO<sub>2</sub> (Fig.IV.18.b.), on observe la réaction NO+CH<sub>4</sub> à partir de 300°C comme en absence d'eau, mais la conversion de NO diminue, elle était de 24% à 500°C en absence d'eau

(Fig.IV.14.a), et n'atteint ici que 10%. A l'inverse, la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  est favorisée, la conversion du méthane à 500°C est alors augmentée de 30%.

Ainsi, sur les deux catalyseurs étudiés, la présence d'un excès d'oxygène et de vapeur d'eau exerce un effet inhibiteur sur les performances catalytiques, l'activité observée en réduction de NO par le méthane étant particulièrement faible sur Pd/ZrO<sub>2</sub>, et inexistante sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>.

#### ***IV.2.4 Influence de l'ajout de dioxyde de soufre sur les performances de Pd/LaCoO<sub>3</sub>***

Dans un dernier temps, nous avons ajouté du dioxyde de soufre dans le mélange réactionnel, et étudié la conversion de NO et de CH<sub>4</sub> sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> au cours d'une montée de température jusqu'à 500°C suivie d'une isotherme d'une nuit à cette température, puis d'une seconde montée de température après refroidissement à température ambiante. Le mélange réactionnel est constitué de 0,15% de NO, 0,5% de CH<sub>4</sub>, 3% de O<sub>2</sub>, 5% d'H<sub>2</sub>O et 0,06% de SO<sub>2</sub>. Dans ces conditions, aucune conversion de NO ou de méthane n'a été observée sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. L'objectif était d'effectuer des essais en présence d'eau et de dioxyde de soufre, dans le but d'induire une acidité à la surface du catalyseur par le mélange réactionnel. En effet, outre leurs propriétés oxydo-réductrices, les pérovskites présentent également des propriétés acido-basiques tels que des sites acides de Lewis, mais aussi des sites acides de Brønsted, qui peuvent être induits par la présence d'eau et/ou de dioxyde de soufre [19]. Les résultats rencontrés dans la littérature, et rapportés dans le chapitre I, ont montré que l'acidité du support conditionne les performances des catalyseurs supportés à base de palladium dans la réduction de NO par le méthane. Les meilleurs candidats sont les zéolithes ou les zircons acidifiées. Cependant, les travaux rapportés montrent que l'acidité intrinsèque n'est pas le seul facteur entrant en ligne de compte. En général, les propriétés acides des solides ne sont pas contrôlées, en raison de l'acidité induite par le mélange réactionnel. Par ailleurs, des contradictions apparaissent notamment sur le rôle effectif de la sulfatation du support. Marnellos [20] observe des comportements très différents en réduction de NO par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sur In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La vapeur d'eau a un effet bénéfique sur la réduction des NO<sub>x</sub>, alors que la tendance inverse est observée en présence de SO<sub>2</sub>. Ces résultats s'opposent au comportement du platine où l'eau exerce au

contraire un effet inhibiteur sur la vitesse de conversion des  $\text{NO}_x$  [21]. Ces auteurs interprètent la désactivation du catalyseur par la formation de sulfate d'aluminium, qui a pour conséquence de bloquer les sites d'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$ . Un autre mécanisme est proposé pour expliquer les différences de comportement catalytique de  $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence et en absence de  $\text{SO}_2$ . Dans le premier cas, la formation d'intermédiaires de type  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2\text{N}$  par réaction entre  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{NO}_2$  est proposée, cet intermédiaire pouvant lui-même réagir ultérieurement avec NO. En présence de  $\text{SO}_2$ , l'énergie d'activation apparente supérieure, est interprétée par un mécanisme moins complexe où interviennent des étapes élémentaires mettant en jeu des intermédiaires  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ , résultant d'une oxydation partielle de  $\text{C}_3\text{H}_8$  avec NO pour produire  $\text{N}_2$ . Enfin, très récemment, Li [22] a modifié les propriétés acides de  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en imprégnant l'alumine par de l'acide sulfurique, la sulfatation de l'aluminium générant alors des sites superacides.

Au regard de tous ces résultats, nous avons tenté de générer une acidité à la surface de  $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$  par la présence d'eau et de dioxyde de soufre dans le mélange réactionnel, pour activer la réaction  $\text{NO}-\text{CH}_4$ , mais cela n'a pas été le cas et les essais n'ont pas été concluants.

### **Conclusion**

Les performances du cobalt inséré dans une structure pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , en absence puis en présence de palladium ont été étudiées en réduction de NO par le méthane. La pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  est active, après calcination sous air, pour la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  à partir de  $450^\circ\text{C}$ , en absence d'oxygène. Lorsqu'on ajoute de l'oxygène, c'est alors la réaction d'oxydation du méthane qui est favorisée, la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  n'étant plus observée. Lorsque le palladium est dispersé sur  $\text{LaCoO}_3$ , un traitement d'activation est nécessaire pour obtenir le métal à différents degrés d'oxydation. Lorsque ce traitement est effectué sous hydrogène à  $500^\circ\text{C}$  sur  $\text{LaCoO}_3$ , la structure pérovskite est détruite. Le cobalt se trouve alors dispersé à l'état métallique sur l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Une fois le catalyseur exposé sous mélange réactionnel, une réoxydation par NO et/ou  $\text{O}_2$  se produit plus ou moins rapidement en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange. Cependant, l'analyse structurale de l'échantillon final montre que seule la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  est détectée par diffraction de rayons X, la reconstruction même partielle de la pérovskite n'est pas observée. Ces résultats montrent que, lorsque le palladium est dispersé sur  $\text{LaCoO}_3$ , il est difficile d'optimiser la réduction du métal, sans altérer la structure pérovskite. Nous avons alors étudié l'influence de la nature du traitement d'activation sur les performances catalytiques de Pd/ $\text{LaCoO}_3$ , l'objectif étant d'étudier les propriétés catalytiques du palladium oxydé (PdO) dispersé sur  $\text{LaCoO}_3$ , puis du palladium plus ou moins réduit ( $\text{Pd}_2\text{O}$  ou  $\text{Pd}^0$ ), dispersé sur une structure pérovskite plus ou moins réduite donc détruite. Les performances catalytiques ont donc été évaluées après traitement sous air à  $500^\circ\text{C}$ , puis après traitement sous hydrogène à  $250^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Les meilleures performances ont été observées après traitement réducteur à  $500^\circ\text{C}$ , donc lorsque la pérovskite est détruite, et le palladium et le cobalt présents vraisemblablement sous la forme réduite. Nous avons alors comparé ces performances avec celles du palladium dispersé sur un support inerte, l'alumine. Les résultats ont montré que, quel que soit le traitement d'activation, la réaction d'oxydation du méthane par  $\text{O}_2$  était largement favorisée sur Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces résultats soulignent l'importance des interactions entre le palladium et le cobalt pour activer la réaction de réduction de NO par le méthane en présence d'oxygène. Les performances de Pd/ $\text{LaCoO}_3$  ont

ensuite été évaluées en présence de vapeur d'eau et de dioxyde de soufre. Dans ces conditions, l'activité du catalyseur pour la réaction NO-CH<sub>4</sub> est alors complètement inhibée. Ainsi, notre étude centrée sur les catalyseurs au palladium et au cobalt inséré dans une structure pérovskite, n'a pas abouti à l'obtention de catalyseurs actifs en présence d'oxygène, de vapeur d'eau et de dioxyde de soufre, comparables aux zéolithes échangées au palladium et au cobalt. Ces résultats soulignent l'importance des propriétés acides de la zéolithe dans la stabilisation des phases actives (Pd et Co), à l'origine de l'activité, mais aussi de l'effet de synergie observé en réduction de NO par le méthane.

Une étude a également été effectuée avec le palladium dispersé sur un oxyde mixte cérine zircon, et les performances ont été comparées à celles du palladium supporté sur les oxydes parents. Les résultats ont montré un effet de synergie pour la réaction d'oxydation du méthane par O<sub>2</sub> sur Pd/Ce<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub>, tandis qu'aucune activité en réduction de NO n'est observée. Seul le palladium dispersé sur la zircon présente une activité à partir de 300°C, cependant, la présence d'eau exerce un effet inhibiteur sur la réaction NO+CH<sub>4</sub>.

**Références Bibliographiques**

- [1] Y. Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B1*, (1992) L31.  
[2] Y.Li, J.N. Armor, *Appl. Catal. B2*, (1993) 239.  
[3] Y. Nishizaka, M. Misono, *Chem. Lett.* (1994) 2237.  
[4] A. Ali, W. Alvarez, C.J. Loughran, D.E. Resasco, *Appl. Catal, B 14* (1997) 13.  
[5] M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Lett.* 42 (1996) 185.  
[6] M. Ogura, S. Kage, Y. Sugiura, M. Hayashi, M. Matsuka, E. Kikuchi, *Appl. Catal B 27* (2000) L213.  
[7] F. Bustamante, F. Cordoba, M. Yates, C. Montes, *Appl. Catal. A. Gen.* 234 (2002) 127.  
[8] P. Granger, C. Dathy, J.J. Lecomte, L. Leclercq, G. Mabilon, M. Prigent and G. Leclercq, *J. Catal.* 173 (1998) 304.  
[9] P. Fornasiero, G. Ranga Rao, J. Kaspar, F.L'Erario, M. Graziani, *J. Catal.* 175, (1998), 269.  
[10] P. Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq, *Topics in Catalysis Today*, 16/17, (2001), 1.  
[11] R.Burch, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A* 124, 121 (1995).  
[12] C.A.Müller, M.Maciejewski, R.A.Koepel, A.Baiker, *J.Catal* 166, 36-43 (1997).  
[13] S.C.Su, J.N.Carstens, A.T.Bell, *J.Catal* 176, 125-135 (1998).  
[14] K.Okumura, S.Matsumoto, N.Nishiaki, M.Niwa, *Appl. Catal. B.* 40 151-159 (2003).  
[15] C.F.Cullis, B.M.Williat, *J.Catal* 83, 267 (1983).  
[16] T.R.Baldwin, R.Burch, *Appl.Catal* 66, 337 (1990).  
[17] R.F.Hicks, H.Qi, M.L.Young, R.G.Lee, *J.Catal* 122, 280 (1990).  
[18] P.Briot, M.Primet, *Appl. Catal* 68, 301 (1991).  
[19] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev*, 101 (2001) 1981.  
[20] G.E. Marnellos, E.A. Efthimadis, I.A. Vasalos, *Appl. Catal. B.* 48 (2004) 1.  
[21] E.A. Efthimadis, G.D. Lionta, S.C. Christofarou, I.A. Vasalos, *Catal. Today*, 54 (1999) 439.  
[22] N. Li, A. Wang, L. Li, X. Wang, L. Ren, T. Zhang, *Appl. Catal. B.* 50 (2004) 1.

**CHAPITRE V**

**ETUDE DE LA REDUCTION DE NO PAR L'HYDROGENE**

<b>Introduction</b> .....	151
<b>V.1 Etude des performances de LaCoO<sub>3</sub> en réduction de NO par l'hydrogène</b> .....	152
V.1.1 Réaction NO-H <sub>2</sub> en absence d'oxygène sur LaCoO <sub>3</sub> .....	152
a) Etude après calcination sous air à 600°C .....	152
b) Etude après traitement sous H <sub>2</sub> à 500°C.....	156
V.1.2 Réaction NO-H <sub>2</sub> en présence d'oxygène sur LaCoO <sub>3</sub> .....	162
a) Influence de la teneur en oxygène.....	162
b) Influence de la nature du traitement d'activation .....	166
V.1.3 Comparaison des performances de LaCoO <sub>3</sub> avec celles des oxydes simples La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , et mixtes en réduction de NO par H <sub>2</sub> .....	168
<b>V.2 Influence de la substitution du cobalt sur les propriétés catalytiques</b> .....	171
V.2.1 Comparaison des performances catalytiques de LaMnO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> et LaFeO <sub>3</sub> avec celles de LaCoO <sub>3</sub> pour la réaction NO-H <sub>2</sub> en présence d'un excès d'oxygène.....	171
a) Etude après calcination sous air .....	171
b) Etude après traitement réducteur à 500°C.....	174
V.2.2 Propriétés catalytiques des pérovskites LaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> en réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène.....	176

<b>V.3. Propriétés catalytiques des métaux nobles supportés (palladium et platine) en réduction de NO par H<sub>2</sub> en excès d'oxygène</b> .....	182
V.3.1 Comparaison des performances de Pd/LaCoO <sub>3</sub> et Pt/LaCoO <sub>3</sub> -Influence de la nature du traitement d'activation .....	182
V.3.2. Evaluation des performances de différents catalyseurs au palladium supportés après traitement réducteur à 500°C.....	185
V.3.3. Evaluation des performances de différents catalyseurs au platine supportés après traitement réducteur à 500°C.....	188
V.3.4. Influence de l'ajout de vapeurs d'eau sur les performances en réduction de NO par l'hydrogène.....	190
V.3.5. Influence de l'ajout de dioxyde de soufre sur les performances du palladium et du platine dispersé sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et LaCoO <sub>3</sub> .....	195
<b>Conclusion</b> .....	212
<b>Références bibliographiques</b> .....	213

### **Introduction**

Les résultats de l'étude précédente, ont montré que la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  opérait très difficilement sur l'ensemble des catalyseurs étudiés, particulièrement en présence d'un excès d'oxygène, d'eau, mais aussi de dioxyde de soufre. L'oxydation de  $\text{CH}_4$  par  $\text{O}_2$  étant favorisée, dans ces conditions. Les mêmes études sont rapportées dans ce chapitre, en substituant le méthane par un autre réducteur, plus facile à activer aux basses températures, l'hydrogène.

Ces dernières décennies, la réaction  $\text{NO} - \text{H}_2$  a été largement étudiée mais en absence d'oxygène, en raison de son caractère non sélectif. Très peu de travaux ont été réalisés en présence d'un excès d'oxygène. Néanmoins des études très récentes ont montré que certains catalyseurs à base de métaux nobles étaient actifs dans ces conditions. Par exemple, les travaux de Costa et Efstathiou, précédemment évoqués [1,2], rapportent que le platine supporté sur des pérovskites sont les catalyseurs les plus actifs et les plus sélectifs pour la réaction  $\text{NO} - \text{H}_2 - \text{O}_2$  en présence d'eau, entre  $100^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Nous nous sommes intéressés à ces mêmes matériaux, les pérovskites, ainsi qu'aux oxydes mixtes cérine-zircone ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ). Ils seront étudiés comme dans le cas du méthane, en tant que catalyseurs puis supports de métaux nobles, palladium et platine. Les performances ont été évaluées, en absence, puis en présence d'un excès d'oxygène, d'eau et de dioxyde de soufre.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés, initialement, à l'évaluation des propriétés catalytiques de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ . L'influence d'un traitement d'activation sous hydrogène, de l'ajout d'oxygène puis de la méthode de préparation a été étudiée sur les performances catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$ .

Nous avons ensuite comparé les performances de  $\text{LaCoO}_3$  pour la réaction  $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$  avec celles des pérovskites substituées telles que  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , pour  $x$  compris entre 0,2 et 0,8, en absence puis en présence d'un prétraitement d'activation sous hydrogène à  $500^\circ\text{C}$ .

Puis, dans un dernier temps, l'étude du palladium et du platine dispersés sur les pérovskites, l'alumine, et les oxydes mixtes cérine-zircone, a été réalisée. L'influence de la nature du traitement d'activation, du support, puis de l'ajout d'eau et de dioxyde de soufre dans le mélange réactionnel a été examinée.

### V.1 Etude des performances de $\text{LaCoO}_3$ en réduction de NO par l'hydrogène

Les réactions de réduction de NO par l'hydrogène en absence d'oxygène, susceptibles de se produire à la surface du catalyseur, sont les suivantes :



Cependant, lorsque le catalyseur est la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , les études précédentes ont montré qu'en présence d'hydrogène, la réduction de  $\text{LaCoO}_3$  pouvait également se produire en deux étapes, selon les réactions suivantes :



Ainsi, nous avons tenté de corrélérer les propriétés catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$  en réduction de NO par l'hydrogène avec ses propriétés structurales évaluées au cours d'analyses par diffraction de rayons X, sous mélange réactionnel. La première étude a été effectuée sur un mélange composé de NO et d'hydrogène, en absence de traitement d'activation et en absence d'oxygène.

#### V.1.1 Réaction NO- $\text{H}_2$ en absence d'oxygène sur $\text{LaCoO}_3$

##### a) Etude après calcination sous air à 600°C

Les propriétés catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$ , calciné à 600°C, ont été étudiées sous un mélange réducteur constitué de 0,15% de NO et 0,5% de  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{NO}=3,33$ ), au cours d'une programmation en montée de température jusqu'à 500°C. Les courbes de conversion de NO, de  $\text{H}_2$  et la sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  sont représentées en fonction de la température sur la figure V.1 suivante.

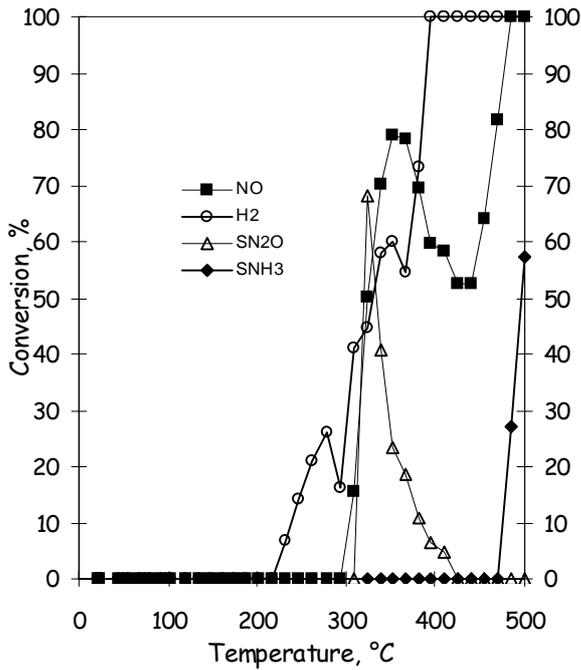
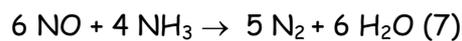


Fig.V.1: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> calciné à 600°C d'un mélange 0,15%NO-0,5%H<sub>2</sub>.

Les profils de conversion de NO et de H<sub>2</sub> présentent des allures très complexes. Un seul régime de conversion est observé pour l'hydrogène, tandis que deux domaines sont observés pour NO. A faible température, NO est transformé en N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O, en revanche, la formation de NH<sub>3</sub> est observée à plus haute température. La conversion de NO débute vers 300°C quand celle de H<sub>2</sub> est de 18%. Elle atteint 80% à 350°C puis décroît jusqu'à 55% à 450°C. A partir de cette température, elle augmente à nouveau pour atteindre 100% à 500°C. En dessous de 450°C, seuls N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> sont les produits de transformation de NO, selon les réactions (1) à (3). La sélectivité en N<sub>2</sub>O décroît régulièrement lorsque la température augmente. Le minimum de conversion observé à 450°C est singulier, dans la mesure où le comportement sélectif du catalyseur diffère, au-delà de cette température, avec la formation significative de NH<sub>3</sub> au détriment de N<sub>2</sub> selon la réaction (4). Cependant, la formation de NH<sub>3</sub> n'est pas à exclure à plus basse température. En effet, NH<sub>3</sub> est un réducteur au même titre que H<sub>2</sub> et pourrait réagir avec NO selon la réaction (7):



En ce qui concerne l'hydrogène, la courbe de conversion globale ne se superpose pas à celle de NO. Elle débute, d'une part, à plus basse température (210°C contre 300°C pour NO),

d'autre part, un seul régime de conversion est observé. Le taux de conversion d'hydrogène ayant réagi avec NO est calculé de la façon suivante :

$$\tau_{H_2} = ((\tau_{N_2}) + (\tau_{N_2O}/2) + (2,5*\tau_{NH_3})) *(P^o_{NO}/P^o_{H_2})$$

La comparaison des courbes de conversion totale de H<sub>2</sub> avec celle ayant trait à la réaction NO+H<sub>2</sub> représentée sur la figure V.2, montre que l'hydrogène disparaît par un processus d'oxydation supplémentaire, vraisemblablement dû à la réduction de la pérovskite par H<sub>2</sub>.

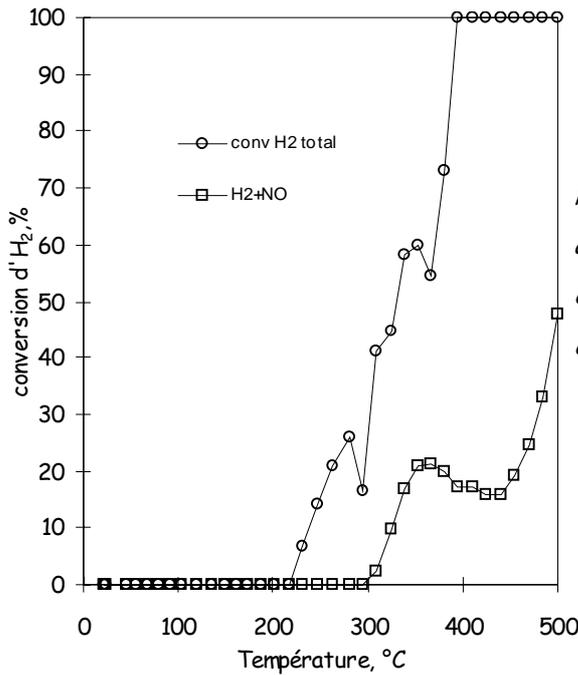


Fig.V.2. Evolution de la conversion globale de l'hydrogène avec celle ayant trait à la réaction NO+H<sub>2</sub> en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> calciné sous air à 600°C d'un mélange 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>.

Pour comprendre ces phénomènes, nous avons étudié l'évolution de la structure de LaCoO<sub>3</sub> par diffraction de rayons X, au cours d'une montée de température, dans les mêmes conditions que précédemment (composition du mélange, VVH et vitesse de montée en température identiques). Les diffractogrammes enregistrés tous les 100°C jusque 1000°C, sont reportés sur la figure V.3.

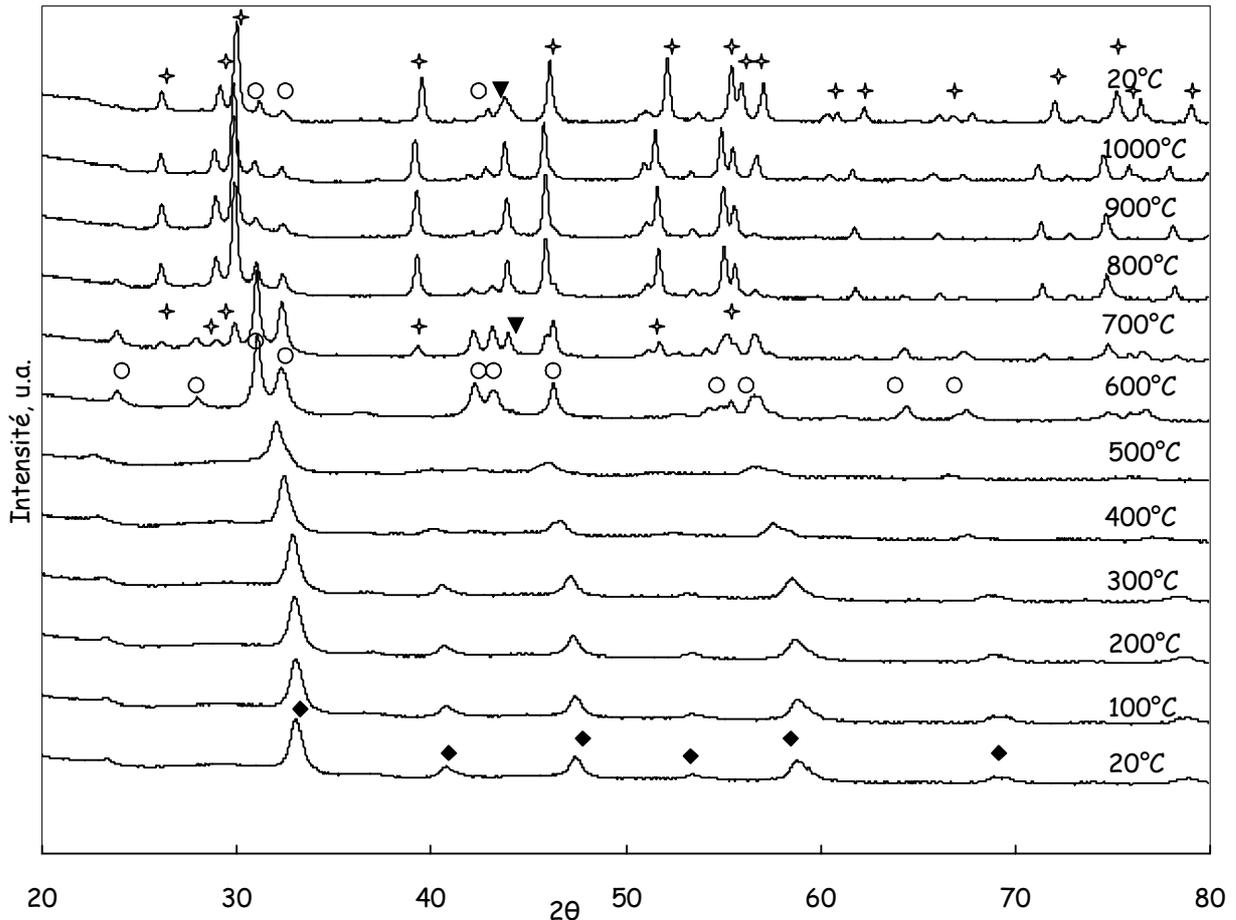


Fig.V.3: Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  au cours d'une montée de température ( $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) sous un mélange  $0,15\%\text{NO}-0,5\%\text{H}_2$  de  $\text{LaCoO}_3$  calciné sous air à  $600^\circ\text{C}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$ .  $\blacklozenge$   $\text{LaCoO}_3$   $\circ$   $\text{La}_2\text{CoO}_4$   $+$   $\text{La}_2\text{O}_3$   $\blacktriangledown$   $\text{Co}^0$

Sur les diffractogrammes enregistrés de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ , on observe les raies aux valeurs  $2\theta = 33^\circ, 40,8^\circ, 47,5^\circ, 53,6^\circ, 59,2^\circ$  et  $69^\circ$  caractéristiques de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  rhomboédrique. Lorsque la température augmente, à partir de  $200^\circ\text{C}$ , on observe un déplacement des raies vers des valeurs  $2\theta$  plus faibles. Au-delà de  $500^\circ\text{C}$ , on constate leur disparition et l'apparition de nouvelles raies à  $2\theta = 24,2^\circ, 28,5^\circ, 31,5^\circ, 32,8^\circ, 42,9^\circ, 43,9^\circ, 47,8^\circ, 55,5^\circ, 57^\circ, 65^\circ$  et  $69^\circ$  caractéristiques d'une phase  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . Au-dessus de  $600^\circ\text{C}$ , de nouvelles modifications structurales s'amorcent, l'intensité de ces raies diminuant au profit d'autres raies centrées à  $2\theta = 26,2^\circ, 29,2^\circ, 30^\circ, 39,6^\circ, 52,3^\circ, 55,5^\circ$  et à  $2\theta = 44^\circ$ , caractéristiques de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et du cobalt métallique  $\text{Co}^0$ . Sur le diffractogramme enregistré à  $1000^\circ\text{C}$ , et après retour à température ambiante, on observe la présence majoritaire de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$  qui coexistent avec  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . Ces résultats montrent qu'en présence de  $0,15\%$  de NO et  $0,5\%$  de  $\text{H}_2$ , la structure pérovskite est préservée jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Au-delà, la réduction opère pour former intermédiairement  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , puis finalement

$\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$ , selon les réactions successives (5) et (6). Ainsi, dans le domaine de température d'évaluation des propriétés catalytiques (de l'ambiante à  $500^\circ\text{C}$ ), aucune modification structurale significative ne semble opérer. Cependant, l'étude par diffraction de rayons X n'est pas une technique suffisamment sensible pour détecter l'évolution de structure limitée à la surface du catalyseur. Seules les évolutions des propriétés massiques sont identifiables. La température correspondant à l'apparition de la phase  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  (entre  $500^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) est proche du minimum de conversion ( $450^\circ\text{C}$ ), pour lequel un changement de sélectivité est observé. L'ensemble de ces observations suggère qu'une réduction en surface de  $\text{LaCoO}_3$  intervient vraisemblablement. Cette réduction de surface est d'ailleurs en accord avec la conversion d'hydrogène observée dès  $210^\circ\text{C}$ , en absence de conversion de NO. Ainsi à partir de  $200^\circ\text{C}$ , le glissement des raies de diffraction vers des valeurs  $2\theta$  plus faibles ne serait pas forcément la conséquence d'un effet de température sur la déformation de la structure rhomboédrique de la pérovskite, mais pourrait être due à l'amorce de la réduction de  $\text{LaCoO}_3$ , avec formation consécutive de sous oxydes en surface, en particulier  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , non détectable par DRX. L'augmentation d'activité en réduction de NO à partir de  $450^\circ\text{C}$  pourrait être due à la formation de cobalt métal en surface, qui pourrait ainsi agir en synergie avec la pérovskite ou les sous oxydes. De même,  $\text{Co}^0$  est vraisemblablement responsable de la formation de  $\text{NH}_3$ .

Ces résultats montrent qu'en mélange réactionnel réducteur, les propriétés de surface de  $\text{LaCoO}_3$  sont modifiées et à l'origine d'une modification des propriétés catalytiques. La même étude a ensuite été effectuée sur  $\text{LaCoO}_3$  après traitement d'activation réducteur sous hydrogène à  $500^\circ\text{C}$ .

### ***b) Etude après traitement sous $\text{H}_2$ à $500^\circ\text{C}$***

Rappelons que les résultats reportés dans les chapitres III et IV, ont montré qu'après réduction de  $\text{LaCoO}_3$  sous hydrogène pur à  $500^\circ\text{C}$  durant une nuit, les phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$  obtenues, étaient ensuite réoxydées au cours de l'exposition sous mélange réactionnel composé de NO, de méthane en absence ou en présence d'oxygène. Cette réoxydation se fait par NO et/ou  $\text{O}_2$ , plus ou moins rapidement en fonction de leurs teneurs respectives dans le mélange. La même étude est effectuée, ici, en remplaçant le méthane par l'hydrogène. La figure V.4 suivante représente l'évolution des conversions de NO, d'hydrogène, et de la

sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur LaCoO<sub>3</sub> prétraité sous hydrogène, ainsi que l'évolution du bilan en azote, en fonction de la température dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La figure V.5 représente l'évolution des courants ioniques associés à différentes valeurs m/e au cours du test.

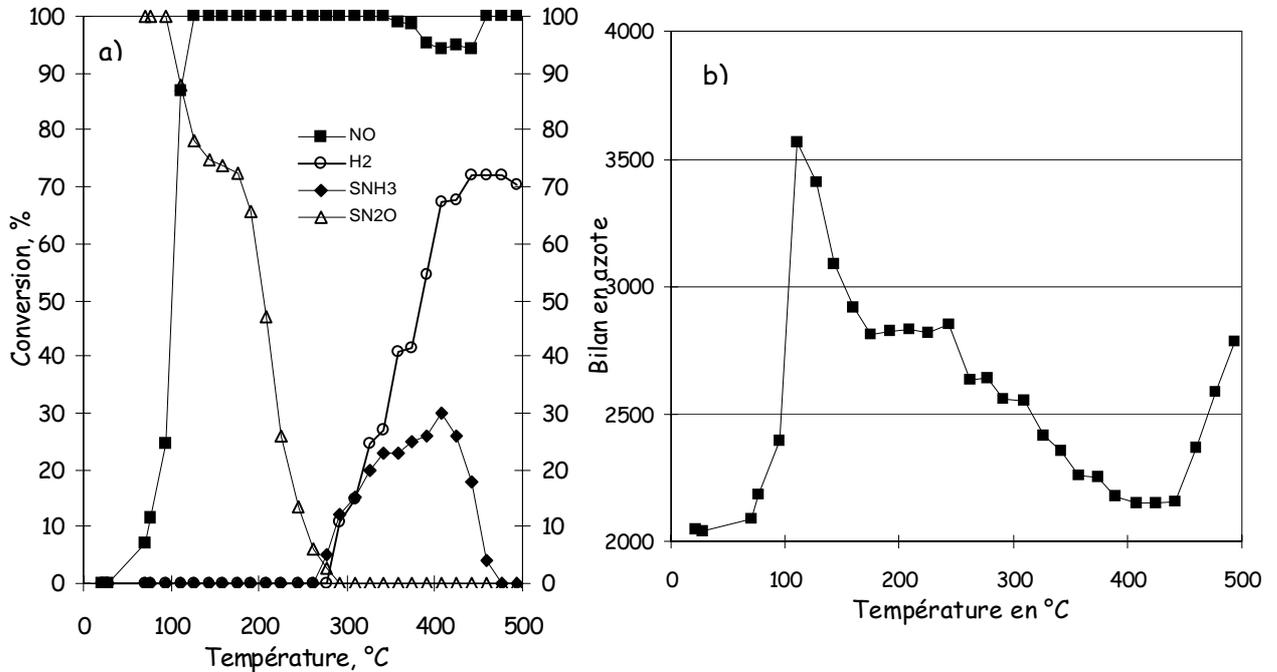


Fig.V.4. Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> (a), et du bilan en azote (b), en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> d'un mélange 0,15%NO-0,5%H<sub>2</sub> après traitement sous H<sub>2</sub> d'une nuit à 500°C.

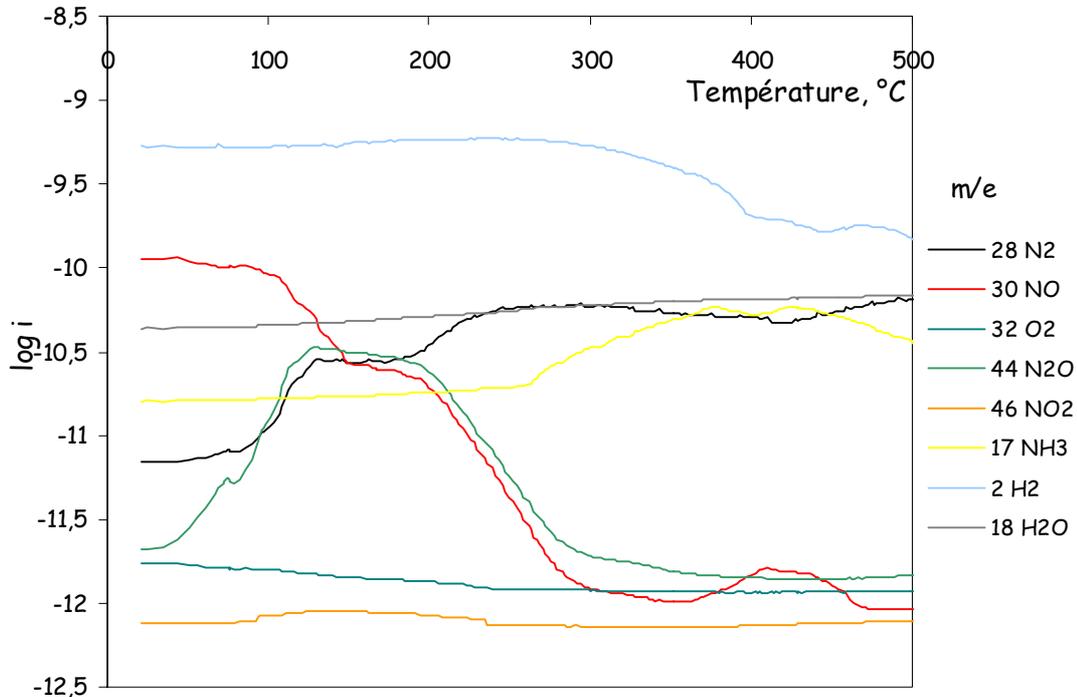


Fig.V.5. Evolution du logarithme des courants ioniques pour différentes valeurs m/e en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> d'un mélange 0,15%NO-0,5%H<sub>2</sub> après traitement sous H<sub>2</sub> d'une nuit à 500°C.

Naturellement, les profils de conversion de NO et de H<sub>2</sub> diffèrent complètement de ceux obtenus précédemment. La formation de NH<sub>3</sub> demeure vers 280°C. Remarquons que les courbes de conversion de NO et de sélectivité en N<sub>2</sub>O en fonction de la température, obtenues au cours de la réaction NO+H<sub>2</sub>, présentent les mêmes allures que celles enregistrées au cours de la réaction NO+CH<sub>4</sub> (Fig.IV.2.b) jusque 280°C. A partir de cette température, on observe la formation de NH<sub>3</sub> et une conversion de H<sub>2</sub>, alors qu'aucune conversion de méthane ou formation d'ammoniac, n'était observée précédemment. Ce résultat met bien en évidence que l'hydrogène est meilleur réducteur que le méthane. La conversion de NO débute à plus basse température qu'en absence de traitement réducteur. Elle atteint 100% à 100°C tandis que la conversion d'hydrogène débute à 280°C pour atteindre 70% à 500°C. Ainsi, la réoxydation du support par NO se produit, au moins jusqu'à 280°C. Au-delà, sa réduction par H<sub>2</sub> puis sa réoxydation par NO semblent opérer simultanément. Pour mieux interpréter ces résultats, nous avons analysé l'évolution des propriétés structurales dans ces conditions. La figure V.6 représente le diffractogramme de LaCoO<sub>3</sub> enregistré in situ, à température ambiante, après traitement sous hydrogène d'une nuit à 500°C. Sur la figure V.7, sont reportés les diffractogrammes enregistrés au cours de l'exposition sous mélange réactionnel constitué, comme précédemment, de 0,15% de NO et 0,5 % de H<sub>2</sub> après ce traitement.

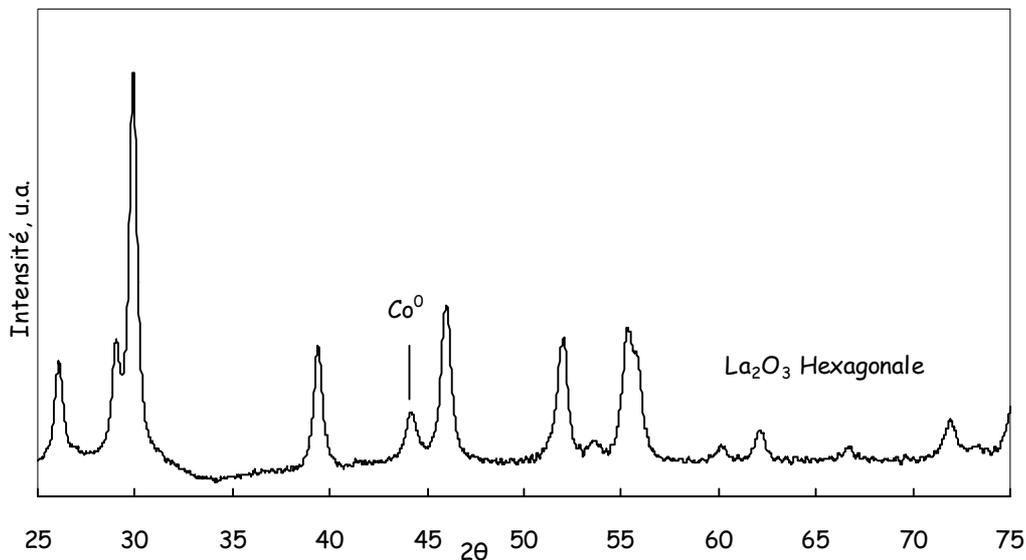


Fig.V.6: Diffractogramme de LaCoO<sub>3</sub> après traitement sous hydrogène d'une nuit à 500°C et retour à température ambiante

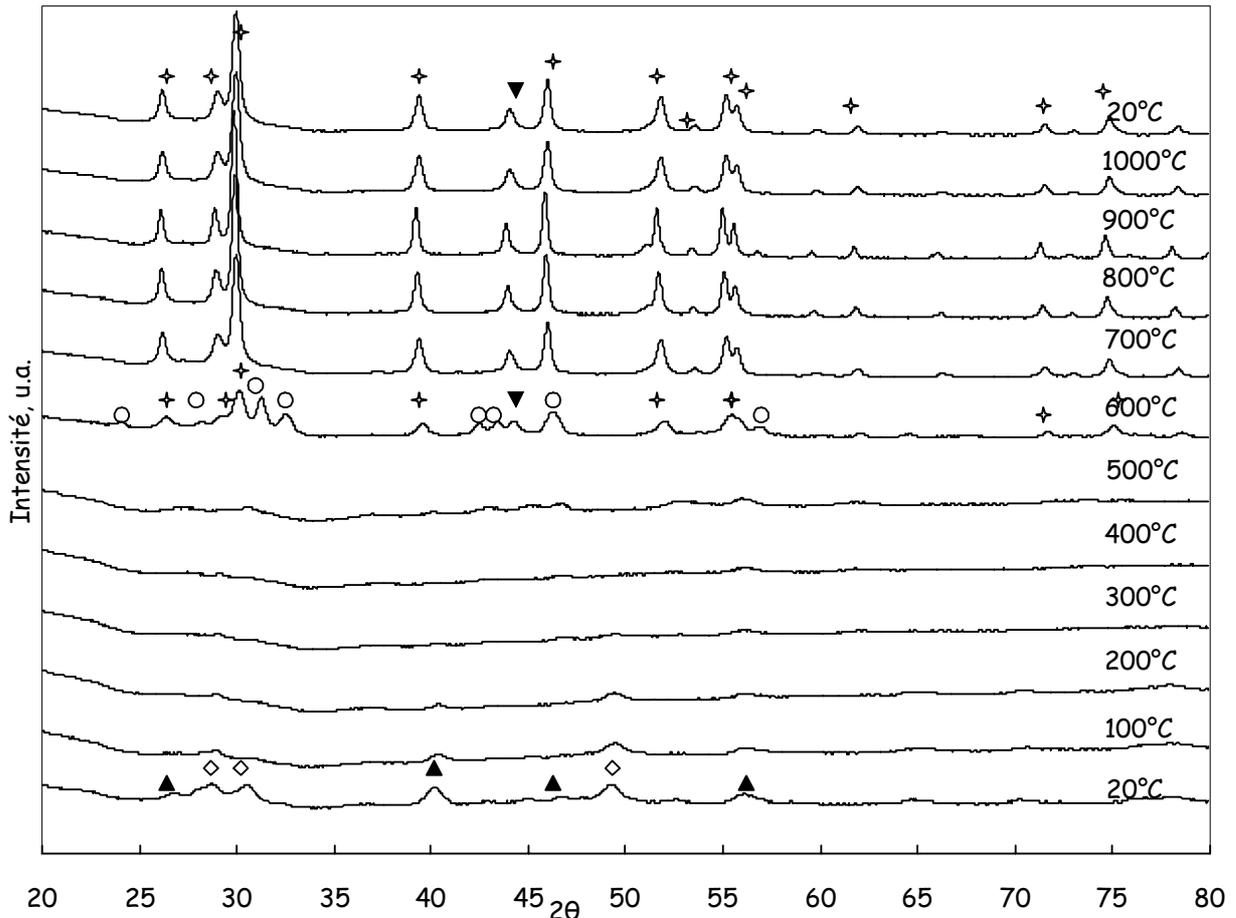


Fig.V.7: Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  au cours d'une montée de température ( $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) sous un mélange  $0,15\%\text{NO}-0,5\%\text{H}_2$  de  $\text{LaCoO}_3$  après traitement sous hydrogène d'une nuit à  $500^\circ\text{C}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$ .  $\diamond \text{LaO}(\text{NO}_3)$   $\blacktriangle \text{Co}(\text{NO}_3)_2$   $\circ \text{La}_2\text{CoO}_4$   $\blackstar \text{La}_2\text{O}_3$   $\blacktriangledown \text{Co}^0$ .

Sur le diffractogramme de la figure V.6, on constate que les raies caractéristiques de  $\text{LaCoO}_3$  n'apparaissent plus. Seuls  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}$  métal sont observés. Lorsque cet échantillon est ensuite exposé sous mélange réactionnel (Fig.V.7), on observe des changements spectaculaires. De larges raies de diffraction sont observables dès la température ambiante traduisant la présence de structures relativement amorphes. Les raies de faible intensité aux valeurs  $2\theta = 27^\circ, 40^\circ, 46^\circ$  et  $56^\circ$ , et  $2\theta = 29^\circ, 31^\circ$  et  $49,5^\circ$  correspondent respectivement à la présence de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et d'oxynitrate de lanthane  $\text{LaO}(\text{NO}_3)$ . Ainsi, une réoxydation du cobalt métallique en  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et une transformation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en  $\text{LaO}(\text{NO}_3)$  intervient dès la température ambiante. Une atténuation de ces raies intervient au cours de l'élévation de température, soulignant la décomposition des nitrates, et l'obtention d'un solide de plus en plus amorphe jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Sur le diffractogramme enregistré à  $600^\circ\text{C}$ , on observe clairement la présence de  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$ . Ainsi, des évolutions inverses à celles obtenues précédemment sont observées, avec la transformation

de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$  en  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ . En revanche, au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , on reproduit les mêmes phénomènes avec la réduction de  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$ .

En résumé, on observe plusieurs domaines où les propriétés structurales du catalyseur évoluent différemment. En dessous de  $600^\circ\text{C}$ , une réoxydation massive du catalyseur est observée jusqu'à l'obtention de la phase  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , observable à  $600^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température,  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  instable se transforme en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$ .

La confrontation des résultats du test catalytique et de DRX permet de tirer les conclusions suivantes :

Lors de la mise en régime sous mélange réactionnel à température ambiante, la pérovskite est oxydée, le cobalt métal étant oxydé en  $\text{Co}^{\text{II}}$  sous forme de nitrate de cobalt. Parallèlement, l'oxyde de lanthane est converti en nitrate. Lors de la montée en température, la consommation de NO seul, sans conversion d'hydrogène, à partir d'environ  $50^\circ\text{C}$  montre que le catalyseur évolue à nouveau. Cette consommation peut être attribuée, soit à une poursuite de la nitration du catalyseur, donc sans émission de produits azotés (si celle-ci n'était pas totale après la mise en régime à température ambiante), soit par réduction, avec production de  $\text{N}_2$  et/ou  $\text{N}_2\text{O}$ , et poursuite de l'oxydation du catalyseur. La figure V.4.b qui représente l'évolution du bilan en azote au cours du test montre clairement que celui-ci ne décroît pas (donc pas de consommation de NO par nitration), mais qu'au contraire il augmente. Il est donc clair, qu'à partir de  $50^\circ\text{C}$ , le catalyseur subit une oxydation, avec probablement oxydation de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Nous attribuons l'augmentation du bilan en azote à une décomposition des nitrates, formés à température ambiante, en oxydes d'azote qui peuvent être ensuite réduits par le catalyseur. Ces changements de phase du catalyseur sont bien mis en évidence par l'évolution des diffractogrammes, avec la disparition des raies correspondant aux nitrates de lanthane et de cobalt dès  $100^\circ\text{C}$ .

La figure V.5, qui représente l'évolution du spectre de masse du mélange réactionnel, au cours du test, est en bon accord avec les résultats obtenus par chromatographie sauf un point, la variation du courant ionique à la valeur  $m/e=30$  attribuée à NO. En effet, à partir d'environ  $120^\circ\text{C}$ , la chromatographie ne détecte plus de NO (Fig.V.4.a) et la conversion calculée à partir de  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  formés est d'environ 100%, alors que la spectrométrie de masse montre clairement que la conversion de NO est inférieure à 100% (elle est d'environ 80%) et n'est totale qu'à partir de  $250^\circ\text{C}$ . Nous attribuons ce désaccord apparent, à la formation d'oxygène lors de la décomposition des nitrates, celui-ci formant avec NO sur la

colonne chromatographique un complexe qui reste piégé (chapitre II), expliquant son absence d'identification par chromatographie. La formation supplémentaire de  $N_2$  et  $N_2O$  observée par rapport à la consommation de NO, est due à la décomposition des nitrates préalablement formés.

A partir d'environ  $280^\circ C$ , l'hydrogène est consommé, soit par réduction catalytique de NO, soit pour la réduction du catalyseur (le cobalt). A cette température, la conversion de NO est quasi-totale, et la formation de  $NH_3$  commence. La comparaison des courbes correspondant à la consommation totale de  $H_2$  et à sa conversion pour la réduction de NO (formation de  $N_2$ ,  $N_2O$  et  $NH_3$ ) (Fig.V.8), montre que les courbes de conversion ne se

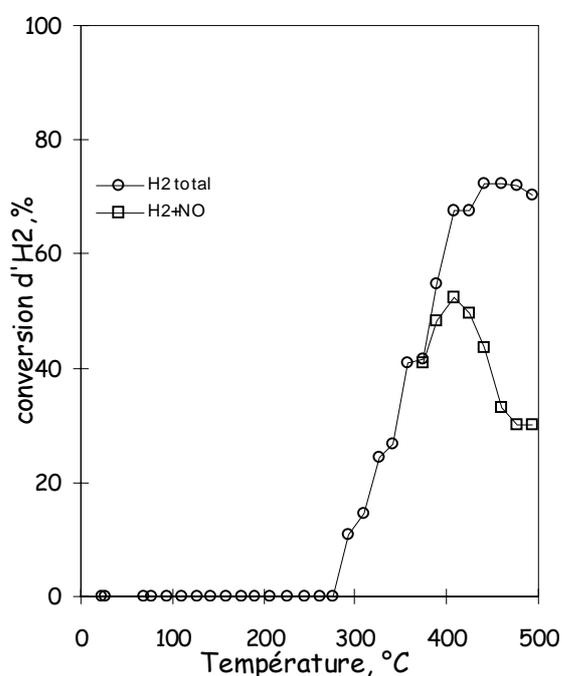


Fig.V.8. Evolution de la conversion globale de l'hydrogène avec celle ayant trait à la réaction  $NO+H_2$  en fonction de la température sur  $LaCoO_3$  d'un mélange  $0,15\%NO-0,5\%H_2$  après traitement sous  $H_2$  d'une nuit à  $500^\circ C$ .

superposent pas. Le cobalt est donc également réduit, ce qui est en bon accord avec l'apparition vers  $500^\circ C$  des raies de DRX correspondant à  $La_2CoO_4$  ( $Co^{II}$ ) et  $Co^0$ . Ces raies sont plus nettes à  $600^\circ C$ , grâce à la meilleure cristallisation des phases à plus haute température. Notons que la décomposition des nitrates se poursuit jusqu'à environ  $400^\circ C$ , puisque le bilan en azote ne revient à sa valeur initiale qu'à cette température. L'analyse par diffraction de rayons X met en évidence les phases présentes dans la masse du catalyseur, donc après diffusion d'espèces (réactifs vers l'intérieur ou ions vers la surface). Il est très vraisemblable que la réduction du cobalt commence à plus basse température

que  $500^\circ C$ . Cette hypothèse serait corroborée par la formation de  $NH_3$ , à partir de  $280^\circ C$ , si comme nous l'avons supposé précédemment,  $NH_3$  est formé en présence de Co métal.

En résumé, l'évolution du catalyseur est complexe puisqu'elle commence par une réoxydation de  $Co^0$  en  $Co^{II}$ , très vraisemblablement en  $Co^{III}$  pour se poursuivre par une réduction en  $Co^0$ . Il est vraisemblable que l'état final du catalyseur en régime, au cours du test catalytique,

soit assez semblable vers 500°C, quel que soit son prétraitement, calcination simple ou réduction.

### V.1.2 Réaction NO-H<sub>2</sub> en présence d'oxygène sur LaCoO<sub>3</sub>

#### a) Influence de la teneur en oxygène

L'étude de l'influence de la présence d'oxygène a ensuite été effectuée, en augmentant la teneur en oxygène dans le mélange réactionnel. Les performances de LaCoO<sub>3</sub> ont été évaluées après traitement réducteur à 500°C sous un mélange constitué de 0,15%NO, 0,5% de H<sub>2</sub> et de 0,25%, puis 3% de O<sub>2</sub>. La figure V.9 illustre les changements de sélectivité et de conversion de NO et de H<sub>2</sub> observés dans ces conditions.

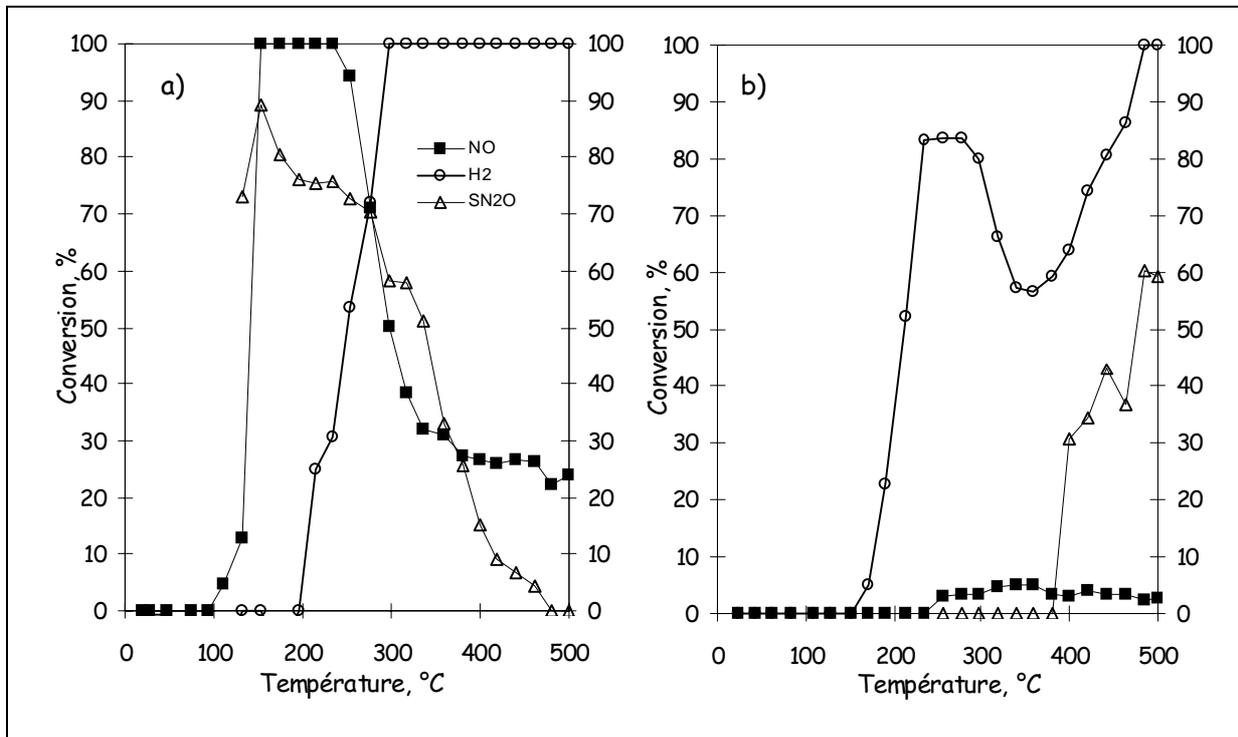


Fig.V.9 Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sur LaCoO<sub>3</sub> après traitement sous H<sub>2</sub> à 500°C sous un mélange constitué de 0,15%NO - 0,5%H<sub>2</sub> et 0,25% (a) puis 3% de O<sub>2</sub> (b).

En présence de 0,25% d'oxygène, le mélange est de composition stoechiométrique pour la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. Ici deux oxydants, NO et O<sub>2</sub> sont en compétition pour oxyder les deux réducteurs : l'hydrogène et le catalyseur. La comparaison des figures V.4.a et V.9.a, montre qu'en présence de 0,25% de O<sub>2</sub>, la consommation de NO commence plus tard que sans O<sub>2</sub>

(environ 100°C contre 70°C). Ceci pourrait être dû à un meilleur pouvoir oxydant de O<sub>2</sub> à basse température. Ensuite, les deux oxydants réoxydent vraisemblablement le catalyseur. La consommation d'hydrogène démarre plus tôt qu'en absence d'oxygène (200°C contre 280°C), ce qui montre que l'hydrogène réagit plus rapidement avec O<sub>2</sub> qu'avec NO, dans cette gamme de température. La conversion de NO diminue rapidement à partir de 220°C (ce qui indique probablement la fin de la réoxydation du catalyseur), puis tend à se stabiliser aux environs de 400°C. La réduction de NO par H<sub>2</sub> se produit probablement dans le domaine de température 300°C-500°C, avec une sélectivité S<sub>N<sub>2</sub>O</sub> qui décroît régulièrement jusqu'à devenir nulle vers 500°C.

Lorsqu'on ajoute 3% d'oxygène, la conversion d'hydrogène débute à plus basse température. La compétition entre les réactions NO+H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> est largement en faveur de cette dernière. Deux domaines de conversion pour H<sub>2</sub> sont observés, entre 150°C et 350°C, puis entre 350°C et 500°C. La conversion de NO est très faible, elle débute à 250°C et demeure inférieure à 5% jusqu'à 500°C. La réoxydation du support semble opérer majoritairement par O<sub>2</sub>. Notons, cependant, un point important concernant la sélectivité en N<sub>2</sub>O qui augmente brutalement à partir de 400°C en dépit des faibles variations sur la conversion. Cette observation est un indice de changement des propriétés de surface du catalyseur.

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la structure au cours de l'exposition sous mélange réactionnel. Les diffractogrammes enregistrés de la température ambiante à 1000°C sont reportés sur la figure V.10 ci-dessous.

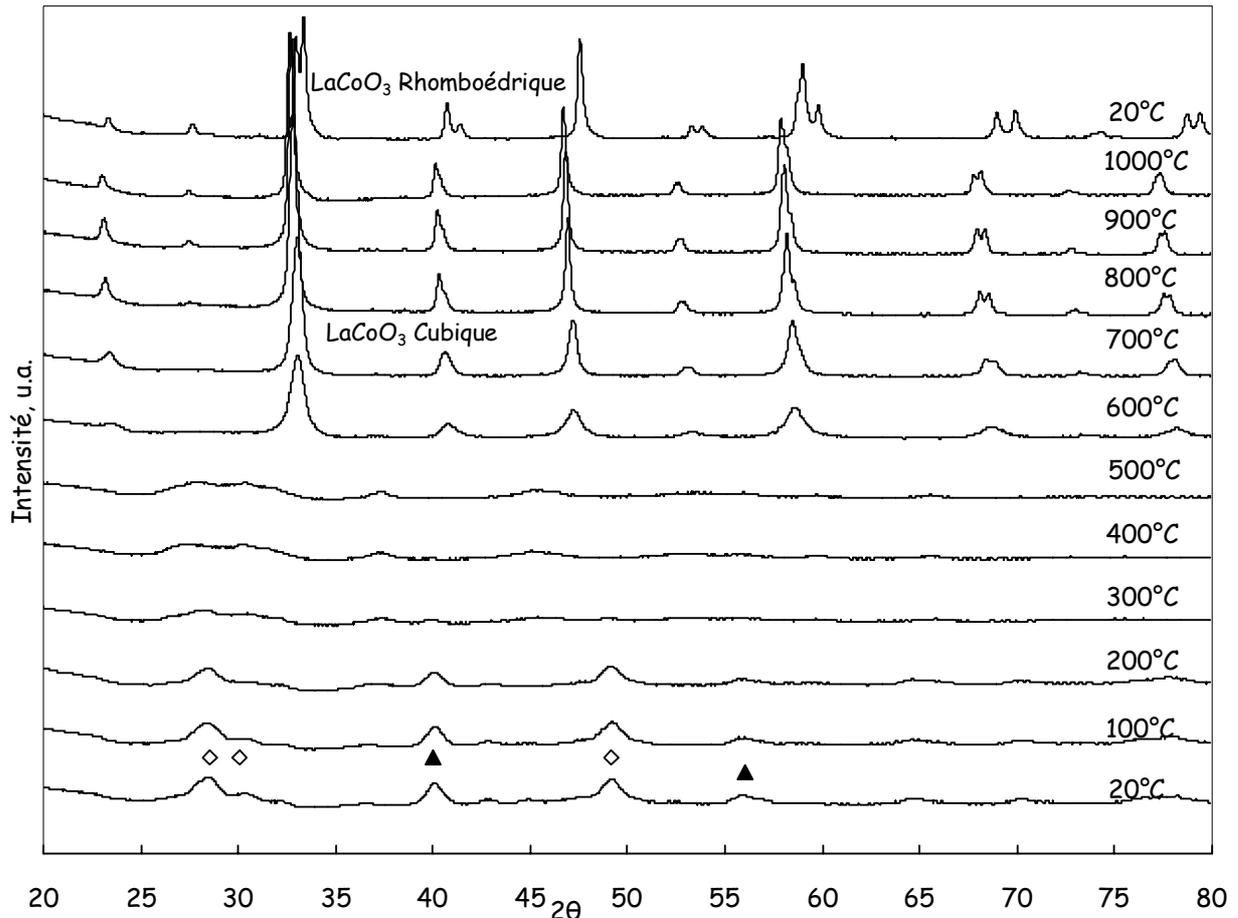


Fig.V.10: Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  au cours d'une montée de température ( $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) sous un mélange  $0,15\%\text{NO}-0,5\%\text{H}_2-3\%\text{O}_2$  de  $\text{LaCoO}_3$  prétraité une nuit sous hydrogène à  $500^\circ\text{C}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$ .  $\diamond \text{LaO}(\text{NO}_3)$   $\blacktriangle \text{Co}(\text{NO}_3)_2$

De la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes sont assez semblables à ceux enregistrés en absence d'oxygène, avec des raies aux valeurs  $2\theta = 40^\circ$  et  $56^\circ$  et  $2\theta = 29^\circ$ ,  $31^\circ$  et  $49,5^\circ$  caractéristiques de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et d'oxynitrate de lanthane  $\text{LaO}(\text{NO}_3)$ . Au-delà de  $200^\circ\text{C}$  et jusque  $500^\circ\text{C}$ , on observe une diminution de l'intensité de ces raies due à l'apparition de phases amorphes, dont il est naturellement impossible de dire si elles sont de même nature dans les deux cas.

Au-delà de  $500^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes sont très différents puisqu'on observe les raies caractéristiques de  $\text{LaCoO}_3$ , tandis qu'en absence d'oxygène, la réduction par l'hydrogène entraînait la formation de  $\text{Co}^0$  dispersé sur  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Il n'y a donc pas de réduction du cobalt en présence de 3% de  $\text{O}_2$ . Parallèlement, la conversion d'hydrogène augmente à partir de  $170^\circ\text{C}$  jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , se stabilise pour diminuer à nouveau à partir de  $280^\circ\text{C}$ . Dans cette gamme de température, la conversion d'hydrogène pourrait éventuellement indiquer une réduction du cobalt, qui serait en compétition avec la réoxydation du catalyseur. La compétition entre ces

deux réactions est en faveur de cette dernière à plus haute température comme en témoigne la mise en évidence de  $\text{LaCoO}_3$  par diffraction de rayons X. Naturellement cette réoxydation interviendrait d'abord en surface, puis se propagerait dans la masse du solide. L'analyse par diffraction de rayons X de l'échantillon enregistré à température ambiante, après exposition sous mélange réactionnel jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  est représenté sur la figure V.11.

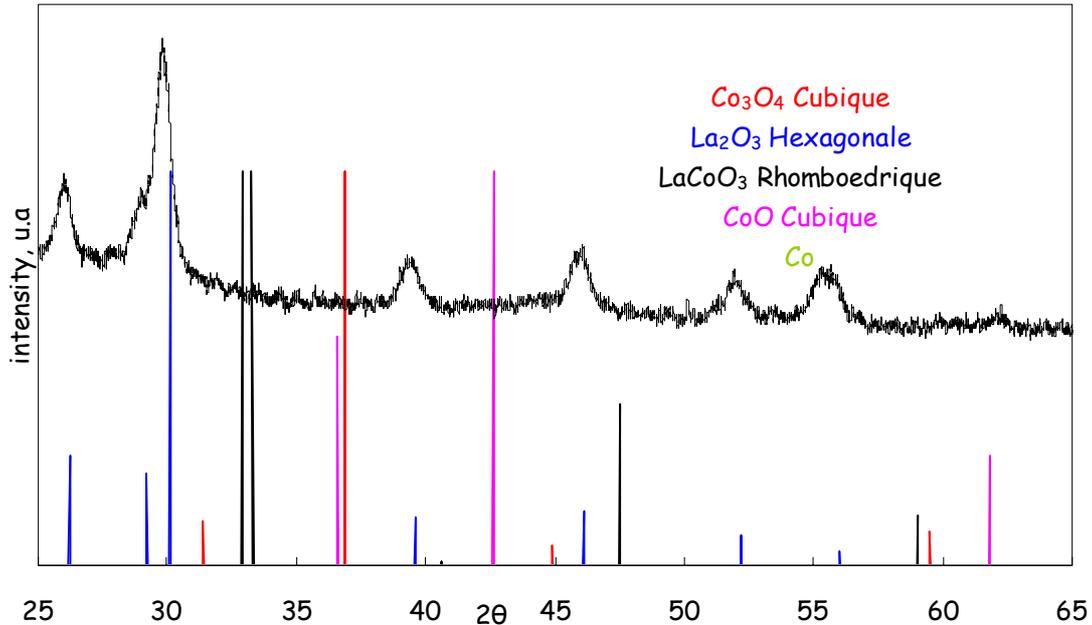


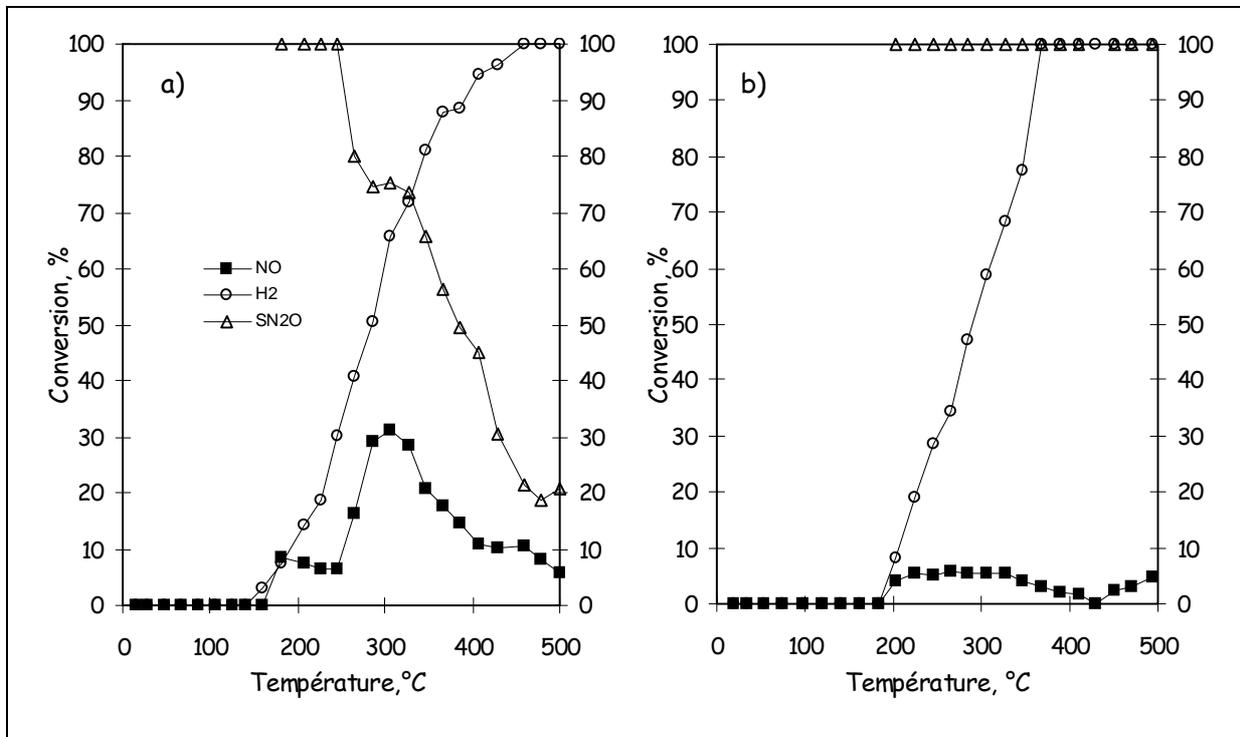
Fig.V.11. Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{LaCoO}_3$  après exposition sous mélange réactionnel constitué de 0,15% de NO, 0,5% de  $\text{H}_2$  et 3% de  $\text{O}_2$  de la température ambiante jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  et précédé d'un traitement sous  $\text{H}_2$ .

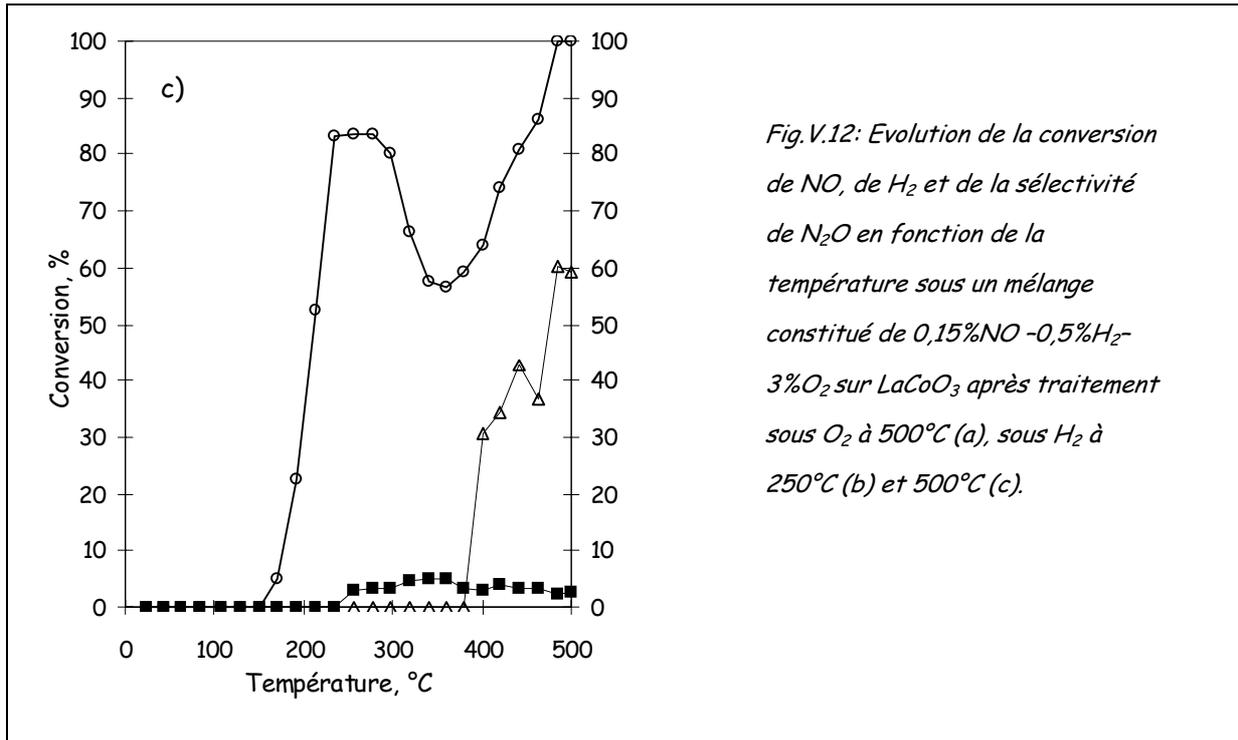
Seule la présence de  $\text{La}_2\text{O}_3$  est clairement mise en évidence. Aucun composé à base de cobalt n'est observé. La présence de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  en surface est vraisemblable. La formation de la pérovskite pourrait être à l'origine de l'augmentation de la conversion de  $\text{H}_2$  à partir de  $300^\circ\text{C}$  qui serait due, cette fois, à la réaction  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . A ce propos, le changement de sélectivité en faveur de la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  à partir de  $400^\circ\text{C}$ , alors que la conversion de NO reste constante, est une observation importante à rapprocher de celle observée précédemment, où une correspondance est soulignée entre la réduction de  $\text{LaCoO}_3$  en  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  puis finalement  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$ , et le changement de sélectivité en faveur de  $\text{N}_2$  jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ , puis  $\text{NH}_3$  au-delà de cette température. En présence d'oxygène, la tendance inverse est exactement observée avec la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  au détriment de  $\text{N}_2$ , à partir de  $400^\circ\text{C}$ . Ainsi, cette observation pourrait témoigner d'une reconstruction de surface de  $\text{LaCoO}_3$ .

Nous avons ensuite étudié l'influence de la nature du traitement d'activation oxydant ou réducteur à différentes températures, sur les propriétés catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$  en réduction de NO par  $\text{H}_2$ , en excès d'oxygène.

**b) Influence de la nature du traitement d'activation**

Les performances catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$  ont été évaluées après traitement oxydant à  $500^\circ\text{C}$  puis après traitement réducteur à  $250^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Les courbes de conversion de NO, de  $\text{H}_2$  et la sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$  sont représentées en fonction de la température sur la figure V.12.

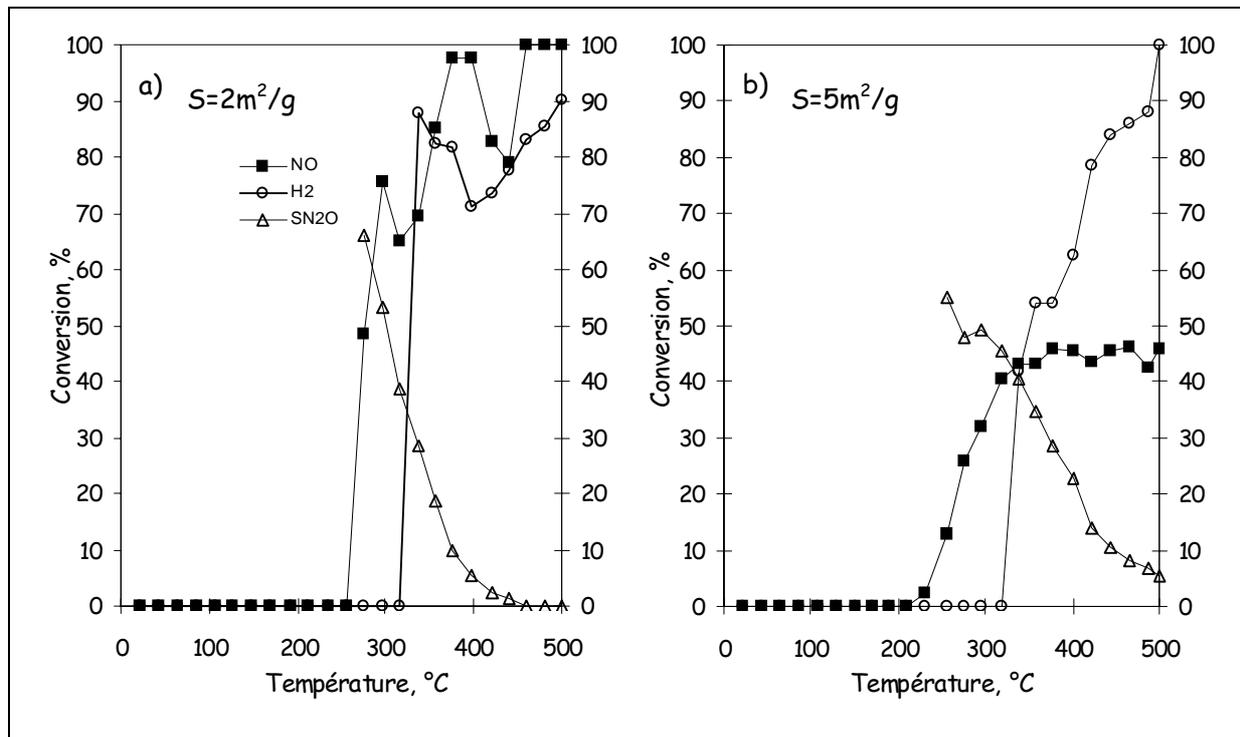




Quel que soit le traitement préalable, l'examen des courbes de conversion montre que LaCoO<sub>3</sub> est surtout plus actif pour la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. Néanmoins, la conversion de NO est plus importante après un prétraitement sous oxygène à 500°C. Elle débute à 150°C, augmente jusqu'à 30% à 300°C, avant de diminuer pour atteindre 7% à 500°C. La conversion d'hydrogène débute à la même température et atteint 100% à 450°C. Après traitement réducteur à 250°C, les conversions de NO et de H<sub>2</sub> débutent à plus haute température, 200°C, celle de NO est d'environ 5% jusqu'à 500°C, tandis que celle de H<sub>2</sub> est totale à plus basse température, 350°C contre 450°C, après traitement oxydant. Ainsi, après traitement réducteur à 250°C, la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> est favorisée, au détriment de la réaction NO+H<sub>2</sub>. Après traitement réducteur à 500°C, cet effet est encore accentué. A noter que dans ces conditions, la conversion d'hydrogène présente deux domaines de conversion, précédemment discutés, et une augmentation de la formation de N<sub>2</sub>O à partir de 400°C, tandis que la conversion de NO est maintenue constante, contrairement aux observations faites après traitement oxydant ou réducteur à 250°C.

**V.1.3 Comparaison des performances de  $\text{LaCoO}_3$  avec celles des oxydes simples  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , et mixtes en réduction de NO par  $\text{H}_2$**

Nous avons complété cette étude en comparant les propriétés catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$  avec celles des oxydes simples  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et mixtes, sous un mélange réactionnel constitué de 0,15% de NO, 0,5% de  $\text{H}_2$  et 0,25% de  $\text{O}_2$ , après traitement d'activation réducteur à  $500^\circ\text{C}$ . Dans le cas des oxydes mixtes, nous avons sélectionné le solide issu de méthode de préparation conventionnelle, à partir de sels de nitrates (Cf chapitre III) qui ne permet pas d'aboutir à la formation de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ , après calcination à  $700^\circ\text{C}$ , mais à la ségrégation majoritaire des oxydes simples  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la pérovskite étant présente sous forme de traces (Fig.III.8). Les performances catalytiques de ces trois matériaux ont été étudiées. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure V.13.



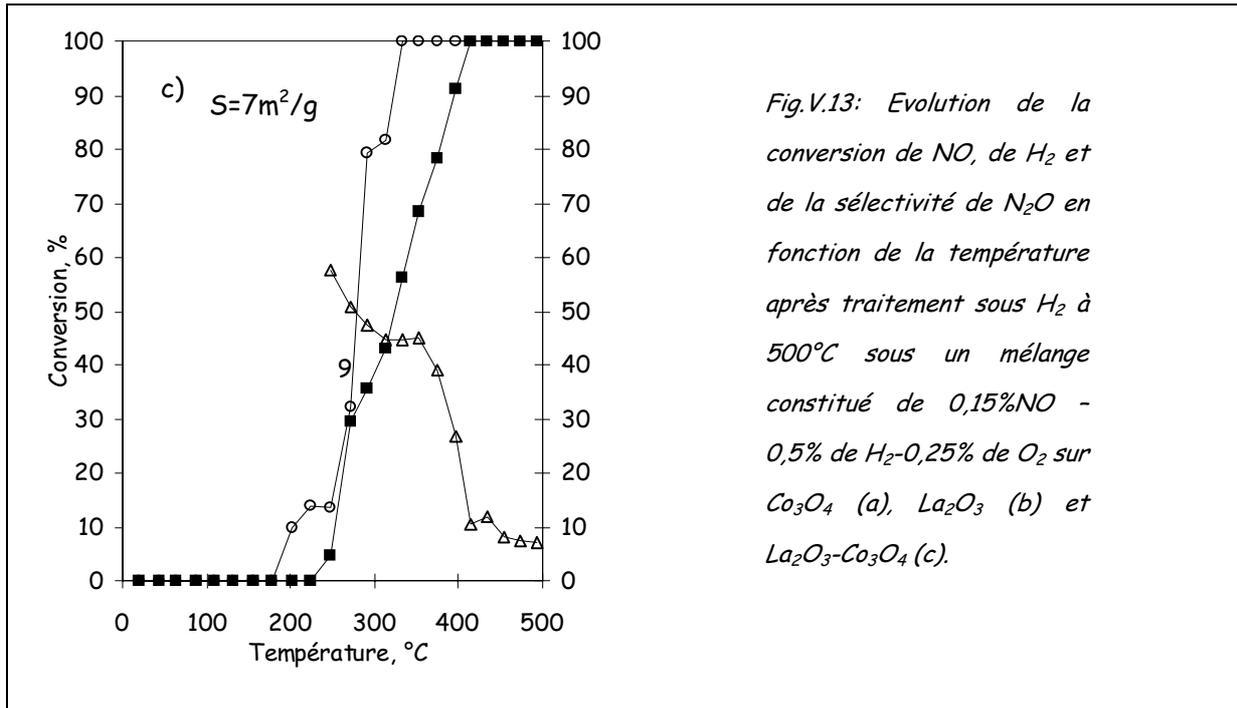


Fig.V.13: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température après traitement sous H<sub>2</sub> à 500°C sous un mélange constitué de 0,15% NO - 0,5% de H<sub>2</sub>-0,25% de O<sub>2</sub> sur Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (c).

Les courbes de conversion de NO observées avec les oxydes simples Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig.V.13.a) et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.13.b) et mixtes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig.V.13.c) présentent des allures différentes de celles obtenues sur la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> (Fig.V.9.a). Le comportement du solide, où coexistent les phases La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, combine les propriétés catalytiques des oxydes simples. En revanche, les profils de conversion de LaCoO<sub>3</sub> sont singuliers. Rappelons que la conversion de NO, observée sur LaCoO<sub>3</sub> à basse température (<200°C) est attribuée à la réoxydation de la pérovskite, après traitement réducteur sous H<sub>2</sub>. Cette observation est également faite sur les oxydes simples et mixtes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, il est vraisemblable que la réoxydation du cobalt par NO opère, par contre, dans le cas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est plus vraisemblable que ce soit la réaction de décomposition de NO qui intervienne, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'étant pas susceptible d'être réduit au cours du traitement d'activation. Lorsque la température croît, la conversion de NO devient complète sur Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et sur l'oxyde mixte La/Co au-delà de 300°C, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étant beaucoup moins actif, celle-ci se stabilisant vers 42% à partir de 350°C. L'ensemble de ces observations semble indiquer que les propriétés particulières de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub>, après traitement réducteur à 500°C (donc initialement sous forme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sup>0</sup>), ne résultent pas d'une simple combinaison des propriétés intrinsèques de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, comme cela semble le cas pour l'oxyde mixte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En résumé, l'étude de la réduction de NO par l'hydrogène sur  $\text{LaCoO}_3$  montre que les comportements catalytiques sont très différents, en fonction du traitement d'activation préalable, mais aussi de la teneur en oxygène dans le mélange. La comparaison des propriétés catalytiques et structurales montre des résultats particulièrement complexes. Les températures pour lesquelles on observe des changements structuraux massiques ne coïncident pas avec celles où des changements de comportements catalytiques opèrent. Les changements de phases sont généralement obtenus pour des températures supérieures au domaine d'évaluation des propriétés catalytiques. Ainsi, nous avons tenté d'expliquer certains phénomènes par des changements de structure en surface, non observés par diffraction de rayons X, mais suggérés par l'allure des courbes de conversion et de sélectivité. Globalement, les résultats ont montré qu'en absence d'oxygène et de traitement d'activation sous hydrogène, la réduction de la pérovskite débiterait dès 200°C. A partir de 300°C, et jusque 450°C, la réaction  $\text{NO} + \text{H}_2$  pour former  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  opère avec un maximum de 80% de conversion de NO à 350°C. A partir de 450°C, la formation majoritaire d'ammoniac est observée. Nous avons tenté d'expliquer ces changements de sélectivité par des propriétés de surface différentes dues à la réduction de  $\text{LaCoO}_3$  et la présence vraisemblable de  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$  en surface. Après traitement d'activation préalable sous  $\text{H}_2$  à 500°C, les observations sont très différentes, la pérovskite étant réduite en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$  au cours de ce traitement. Au cours de l'exposition sous mélange réactionnel, on observe alors sa réoxydation dès la température ambiante, avec formation de nitrate de cobalt et d'oxynitrate de lanthane, puis à partir de 280°C, l'hydrogène réduit de nouveau ces phases. Ainsi jusqu'à 500°C, il y a compétition entre la réduction par  $\text{H}_2$  et la réoxydation par NO, même si le mélange est de composition majoritairement réductrice. A plus haute température, c'est alors la réduction qui est favorisée, les phases  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$  étant observées par DRX au-delà de 500°C. Lorsqu'on ajoute un excès d'oxygène dans le mélange réactionnel, la réaction  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  opère majoritairement, quel que soit le traitement d'activation préalable, réducteur ou oxydant, même si la réaction  $\text{NO} + \text{H}_2$  est favorisée en absence de traitement réducteur. Après traitement sous hydrogène à 500°C, on observe la compétition entre la réoxydation principalement par  $\text{O}_2$  et la réduction par  $\text{H}_2$  du catalyseur, dans tout le domaine d'évaluation des propriétés catalytiques. C'est seulement au-delà de 500°C, que la reconstruction massique de la pérovskite est observée.

Enfin, la comparaison des propriétés catalytiques de  $\text{LaCoO}_3$  avec celles des oxydes simples montre que les propriétés de la pérovskite sont particulières et ne résultent pas, même après réduction de cette dernière, d'une simple combinaison des propriétés de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## ***V.2 Influence de la substitution du cobalt sur les propriétés catalytiques***

### ***V.2.1 Comparaison des performances catalytiques de $\text{LaMnO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$ et $\text{LaFeO}_3$ avec celles de $\text{LaCoO}_3$ pour la réaction NO- $\text{H}_2$ en présence d'un excès d'oxygène***

Les pérovskites  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaFeO}_3$ , ont été synthétisées par différents protocoles expérimentaux discutés dans le chapitre III. Rappelons que le solide  $\text{LaMnO}_3$  a été obtenu à partir de la méthode Péchini, qui utilise en plus de l'acide citrique de l'éthylène glycol comme agent complexant. Après calcination à  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{LaMnO}_3$  présente une surface spécifique de  $34\text{m}^2/\text{g}$ . Les autres pérovskites ont été obtenues à partir de la méthode aux citrates après calcination à  $600^\circ\text{C}$  pour  $\text{LaFeO}_3$  et  $800^\circ\text{C}$  pour  $\text{LaNiO}_3$ . Les aires spécifiques sont respectivement de  $42\text{m}^2/\text{g}$  et  $8\text{m}^2/\text{g}$ . Les propriétés catalytiques de ces solides ont été évaluées et comparées à celles obtenues sur  $\text{LaCoO}_3$ , au cours d'une montée de température sous un mélange composé de 0,15% de NO, 0,5% de  $\text{H}_2$  et 3% de  $\text{O}_2$ .

#### ***a) Etude après calcination sous air***

L'étude a d'abord été effectuée sur les solides calcinés sous air à différentes températures. Les évolutions de la conversion de NO, de  $\text{H}_2$  et de la sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$ , en fonction de la température, sont représentées sur la figure V.14. Les conversions globales de  $\text{H}_2$  en fonction de celles ayant trait à la réaction  $\text{NO}+\text{H}_2$  sont représentées sur la figure V.15.

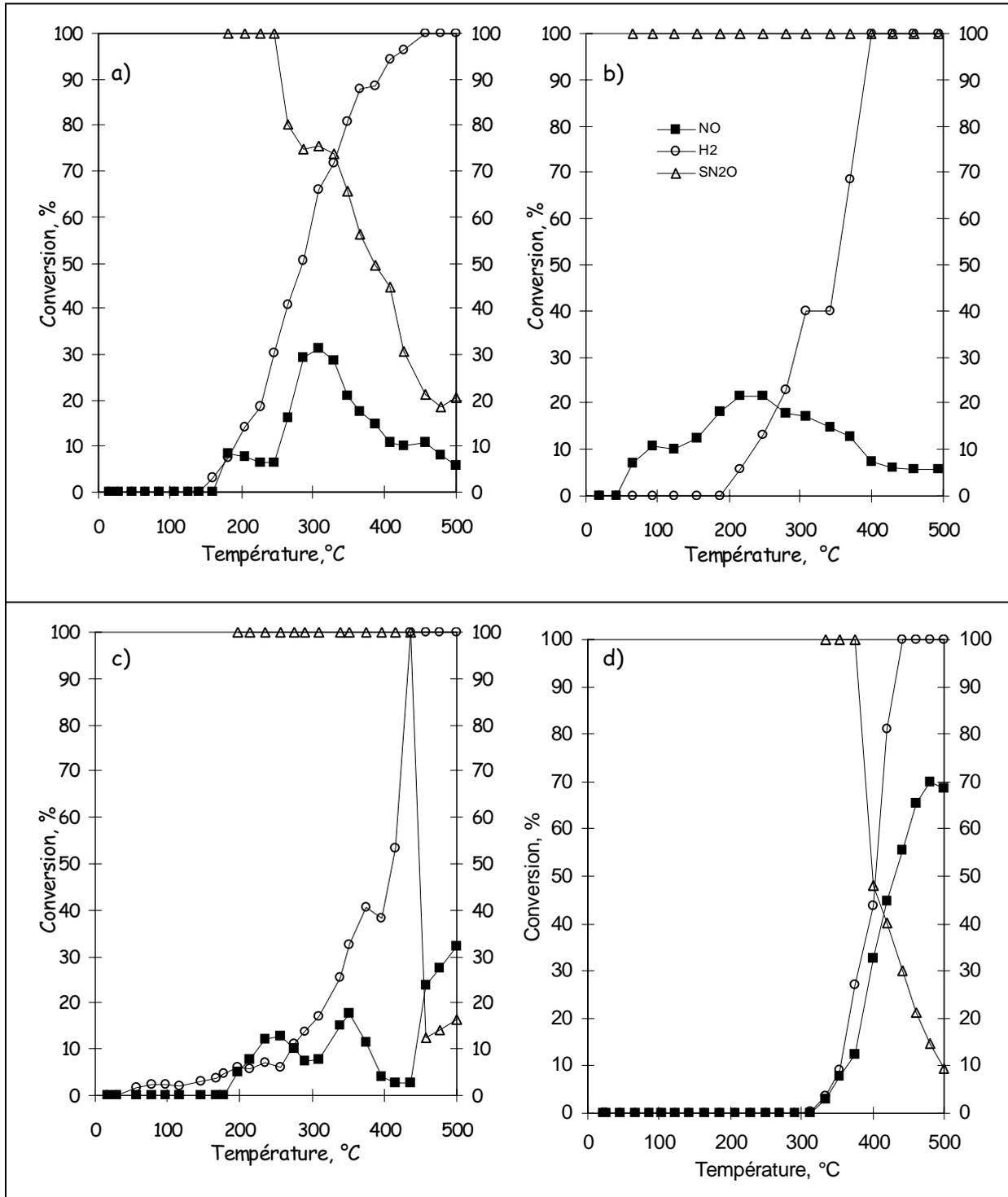


Fig.V.14: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> en absence de prétraitement sur LaCoO<sub>3</sub> (a), LaMnO<sub>3</sub> (b), LaNiO<sub>3</sub> (c), et LaFeO<sub>3</sub> (d).

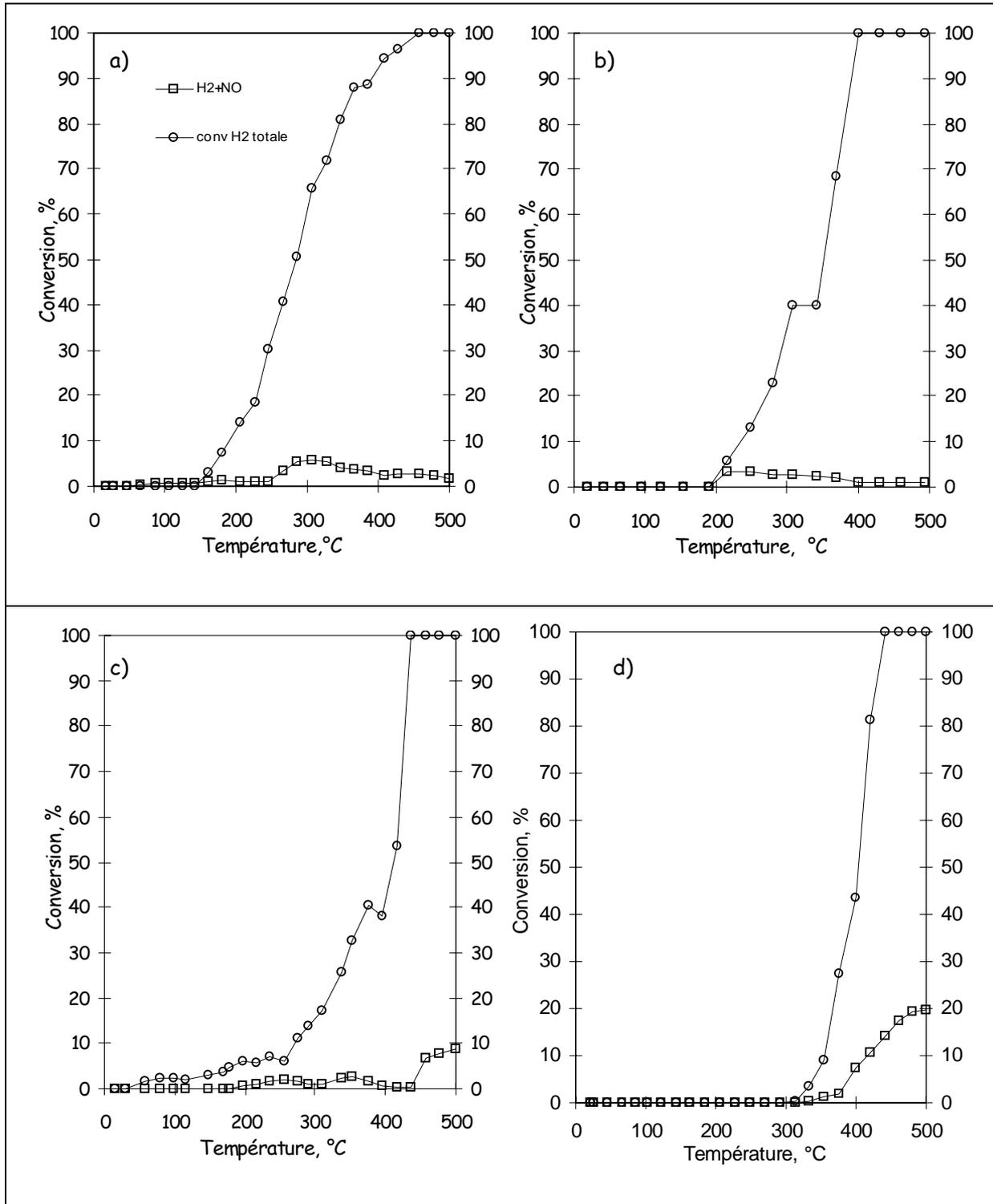


Fig.V.15: Evolution de la conversion globale de H<sub>2</sub> avec celle ayant trait à la réaction NO+H<sub>2</sub> en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> en absence de prétraitement sur LaCoO<sub>3</sub> (a), LaMnO<sub>3</sub> (b), LaNiO<sub>3</sub> (c), et LaFeO<sub>3</sub> (d).

Les courbes de conversion de NO et de H<sub>2</sub> enregistrées sur LaBO<sub>3</sub> (B=Ni, Fe, Co et Mn), montrent des résultats très contrastés avec des comportements catalytiques très différents, selon la nature du cation localisé en site B. Les résultats commentés auparavant

sur  $\text{LaCoO}_3$ , montrent une activité catalytique à partir de  $160^\circ\text{C}$ , où débute la conversion simultanée de NO et de  $\text{H}_2$ . La conversion de  $\text{H}_2$  croît continûment, en revanche, un maximum est observé pour NO vers  $300^\circ\text{C}$ . Les courbes de conversion de  $\text{H}_2$  réagissant avec NO, comparée à la courbe de conversion globale en fonction de la température montre l'existence de deux réactions compétitives  $\text{NO}+\text{H}_2$  et  $\text{H}_2+\text{O}_2$ , cette dernière étant largement favorisée sur l'ensemble des catalyseurs à l'exception de  $\text{LaFeO}_3$ , où elle est légèrement moins en faveur de la réaction  $\text{H}_2+\text{O}_2$  (Fig.V.15.d) à partir de  $400^\circ\text{C}$ , comparé aux autres catalyseurs. Notons que  $\text{LaFeO}_3$  est le catalyseur le moins actif, puisque la conversion de NO ne débute qu'au-delà de  $300^\circ\text{C}$ , en dépit de sa sélectivité pour la réaction  $\text{NO}+\text{H}_2$ . Ces observations montrent que les variations d'activité en conversion de NO ne sont pas directement corrélables aux variations de surface spécifique,  $\text{LaFeO}_3$  présentant la plus grande surface spécifique, mais étant également le moins actif en dessous de  $300^\circ\text{C}$ . Pour un domaine de température compris entre  $280^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$ ,  $\text{LaCoO}_3$  est donc le catalyseur le plus actif (30% de conversion de NO mais une forte sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$  de 75%). Pour de plus hautes températures, entre  $450^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , ce sont les catalyseurs  $\text{LaFeO}_3$  et  $\text{LaNiO}_3$  qui sont les plus actifs. A  $500^\circ\text{C}$ , sur  $\text{LaNiO}_3$ , la conversion de NO atteint 35%, tandis qu'elle atteint 70% sur  $\text{LaFeO}_3$ . Enfin, le comportement de  $\text{LaMnO}_3$  est singulier. En effet, la conversion de NO démarre à faible température,  $50^\circ\text{C}$ , mais ne coïncide pas avec une conversion de  $\text{H}_2$ , celle-ci s'amorçant au voisinage de  $200^\circ\text{C}$ . Ce résultat apparaît surprenant dans la mesure où la conversion de NO seule avait été observée, jusqu'à présent, sur des solides initialement réduits, et attribuée à la réoxydation du solide. Dans le cas présent, le solide n'a pas été prétraité sous hydrogène. La décomposition de NO intervient donc, dans ce domaine de température, et prédomine au détriment de la réaction  $\text{NO}+\text{H}_2$ , qui opère à plus haute température, au-delà de  $300^\circ\text{C}$ .

### ***b) Etude après traitement réducteur à $500^\circ\text{C}$***

La même étude a été effectuée après traitement sous  $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$ , les résultats sont représentés sur la figure V.16.

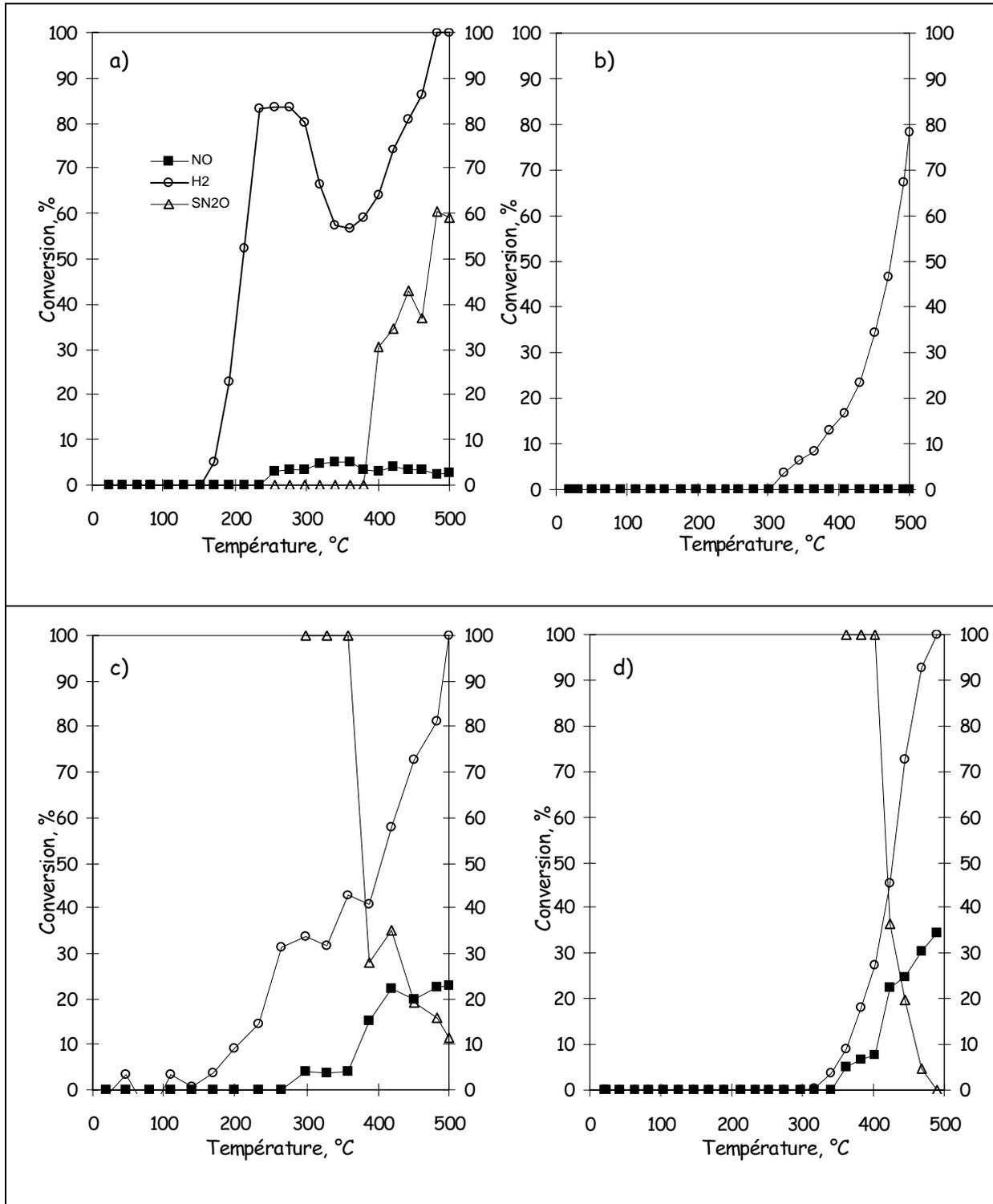


Fig.V.16: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> en absence de prétraitement sur LaCoO<sub>3</sub> (a), LaMnO<sub>3</sub> (b), LaNiO<sub>3</sub> (c), et LaFeO<sub>3</sub> (d).

Sur l'ensemble des catalyseurs étudiés, on observe une diminution de l'activité en réduction de NO, après traitement réducteur à 500°C. La réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> est encore plus favorisée qu'après traitement oxydant, et tout particulièrement sur LaMnO<sub>3</sub> puisqu'aucune conversion

de NO n'est observée dans le domaine de température de l'étude. Les résultats obtenus sur  $\text{LaCoO}_3$  ont été discutés précédemment. Sur  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaFeO}_3$ , la conversion de NO débute à plus haute température qu'en absence de traitement réducteur (280°C contre 180°C pour  $\text{LaNiO}_3$  et 340°C contre 300°C pour  $\text{LaFeO}_3$ ). A 500°C, la conversion de NO chute de 10% sur  $\text{LaNiO}_3$  et de 50% sur  $\text{LaFeO}_3$ .

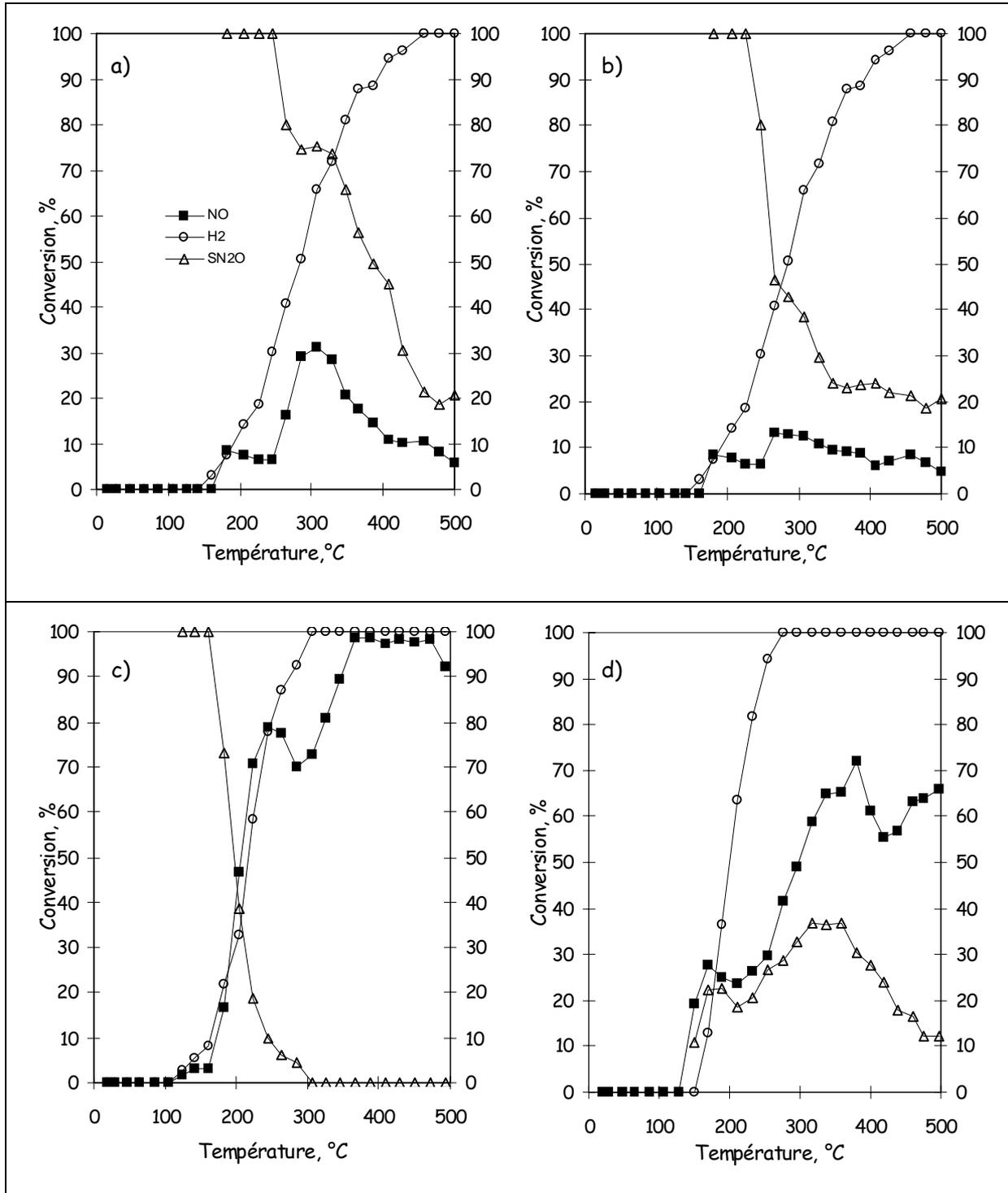
Ainsi, la comparaison des profils de conversion en fonction de la nature du cation B montre que pour chacune des pérovskites, les performances sont meilleures en absence de traitement réducteur. A noter que les propriétés de réductibilité de ces dernières ont été étudiées dans le chapitre III et ont montré que leur stabilité thermique sous hydrogène suit cet ordre :  $\text{LaNiO}_3 < \text{LaCoO}_3 < \text{LaMnO}_3 < \text{LaFeO}_3$ . Les analyses DRX après test n'ont pas été effectuées, mais les études précédemment menées dans le chapitre III, ont montré que la structure des pérovskites  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{LaFeO}_3$  n'est détruite sous hydrogène pur, qu'au-delà de 600°C. Ainsi, la baisse d'activité observée sur ces deux dernières, après ce traitement est vraisemblablement due à un frittage des particules, et non à une destruction de la structure.

Globalement, la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  est la plus active en absence de traitement réducteur, pour des températures comprises entre 250°C et 350°C, tandis que les solides  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaFeO}_3$  sont plus actifs au-delà de 400°C, quel que soit le traitement d'activation. La même étude a ensuite été effectuée sur les pérovskites mixtes  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , pour x compris entre 0,2 et 0,8. Leurs performances ont été comparées à celles des pérovskites parents,  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{LaFeO}_3$ .

### ***V.2.2 Propriétés catalytiques des pérovskites $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ en réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène***

L'étude des propriétés physico-chimiques des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  effectuée dans le chapitre III a montré que la substitution du cobalt par le fer permet de limiter la réduction du cobalt, au cours du traitement thermique sous hydrogène, et d'éviter ainsi la destruction de la pérovskite notamment au cours du traitement d'activation sous  $\text{H}_2$  à 500°C. Les surfaces spécifiques de ces solides sont très proches, et varient de 25 à 27  $\text{m}^2/\text{g}$ . Nous avons examiné l'influence d'un traitement réducteur sur les performances des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ , au cours d'une montée de température sous un mélange constitué de 0,15% de

NO, 0,5% de H<sub>2</sub> et 3% de O<sub>2</sub>. Les courbes de conversion et de sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub>O obtenues sur chacune des pérovskites, en absence puis après traitement réducteur, sont reportées respectivement sur les figures V.17 et V.18.



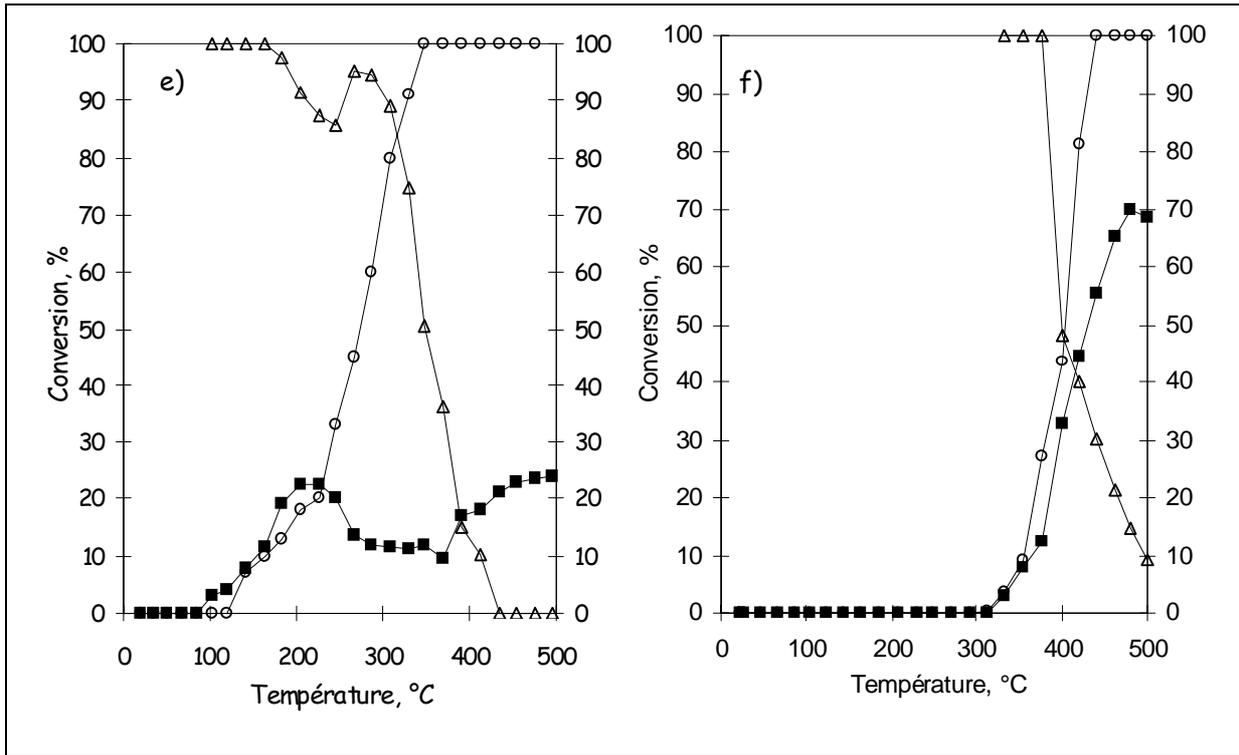
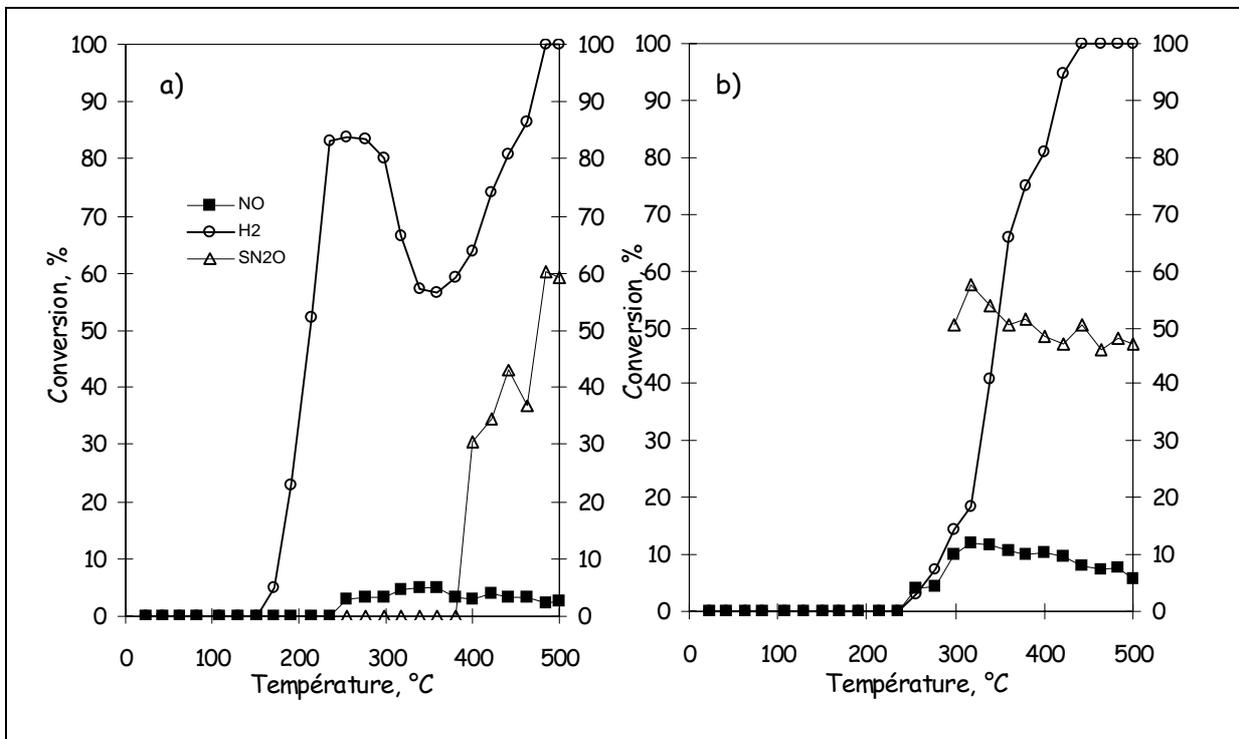


Fig.V.17: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> en absence de prétraitement sur LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (a) x=1, (b) x=0,8, (c) x=0,6, (d) x=0,4, (e) x=0,2 et (f) x=0.



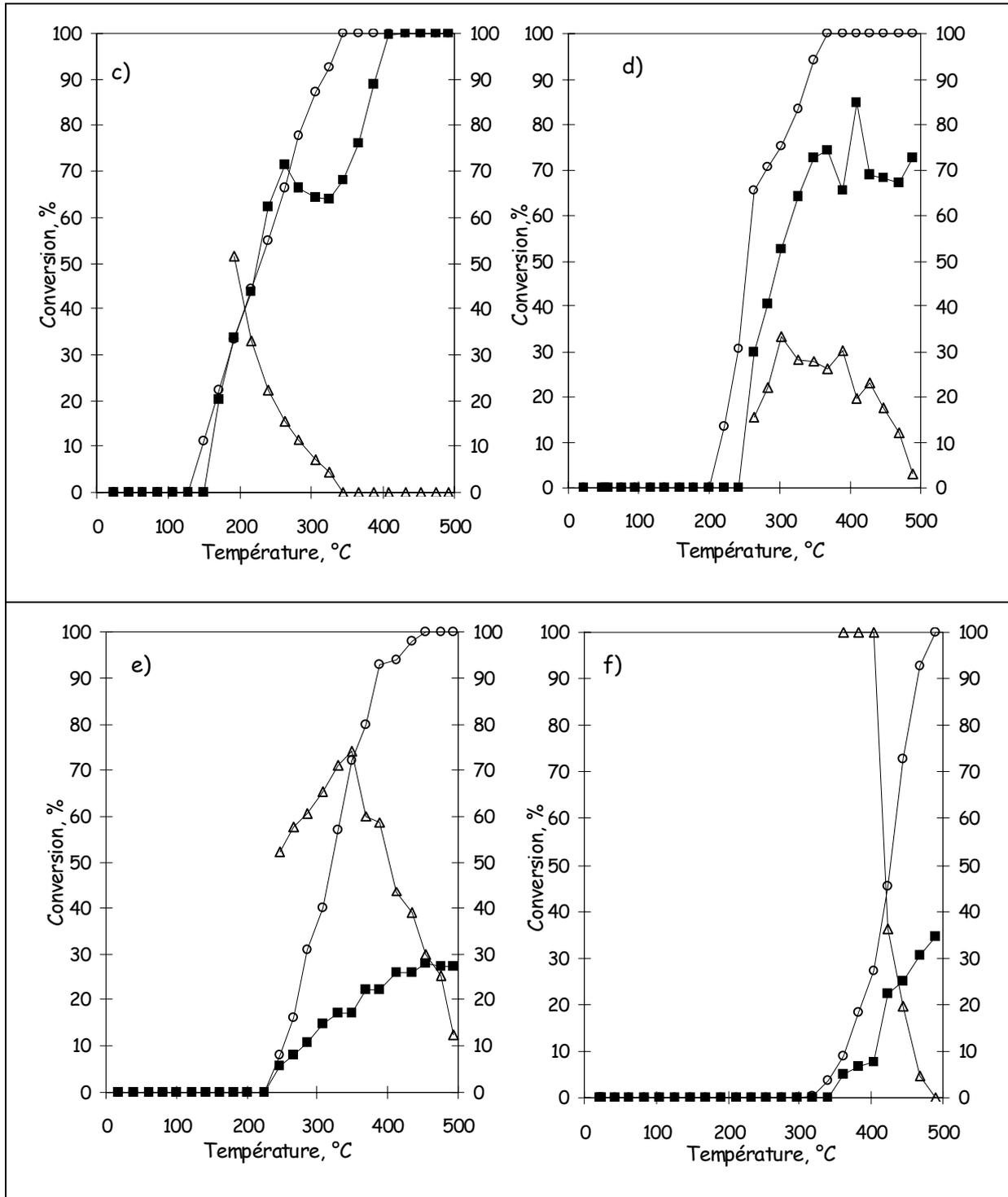


Fig.V.18: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> après traitement sous H<sub>2</sub> d'une nuit à 500°C sur LaCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. (a) x=1, (b) x=0,8, (c) x=0,6, (d) x=0,4, (e) x=0,2 et (f) x=0.

Après traitement thermique sous air ou sous H<sub>2</sub>, la substitution du cobalt par le fer conduit à des solides plus actifs que LaCoO<sub>3</sub> et LaFeO<sub>3</sub> en conversion de NO à l'exception de LaCo<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> après calcination sous air. Quel que soit le traitement d'activation préalable, un effet de synergie sur l'activité en conversion de NO, dû à l'introduction de fer, est donc

observable. Celui-ci est caractérisé de façon plus évidente sur la figure V.19 représentant l'évolution de l'activité intrinsèque à 250°C en fonction de la composition en fer.

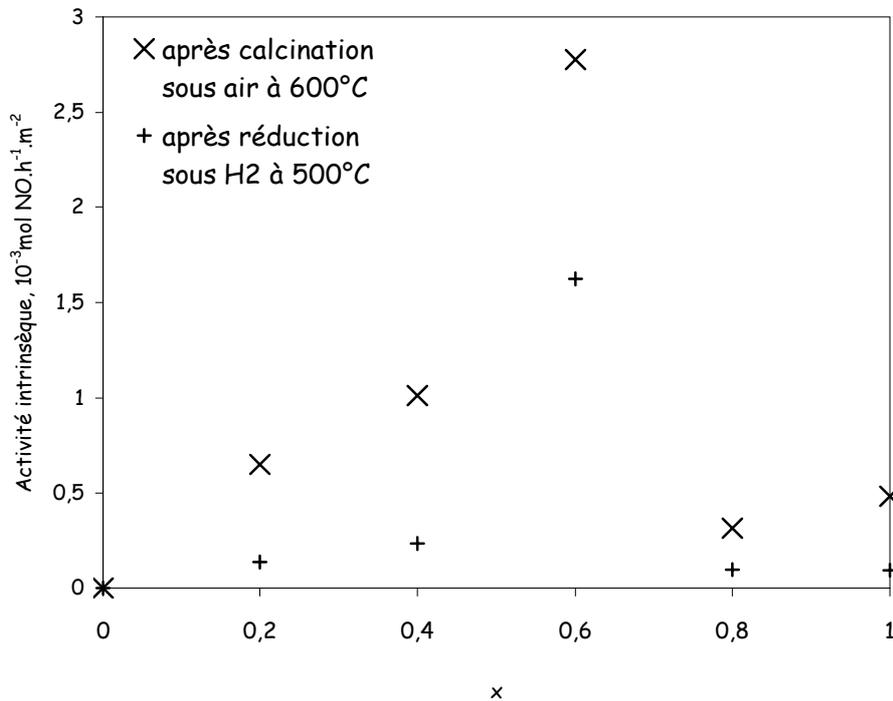


Fig.V.19: Evolution de l'activité intrinsèque des pérovskites  $LaCo_xFe_{1-x}O_3$ , mesurée à 250°C en fonction de la valeur de x au cours de l'exposition sous mélange réactionnel constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> après calcination sous air à 600°C ou après traitement sous H<sub>2</sub> à 500°C.

L'activité intrinsèque passe par un optimum pour  $x=0,6$ , indépendamment de la nature du traitement d'activation. Des valeurs inférieures sont observées sur les solides préalablement réduits sous hydrogène, plus particulièrement pour  $x \leq 0,6$ . Ce résultat peut s'expliquer par une réduction partielle en surface du cobalt.

En résumé, pour les pérovskites mixtes  $LaCo_xFe_{1-x}O_3$  on observe une augmentation de l'activité comparée aux pérovskites parents,  $LaCo_{0,6}Fe_{0,4}O_3$  étant la pérovskite la plus active. L'étude est complétée par l'analyse de la structure de chacune de ces pérovskites après réduction à 500°C sous hydrogène puis test catalytique. Les diffractogrammes obtenus sont reportés sur la figure V.20.

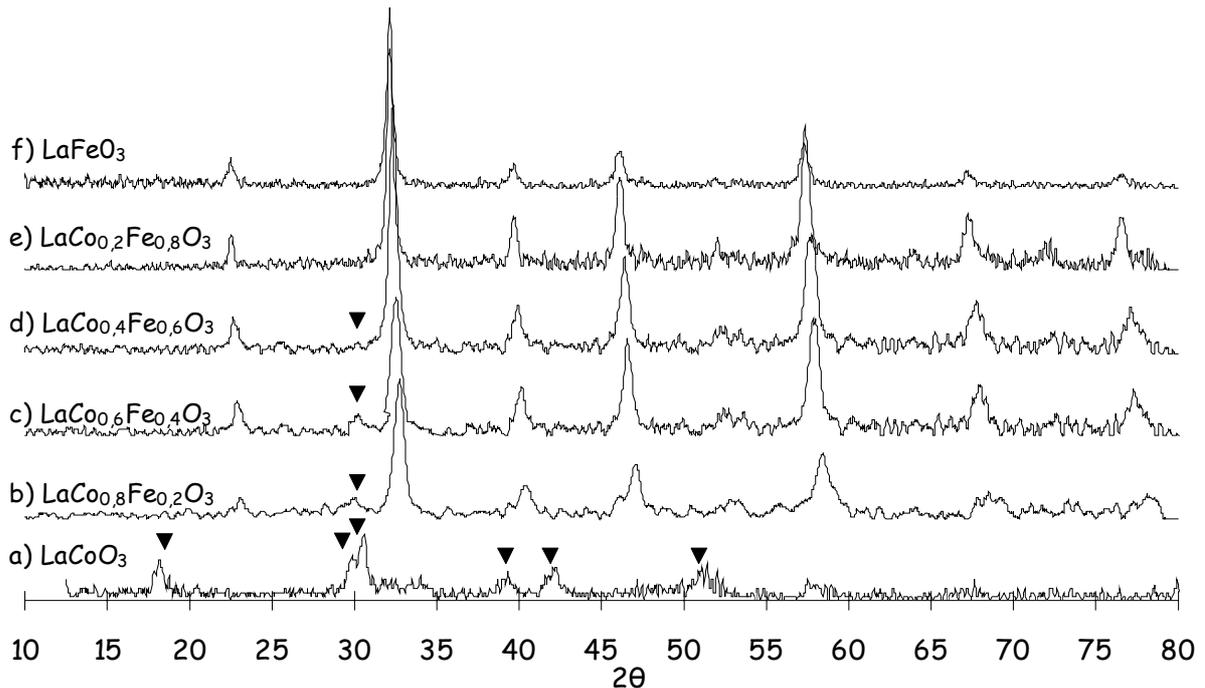


Fig.V.20 Diffractogrammes des pérovskites  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  après traitement d'activation sous  $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  puis exposition sous mélange réactionnel  
 (a)  $x=1$ , (b)  $x=0,8$ , (c)  $x=0,6$ , (d)  $x=0,4$ , (e)  $x=0,2$  et (f)  $x=0$ . ▼  $\text{La}_2\text{O}_3$  hexagonal

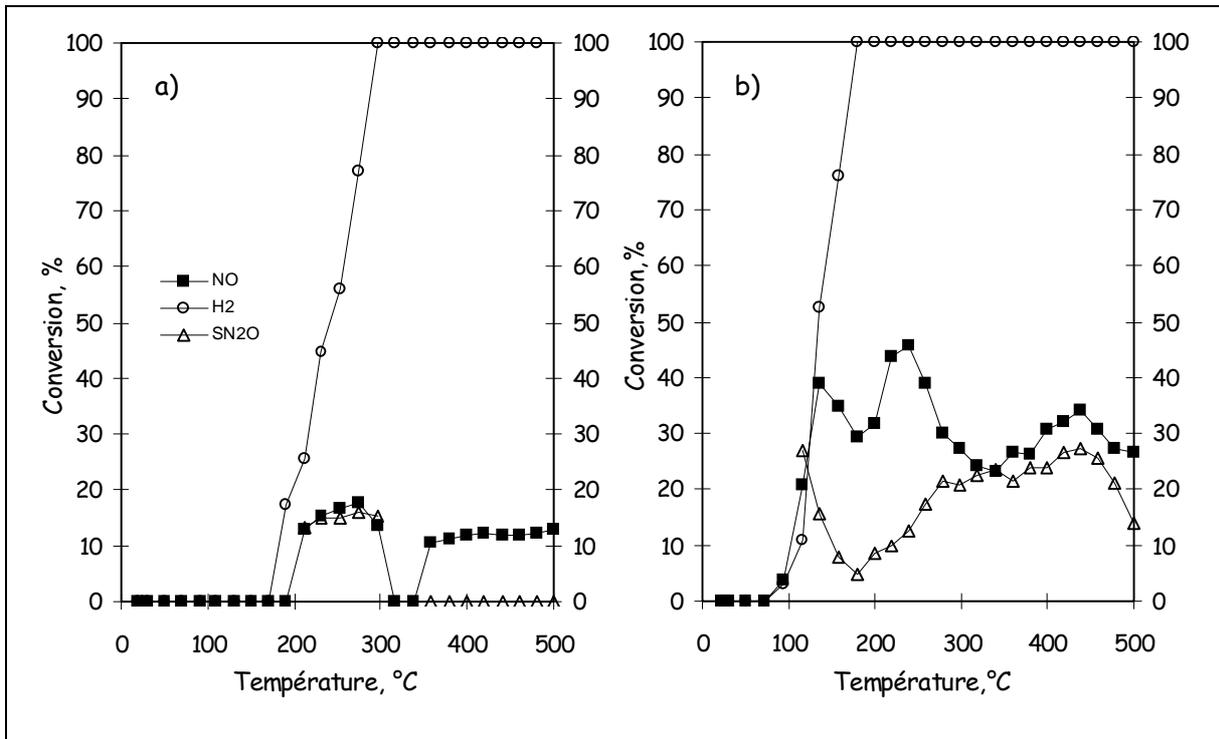
Le diffractogramme de  $\text{LaCoO}_3$  (Fig.V.20.a) précédemment discuté, montre uniquement les raies caractéristiques de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , soulignant la destruction de la structure au cours du prétraitement, et la non-reconstruction de cette dernière sous mélange réactionnel. Les diffractogrammes des pérovskites mixtes présentent des raies intenses à  $2\theta$  égales à  $23^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $47^\circ$  et  $58^\circ$  indiquant que la structure pérovskite est préservée. Cependant pour  $x = 0,4$ ,  $0,6$  et  $0,8$ , une raie supplémentaire assez large est observée à environ  $2\theta = 30^\circ$ , caractérisant l'oxyde de lanthane. L'intensité de la raie augmente légèrement avec la teneur en cobalt. Ainsi, une fraction de la pérovskite a été détruite au cours du traitement d'activation sur ces échantillons. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'étude effectuée dans le chapitre III, qui montrent un décalage de la réduction du cobalt vers les plus hautes températures lorsque la teneur en fer augmente. Les résultats obtenus sur les pérovskites mixtes  $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$  et  $\text{LaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$  sont donc particulièrement intéressants. L'ajout de fer a permis, non seulement, de préserver la structure pérovskite au cours du traitement d'activation, mais aussi d'améliorer notablement les performances. Du palladium sera ensuite dispersé sur le solide le plus actif,  $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ , et les propriétés catalytiques seront comparées à celles de  $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ .

**V.3. Propriétés catalytiques des métaux nobles supportés (palladium et platine) en réduction de NO par H<sub>2</sub> en excès d'oxygène**

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons étudié les catalyseurs au palladium et au platine supportés. Les performances de Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub> ont été étudiées après différents traitements d'activation, réducteurs ou oxydants. Ces résultats ont permis de sélectionner le traitement adéquat pour étudier, ensuite, l'influence de la nature du support.

**V.3.1 Comparaison des performances de Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub>-Influence de la nature du traitement d'activation**

La réduction de NO par H<sub>2</sub> a été étudiée sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> en présence d'un excès d'oxygène, après différents traitements d'activation : sous air à 500°C, sous H<sub>2</sub> à 250°C puis à 500°C. L'évolution de la conversion de NO, d'hydrogène et la sélectivité en N<sub>2</sub>O en fonction de la température est représentée sur la figure V.21.



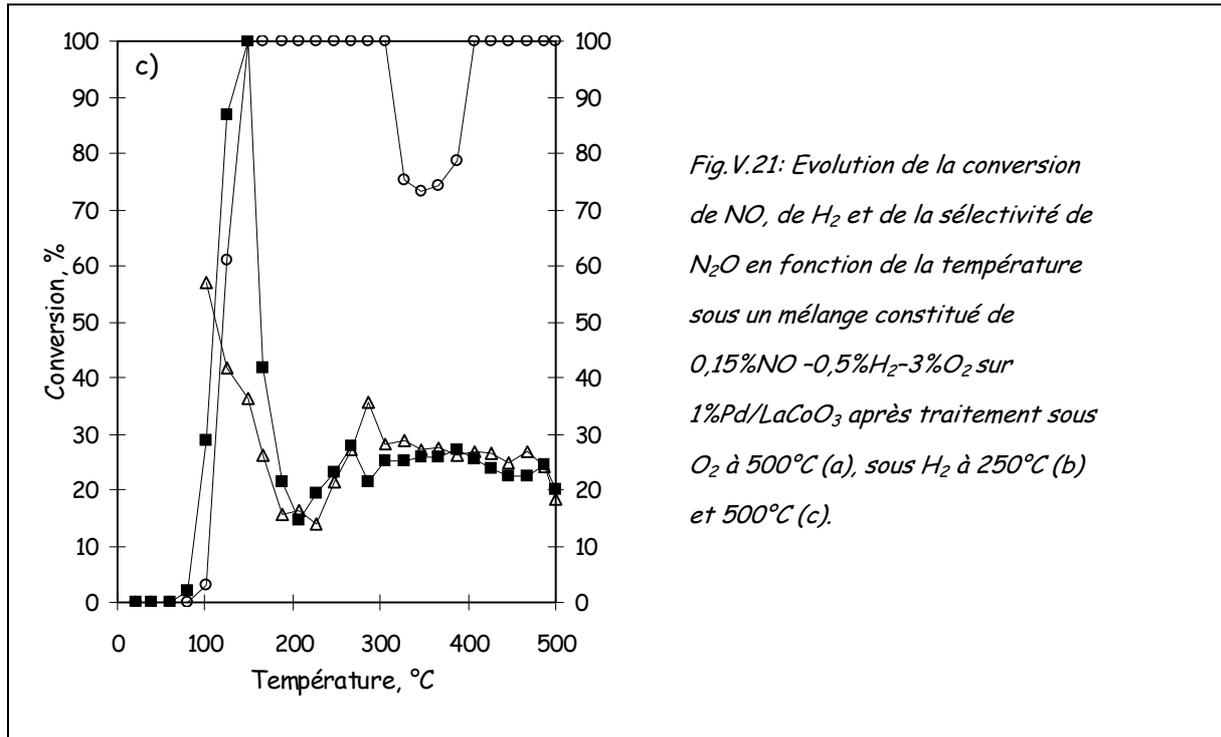
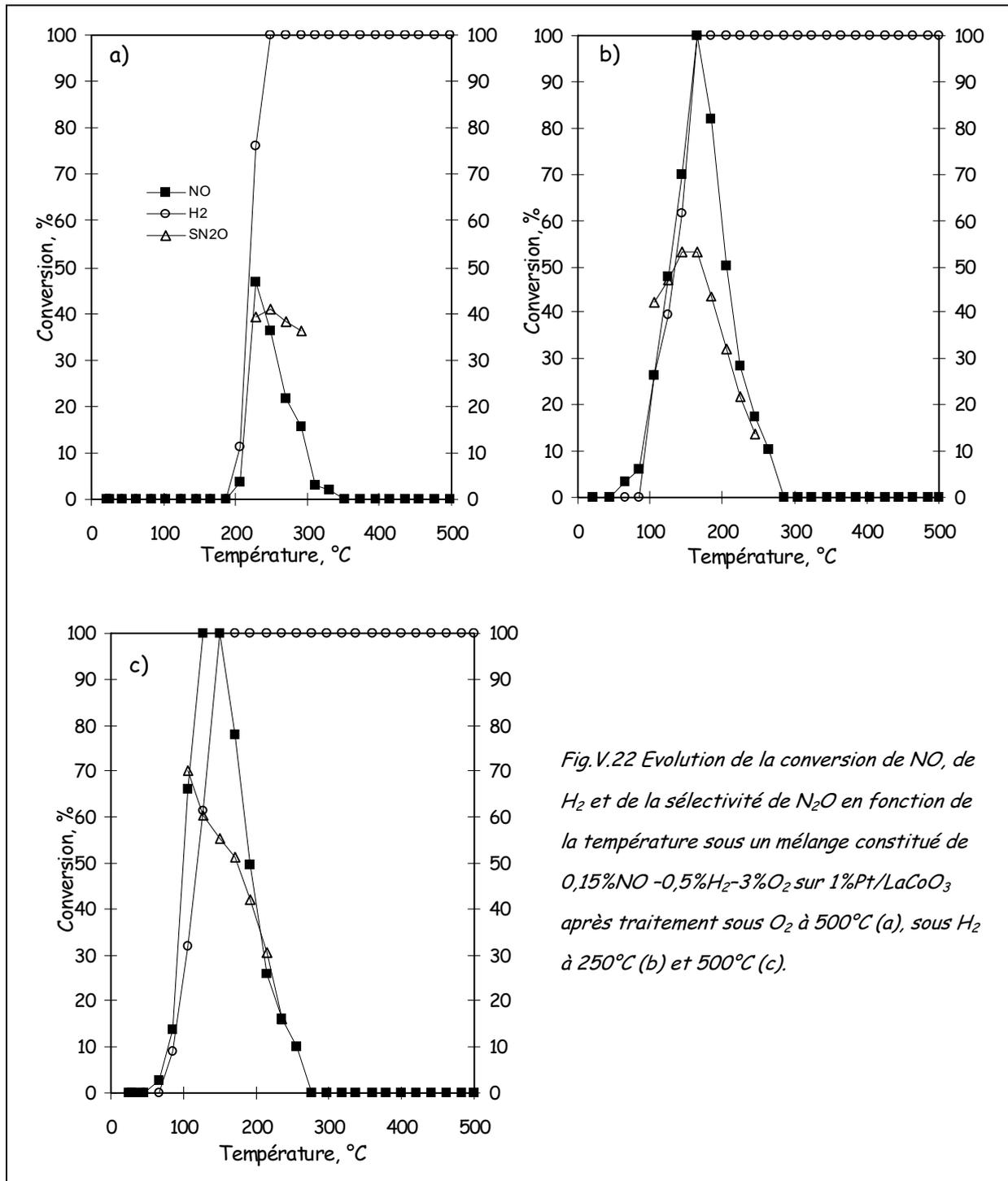


Fig.V.21: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> après traitement sous O<sub>2</sub> à 500°C (a), sous H<sub>2</sub> à 250°C (b) et 500°C (c).

Après traitement sous air à 500°C (Fig.V.21.a), le palladium, stabilisé sous forme PdO en interaction avec LaCoO<sub>3</sub> présente, au-delà de 200°C, une faible conversion en NO proche de 15%. A noter que l'activité chute entre 320°C et 340°C, avant d'augmenter à nouveau et de s'accompagner d'un changement de sélectivité, NO étant converti uniquement en N<sub>2</sub> au-delà de 340°C. L'oxydation de H<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> est prépondérante. Le catalyseur réduit sous H<sub>2</sub> à haute température, 500°C (Fig.V.21.c), présente un comportement catalytique différent, notamment à basse température (entre 90°C et 200°C). Dans ces conditions, la compétition entre les réactions NO+H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> est en faveur de la réduction de NO à basse température, avec un maximum de conversion de NO de 100% situé à 150°C et une sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub>O voisine de 40%. Après réduction à 250°C (Fig.V.21.b), on observe un comportement intermédiaire. La conversion d'hydrogène devient complète à une température voisine de 180°C, tandis que la conversion de NO varie entre 25% et 50% de 100°C à 500°C.

La même étude a ensuite été effectuée sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Les performances catalytiques en réduction de NO par l'hydrogène ont été comparées à celles du palladium. Les résultats sont reportés sur la figure V.22.



Le comportement du catalyseur Pt/LaCoO<sub>3</sub> diffère de celui observé sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, à haute température. En effet, aucune conversion de NO n'est observée au-delà de 300°C. En revanche, on observe les mêmes tendances à basse température. L'activité augmente après activation du catalyseur sous hydrogène, cet effet étant plus marqué lorsque la température de réduction augmente.

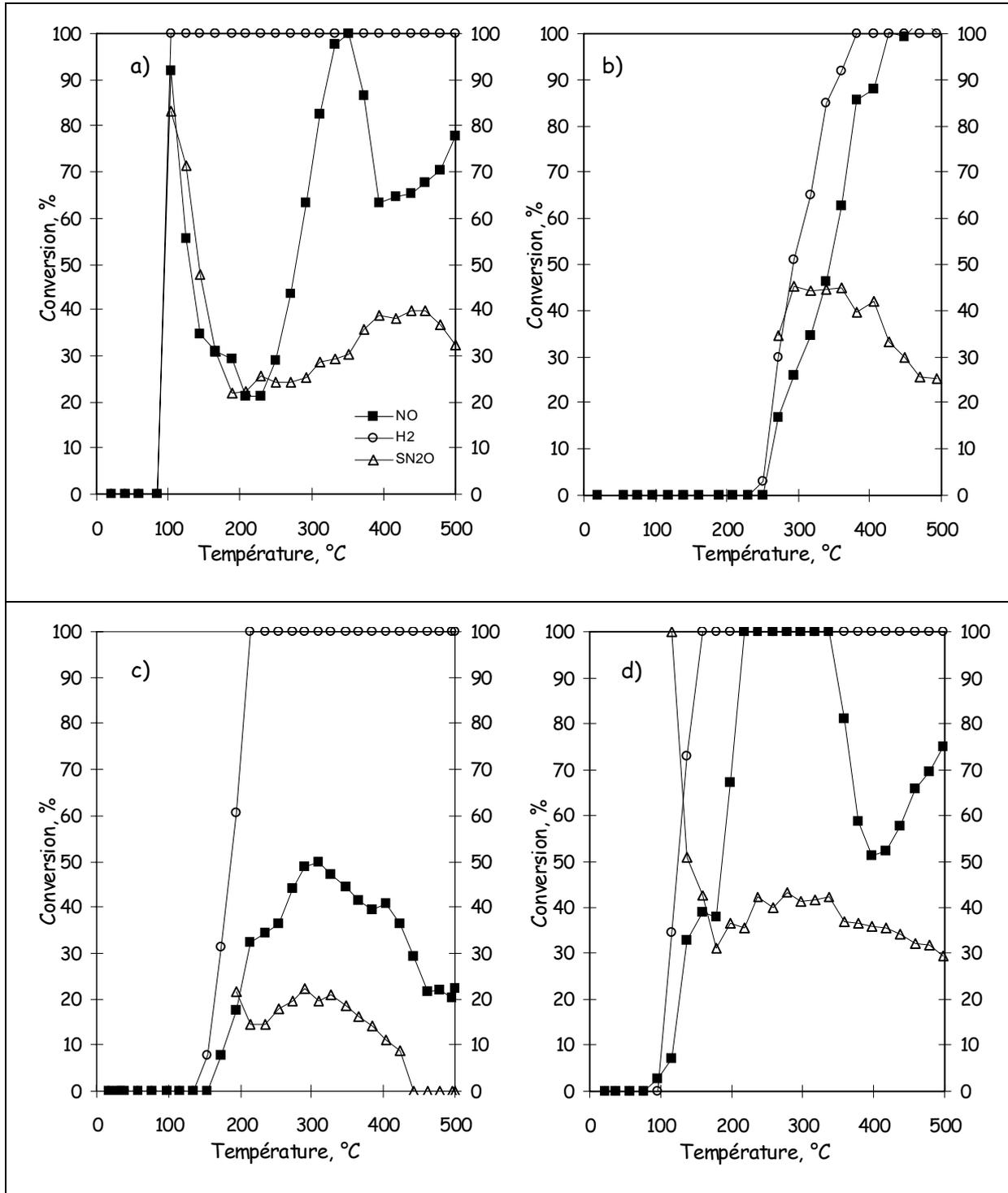
La comparaison des performances avec celles de la pérovskite seule  $\text{LaCoO}_3$  (Fig.V.12) montre une nette amélioration des performances pour la réaction  $\text{NO-H}_2$ , notamment dans le domaine basse température après traitement réducteur à  $500^\circ\text{C}$ . Quel que soit le catalyseur,  $\text{Pd/LaCoO}_3$  ou  $\text{Pt/LaCoO}_3$ , l'amplitude du domaine de conversion basse température dépend de la nature du prétraitement du catalyseur. Dans le cas d'un prétraitement en milieu oxydant, la conversion est limitée. Elle se développe lorsqu'on adopte un traitement réducteur dans des conditions de températures de plus en plus sévères. Après réduction à  $500^\circ\text{C}$ , la conversion de NO intervient dans un intervalle de température plus important sur  $\text{Pt/LaCoO}_3$  que sur  $\text{Pd/LaCoO}_3$ . Cependant, à conversion complète, le palladium est plus sélectif que le platine. A noter également qu'on observe sur  $\text{Pd/LaCoO}_3$  une diminution de la conversion d'hydrogène entre  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , alors que ce n'est pas le cas sur  $\text{Pt/LaCoO}_3$ . Cette observation précédemment faite sur  $\text{LaCoO}_3$  avait été attribuée à la reconstruction vraisemblable de la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  en surface à partir de  $300^\circ\text{C}$ , puis au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , l'augmentation de la conversion d'hydrogène est supposée être due à l'intervention de la réaction  $\text{H}_2+\text{O}_2$ . Ce phénomène semble également opérer dans le cas de  $\text{Pd/LaCoO}_3$  mais pas sur  $\text{Pt/LaCoO}_3$ .

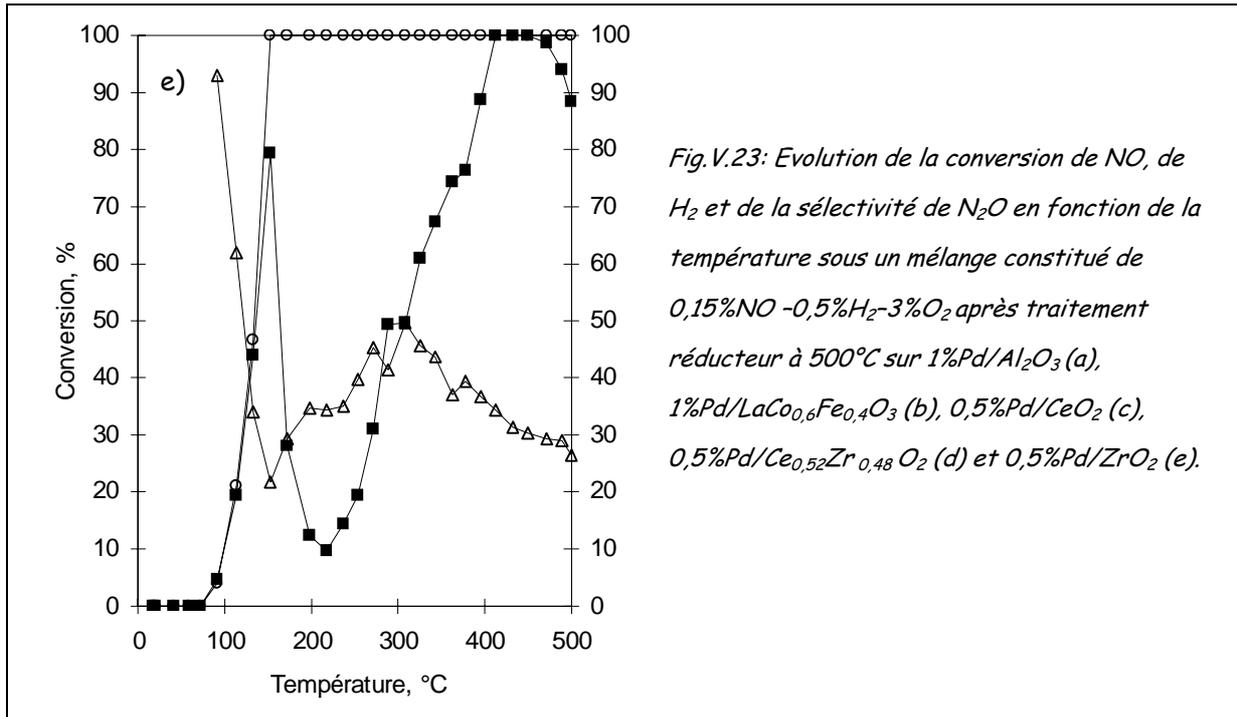
Sur  $\text{Pd/LaCoO}_3$  et  $\text{Pt/LaCoO}_3$ , l'augmentation significative de l'activité basse température, après traitement réducteur à  $500^\circ\text{C}$ , peut être expliquée par la présence de particules de palladium ou de platine à l'état réduit ( $\text{Pd}^0$ ,  $\text{Pt}^0$ ). Rappelons qu'un traitement réducteur à  $500^\circ\text{C}$  entraîne la destruction de la structure pérovskite en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}^0$ . Ainsi, les particules de palladium ou de platine peuvent également se trouver en interaction avec le cobalt métal. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les performances de  $\text{Pd/LaCoO}_3$  et  $\text{Pt/LaCoO}_3$  avec celles des ces mêmes métaux dispersés sur l'alumine, ainsi que sur d'autres supports moins réductibles que  $\text{LaCoO}_3$ , tels que les cérine-zircone ou les pérovskites mixtes cobalt-fer.

### ***V.3.2. Evaluation des performances de différents catalyseurs au palladium supportés après traitement réducteur à $500^\circ\text{C}$ .***

Les performances catalytiques du palladium dispersé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0,52}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , et  $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$  ont été étudiées après réduction à  $500^\circ\text{C}$  et comparées à celles obtenues précédemment sur  $\text{Pd/LaCoO}_3$ . L'étude a été effectuée au cours d'une montée de

température jusqu'à 500°C sous 0,15% de NO, 0,5% de H<sub>2</sub> et 3% de O<sub>2</sub>. Les courbes de conversion et de sélectivité en fonction de la température sont représentées sur la figure V.23.





Les profils de conversion de NO obtenus sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.23.a) et Pd/ZrO<sub>2</sub> (Fig.V.23.e) présentent des allures semblables à celles observées sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> (Fig.V.21.c), avec un maximum de conversion situé à basse température, entre 100°C et 200°C. Un second maximum de conversion est observé sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 320°C et 360°C, et entre 400°C et 470°C, sur Pd/ZrO<sub>2</sub>. Sur Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> (Fig.V.23.d), la conversion de NO est complète entre 210°C et 310°C avec une formation majoritaire de N<sub>2</sub> (S<sub>N<sub>2</sub>O</sub> ≈ 35%). Pour le catalyseur Pd/LaCo<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.23.b), les performances sont moins bonnes que celles observées sur le support seul, LaCo<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.18.c) où la conversion de NO en N<sub>2</sub> était complète à partir de 400°C. En présence de palladium, la conversion atteint 100% à partir de 400°C mais NO n'est plus totalement converti en N<sub>2</sub>, la sélectivité en N<sub>2</sub>O variant entre 40% et 20% de 400°C à 500°C.

Dans le cas de Pd/CeO<sub>2</sub> (Fig.V.23.c), on observe un maximum de conversion de 50% diffus vers 300°C. Dans ce domaine de température, la conversion totale d'hydrogène est due essentiellement à la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.

En résumé, à basse température, entre 100°C et 200°C, Pd/LaCoO<sub>3</sub> est le plus actif et le plus sélectif pour transformer NO en N<sub>2</sub>. Entre 250°C et 350°C, la meilleure activité est observée sur Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub>, ensuite à plus haute température (>350°C), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Pd/ZrO<sub>2</sub> et Pd/LaCo<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> présentent des performances catalytiques supérieures. L'étude a ensuite été effectuée sur différents catalyseurs au platine supporté.

**V.3.3. Evaluation des performances de différents catalyseurs au platine supportés après traitement réducteur à 500°C.**

Seuls les catalyseurs au platine supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> ont été étudiés. Les résultats sont reportés sur la figure V.24.

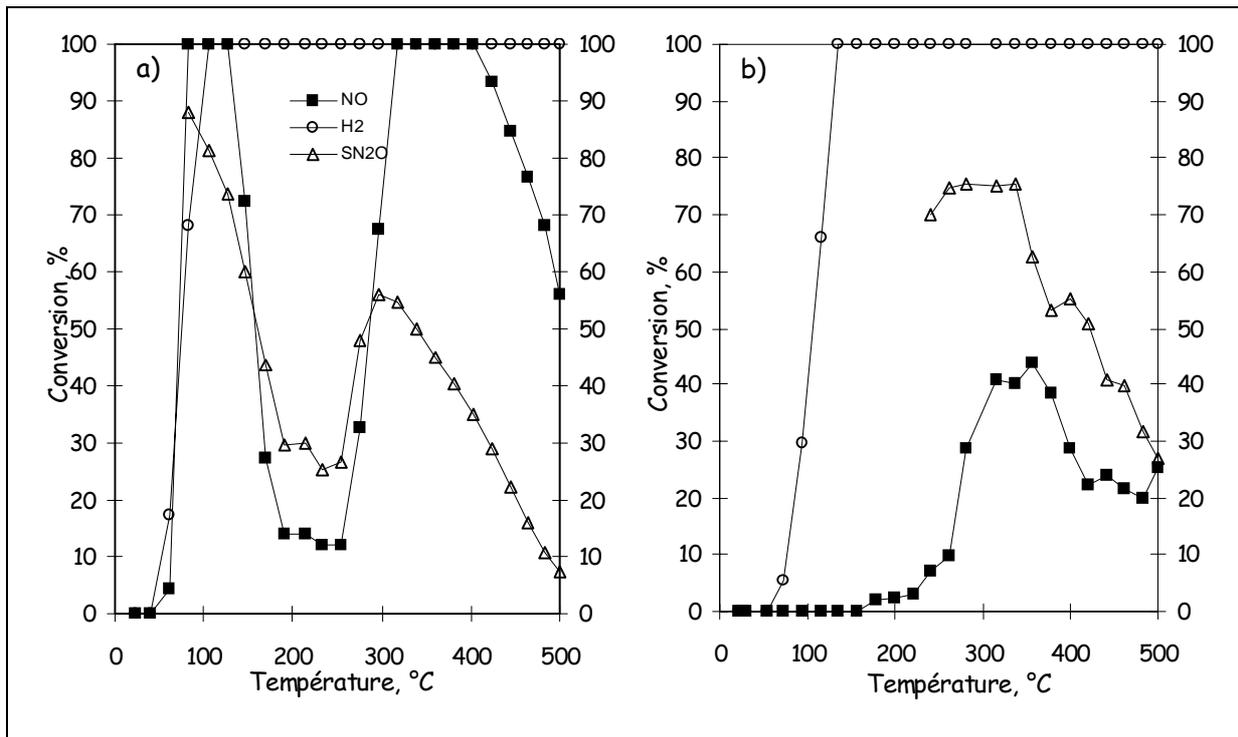


Fig.V.24: Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> après traitement réducteur à 500°C sur 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et 0,5%Pt/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> (b).

Sur Pt/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> (Fig.V.24.b), la réduction de NO par H<sub>2</sub> opère entre 200°C et 500°C. Dans cet intervalle de température, la conversion de NO atteint un maximum de 44% à 350°C, c'est le catalyseur le moins actif. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.24.a), où on observe deux domaines de conversion, entre 60°C et 200°C et entre 250°C et 500°C. La réaction NO+H<sub>2</sub> est complète entre 80°C et 130°C, et entre 320°C et 400°C.

Le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente de meilleurs résultats que Pt/LaCoO<sub>3</sub> (Fig.V.22.c). La réduction de NO par H<sub>2</sub> est totale à plus basse température (80°C contre 130°C sur

Pt/LaCoO<sub>3</sub>) et dans un intervalle de température plus grand. La sélectivité de transformation de NO en N<sub>2</sub> est néanmoins meilleure sur Pt/LaCoO<sub>3</sub> que sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par ailleurs, au-delà de 300°C, la réduction de NO par H<sub>2</sub> opère sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors qu'elle n'est pas observée sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>.

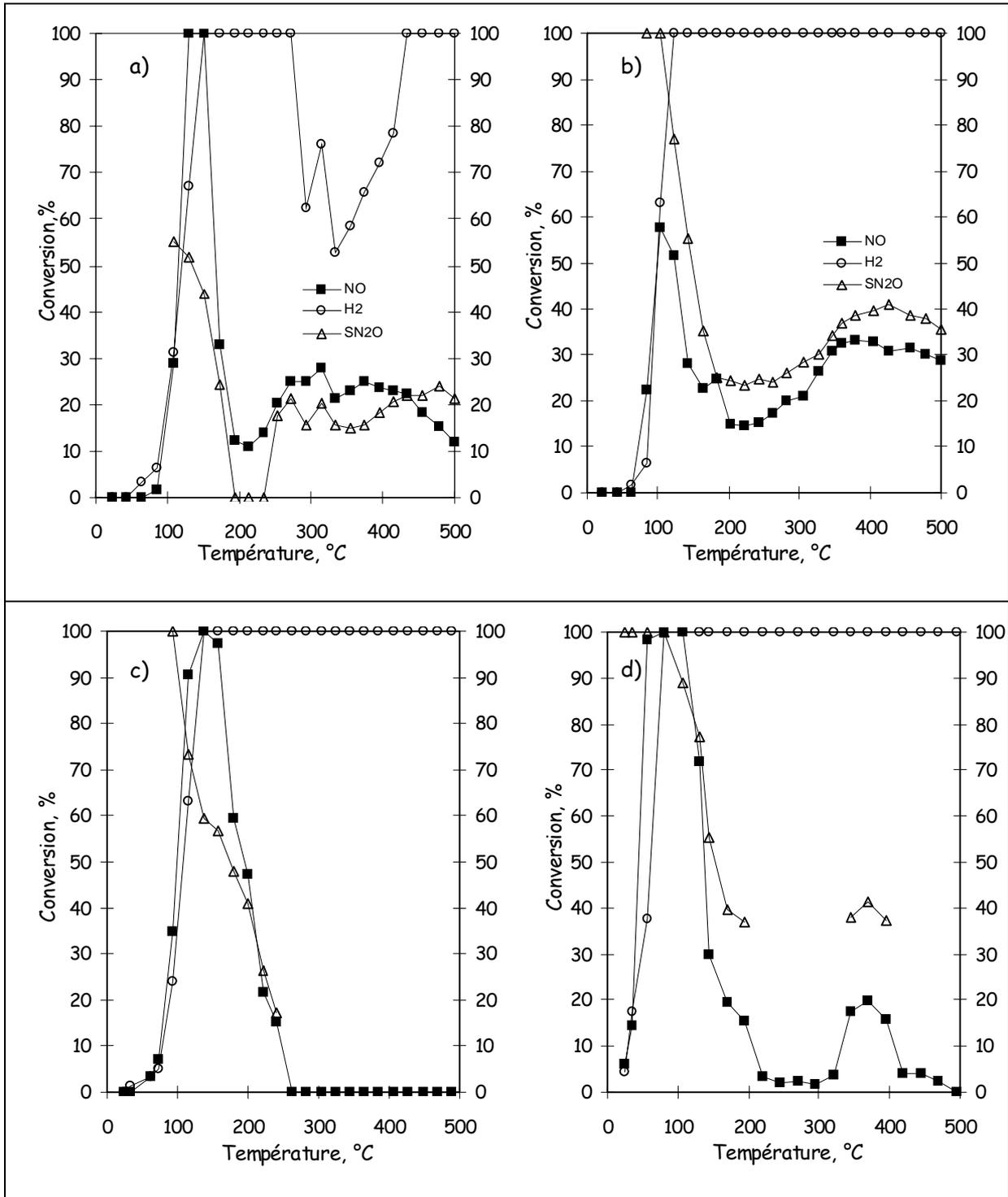
Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature. Machida [3], Nanba [4], Burch [5] et Ueda [6] ont comparé les performances du palladium et du platine supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> pour la réaction NO-H<sub>2</sub> en présence d'un excès d'oxygène. Sur l'ensemble des catalyseurs étudiés, aucune formation de NH<sub>3</sub> n'est observée. L'activité est meilleure après traitement réducteur. Globalement, deux domaines de conversion sont observés, à basse température, inférieure à 150°C, puis au-delà de 180°C. Le domaine de fonctionnement basse température des catalyseurs au palladium est plus étroit qu'avec le platine. Parmi ces catalyseurs, ceux au platine semblent plus actifs, mais la formation de N<sub>2</sub>O est plus importante qu'avec le palladium. A 100°C, la conversion de NO observée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la plus élevée parmi tous ces catalyseurs, mais le produit majoritairement formé est N<sub>2</sub>O. Pd/TiO<sub>2</sub> est moins actif à 100°C que Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais la sélectivité est meilleure, tandis qu'au-delà de 300°C c'est le catalyseur le plus actif. Sur les autres supports, des comportements catalytiques intermédiaires sont observés. Le catalyseur Pt/CeO<sub>2</sub> [3] est le moins actif, et la réaction de réduction de NO par H<sub>2</sub> est initiée à plus haute température comme observé dans notre étude sur Pd/CeO<sub>2</sub>. Les auteurs suggèrent que la basicité du support a un rôle inhibiteur sur l'activité, tandis que les oxydes binaire TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> génèrent des sites acides à l'origine d'une amélioration de l'activité [7]. Burch explique les deux domaines de conversion par des états d'oxydation différents, réduits à l'état métallique, Pt<sup>0</sup> et Pd<sup>0</sup> aux basses températures, et oxydés au-delà. Dans ces conditions, Burch et Ueda suggèrent que deux mécanismes interviennent. Vers 100°C, c'est la réduction directe de NO par H<sub>2</sub> qui intervient. Au-delà de 250°C, NO s'oxyderait préalablement en NO<sub>2</sub> avant d'être réduit par H<sub>2</sub>. Machida [3,8-10] suggère la formation de nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> comme intermédiaires réactionnels. Les différences d'activité observées entre les catalyseurs réduits et oxydés confirmeraient cette hypothèse. Ainsi, sur le catalyseur réduit, la formation de nitrates se fait par réaction entre NO et O<sub>2</sub> chimisorbés sur le platine, tandis que sur le catalyseur oxydé, les espèces NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se forment par réaction directe entre NO et les espèces oxydes.

Costa [1,2] observe sur les catalyseurs au platine dispersé sur les pérovskites  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{MnO}_3$  et  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,2}\text{Ce}_{0,1}\text{FeO}_3$ , une très bonne activité dans le domaine basse température. Les auteurs expliquent les performances à basse température par l'intervention d'un mécanisme bifonctionnel associant les propriétés redox des pérovskites à celles des métaux nobles. Les lacunes anioniques du support, adjacentes au platine, seraient des sites potentiels pour la dissociation de NO préadsorbé sur les métaux nobles.

Nos observations sont assez semblables à celles obtenues par Costa, cependant, les meilleures performances dans notre étude sont observées après traitement d'activation à  $500^\circ\text{C}$ , donc, des conditions où la structure pérovskite est détruite en  $\text{La}_2\text{O}_3$  et cobalt métal. Ainsi, les propriétés redox intrinsèques seraient supprimées. Le mécanisme bifonctionnel avancé par Costa peut être proposé, seulement lorsque le traitement d'activation sous  $\text{H}_2$  est effectuée à des températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$ , de façon à ne pas altérer profondément les propriétés structurales de la pérovskite. De même, il est difficile de rendre compte des résultats obtenus sur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par une interaction entre des espèces NO chimisorbés sur le métal et des lacunes anioniques sur l'alumine, ces matériaux n'étant pas (ou très peu) réductibles. Il semblerait, plutôt, que les sites catalytiques correspondent à des sites constitués d'atomes de platine et de palladium.

#### ***V.3.4. Influence de l'ajout de vapeurs d'eau sur les performances en réduction de NO par l'hydrogène***

L'influence de l'ajout de 5% de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le mélange réactionnel, a ensuite été étudiée sur les performances de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Ce}_{0,52}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{LaCoO}_3$  et  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  prétraités sous  $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$ . Les courbes de conversion de NO, d'hydrogène et la sélectivité en  $\text{N}_2\text{O}$  sont représentées sur la figure V.25 en fonction de la température.



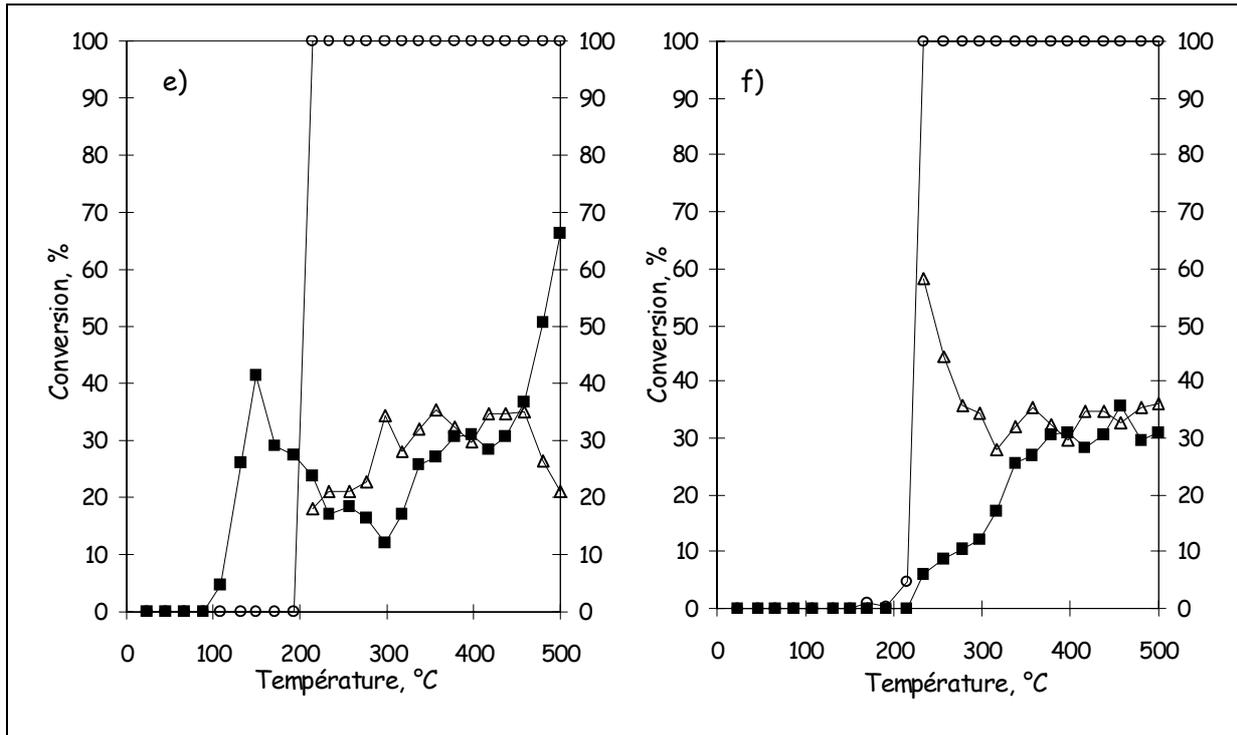


Fig.V.25 : Evolution de la conversion de NO, de H<sub>2</sub> et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O après traitement réducteur à 500°C sur 1%Pd/LaCoO<sub>3</sub> (a), 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), 1%Pt/LaCoO<sub>3</sub> (c), 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d), 0,5%Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> (e) et 1%Pd/LaCo<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> (f).

Sur Pd/Ce<sub>0,52</sub>Zr<sub>0,48</sub>O<sub>2</sub> (Fig.V.25.e), l'eau exerce un effet inhibiteur, la réaction NO+H<sub>2</sub> était complète entre 220°C et 340°C en absence d'eau. En présence d'eau, la conversion chute et varie entre 16% et 30% de 200°C à 400°C, avant d'augmenter à nouveau pour atteindre 66% à 500°C. Sur Pd/LaCo<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.25.f), la conversion de NO chute d'environ 70% entre 400°C et 500°C en présence d'eau. Le même effet est observé sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.V.25.b), le maximum de conversion de NO observé est de 60% à 100°C, alors qu'il était supérieur à 90%, en absence d'eau. A partir de cette température, la conversion varie entre 15% et 30% de 130°C à 500°C. En revanche, on n'observe pas d'effet inhibiteur de l'eau sur la conversion de NO à basse température sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. Au contraire la fenêtre de fonctionnement du catalyseur est élargie à faible température. Dans le cas des catalyseurs au platine, l'introduction d'eau entraîne un déplacement de la température de light-off vers les basses températures sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Fig.V.25.d). Cet effet promoteur semble beaucoup moins évident sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Concernant la sélectivité en N<sub>2</sub>O, elle avoisine 45% sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> contre 60% sur Pt/LaCoO<sub>3</sub> et 90% sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> sont donc particulièrement intéressants.

Sur l'ensemble des catalyseurs, les résultats obtenus en présence d'eau sont très contrastés. Par conséquent, il semble difficile de généraliser l'effet de l'eau sur la conversion, sachant que, selon le support et la nature du métal, on peut observer soit un effet promoteur, soit un effet inhibiteur. Ueda [6] a observé un effet inhibiteur de l'eau sur les catalyseurs au palladium et au platine dispersé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Cet effet est expliqué par l'adsorption dissociative de l'eau sur les mêmes sites d'adsorption que NO et  $\text{H}_2$ . En revanche, Costa [1,2] observe un léger élargissement du domaine de fonctionnement basse température en présence d'eau, lorsque le platine est dispersé sur les pérovskites, comme observé dans notre étude sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub>.

L'effet bénéfique, observé dans notre étude, pourrait être associé à une augmentation du taux de recouvrement en atomes d'hydrogène chimisorbés sur les métaux nobles. Par ailleurs, la littérature [11] mentionne que l'hydrogène peut faciliter la dissociation de NO, reconnue pour être l'étape lente du système. Cette étape élémentaire nécessite également la présence de sites métalliques. Par conséquent, l'accumulation d'atomes d'oxygènes à la surface fortement adsorbés pourrait expliquer les différences de comportement enregistrés sur Pd et sur Pt. La formation d'entités palladium oxydées, intrinsèquement plus actives pour dissocier  $\text{H}_2\text{O}$  pourraient intervenir. Dans le cas particulier du catalyseur Pd/LaCoO<sub>3</sub> réduit à 500°C, la nature de l'interaction entre les cristallites de palladium et le support réduit permettrait de les stabiliser à l'état métallique. Dans ces conditions, l'eau n'affecterait donc pas l'activité globale en conversion de NO. Cette explication semble en assez bon accord avec les caractérisations physico-chimiques de Pd/LaCoO<sub>3</sub> notamment au cours des analyses TPR, où on observe une réduction de Pd/LaCoO<sub>3</sub> plus importante que Pt/LaCoO<sub>3</sub> qui pourrait être associée à une interaction entre Pd<sup>0</sup> et Co<sup>0</sup>, ou une réduction locale de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au contact des particules de palladium. Cette hypothèse a précédemment été évoquée par Barrera [12]. Ces auteurs ont suggéré la formation d'entités Pd<sub>3</sub>LaO<sub>x</sub> au cours de la réduction de Pd/LaCoO<sub>3</sub> entre 400°C et 700°C.

Dans notre étude, afin de voir si la modification subie par le catalyseur Pd/LaCoO<sub>3</sub> qui entraîne une diminution importante de son activité à plus haute température, est réversible, ou si un retour sous mélange réactionnel à température ambiante restaure ses propriétés catalytiques, nous avons étudié l'évolution des propriétés catalytiques de Pd/LaCoO<sub>3</sub> au cours de deux montées successives de température, entrecoupées d'une isotherme d'une nuit à 500°C, sous un mélange réactionnel constitué comme précédemment de 0,15% de NO, 0,5%

de H<sub>2</sub>, 3% d' O<sub>2</sub> et 5% H<sub>2</sub>O. Les conversions sont calculées à partir de la spectrométrie de masse. Les résultats sont reportés sur la figure V. 26.

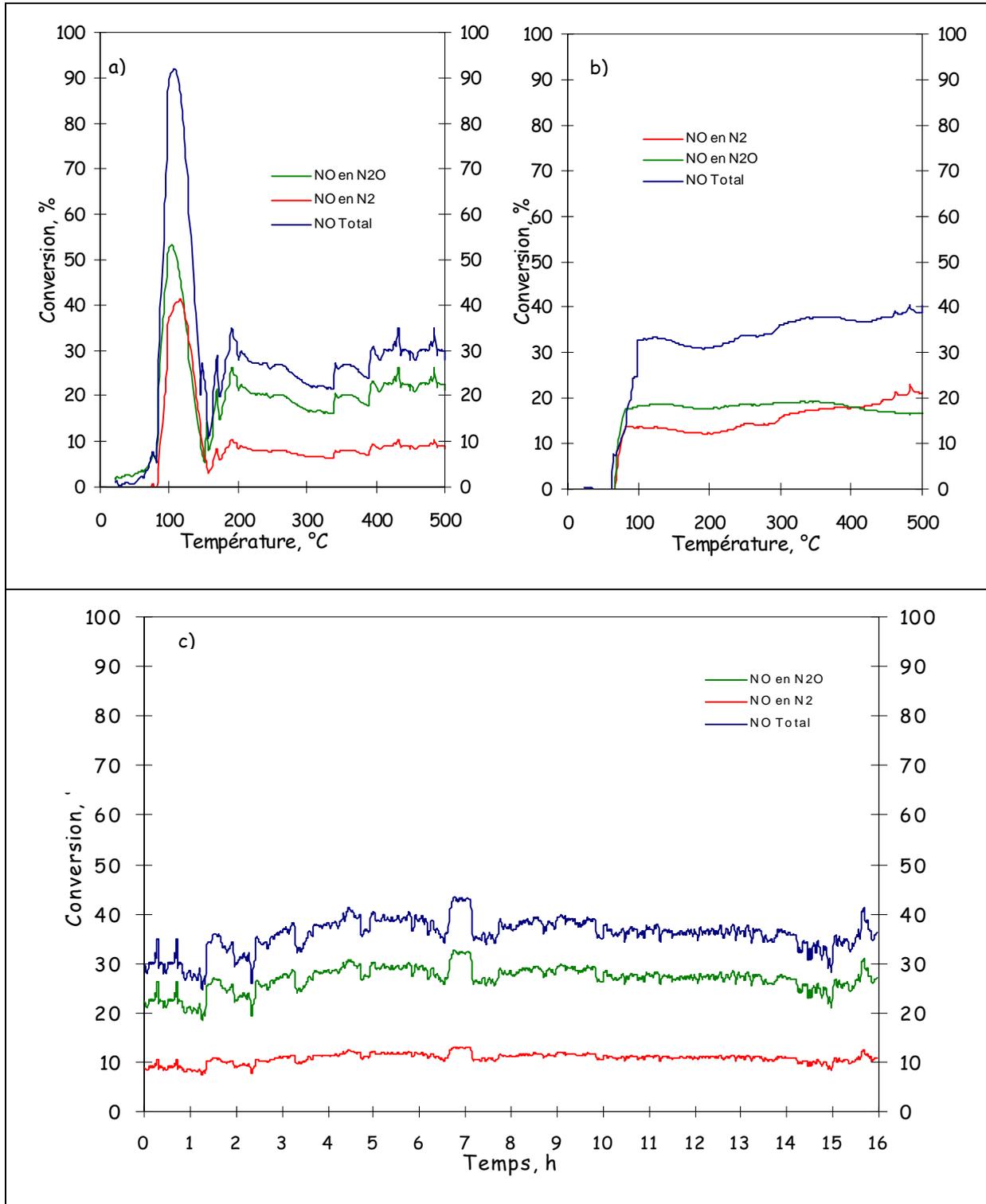


Fig.V.26: Evolution de la conversion de NO total, de NO en N<sub>2</sub> et de NO en N<sub>2</sub>O suivie par spectrométrie de masse, en fonction de la température, sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> après traitement réducteur à 500°C (a), puis après exposition d'une nuit sous mélange réactionnel à 500°C (b) et en fonction du temps au cours de cette isotherme sous mélange réactionnel à 500°C(c).

Les résultats obtenus au cours du premier cycle sont semblables à ceux rapportés sur la figure V.25.a et discutés précédemment. Avant 200°C, on observe une courbe de conversion de NO en forme de cloche, puis au-delà de cette température, la conversion de NO est sensiblement stable autour de 30% jusqu'à 500°C, ainsi qu'au cours de l'isotherme de 16h à cette température. Au cours du second cycle, la conversion débute à plus basse température, dès 80°C. En revanche, on n'observe plus le maximum précédemment observé au cours du 1<sup>er</sup> cycle. La conversion de NO atteint 30% à 100°C et augmente très légèrement au cours de l'accroissement de la température. Cette étude montre une modification irréversible du catalyseur, résultant de l'oxydation de Pd<sup>0</sup> au dessus de 100°C. Pour utiliser ce catalyseur à basse température, il est donc nécessaire d'éviter tout échauffement du lit catalytique.

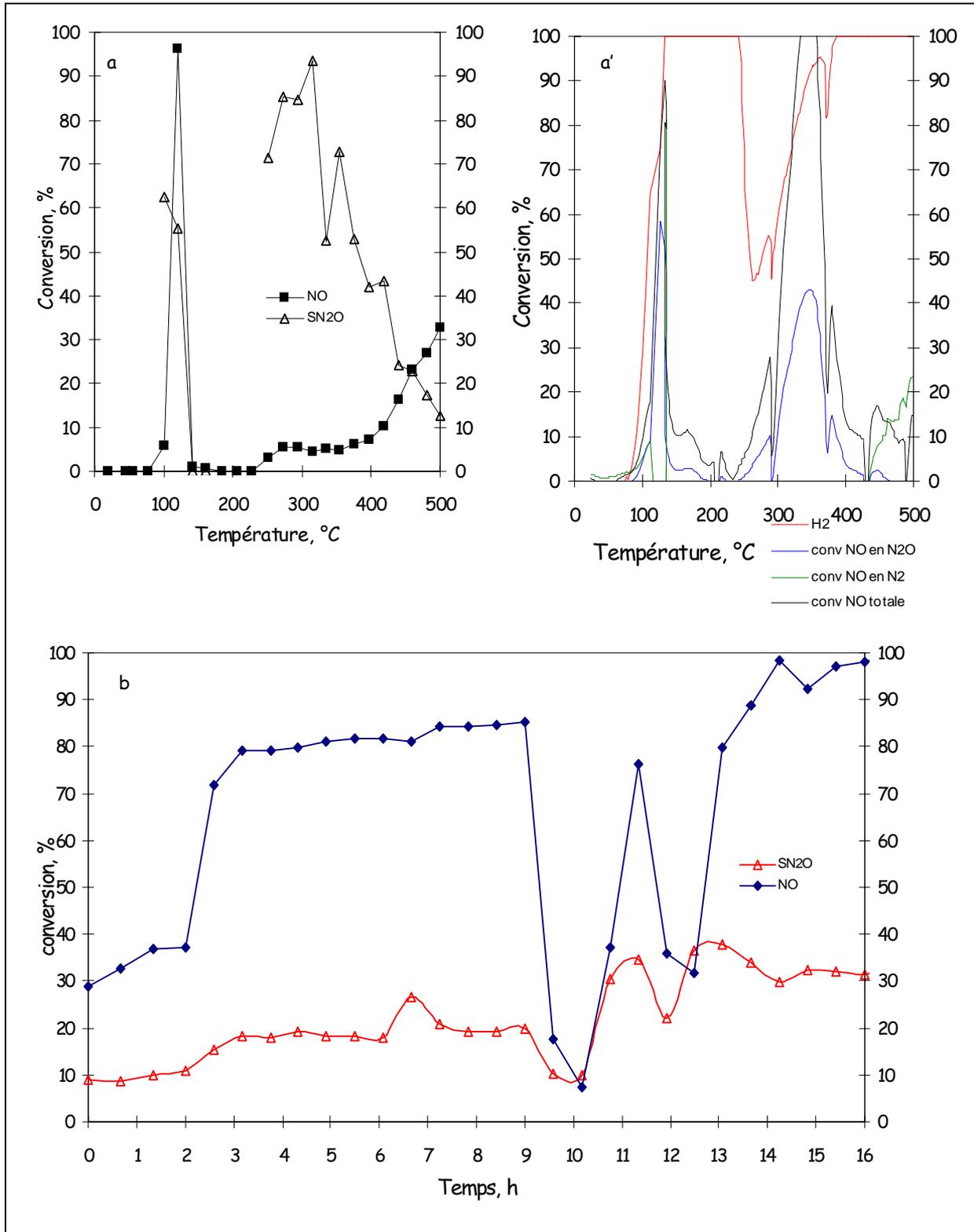
Le dioxyde de soufre étant également présent dans les effluents à traiter, nous avons donc étudié son influence sur le comportement catalytique de Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le palladium et la platine dispersés sur l'alumine.

### ***V.3.5. Influence de l'ajout de dioxyde de soufre sur les performances du palladium et du platine dispersé sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub>***

Les performances des catalyseurs au palladium et au platine supportés sur la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> et sur l'alumine ont été étudiés au cours d'une montée de température jusqu'à 500°C, sous un mélange réactionnel constitué de 0,15% de NO, 0,5% de H<sub>2</sub>, 3% de O<sub>2</sub>, 5% de H<sub>2</sub>O et 0,06% de SO<sub>2</sub>. L'étude a été effectuée après traitement réducteur sous H<sub>2</sub> à 500°C, puis après une isotherme de 16h à 500°C, et refroidissement sous mélange réactionnel. La conversion de NO et la sélectivité en N<sub>2</sub>O ont été calculées à partir de l'analyse chromatographique et comparées aux conversions de NO et d'hydrogène évaluées à partir des pressions partielles mesurées par spectrométrie de masse.

#### **- Pd/LaCoO<sub>3</sub>**

Les résultats obtenus sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> sont reportés pour chacun des cycles sur la figure V. 27.



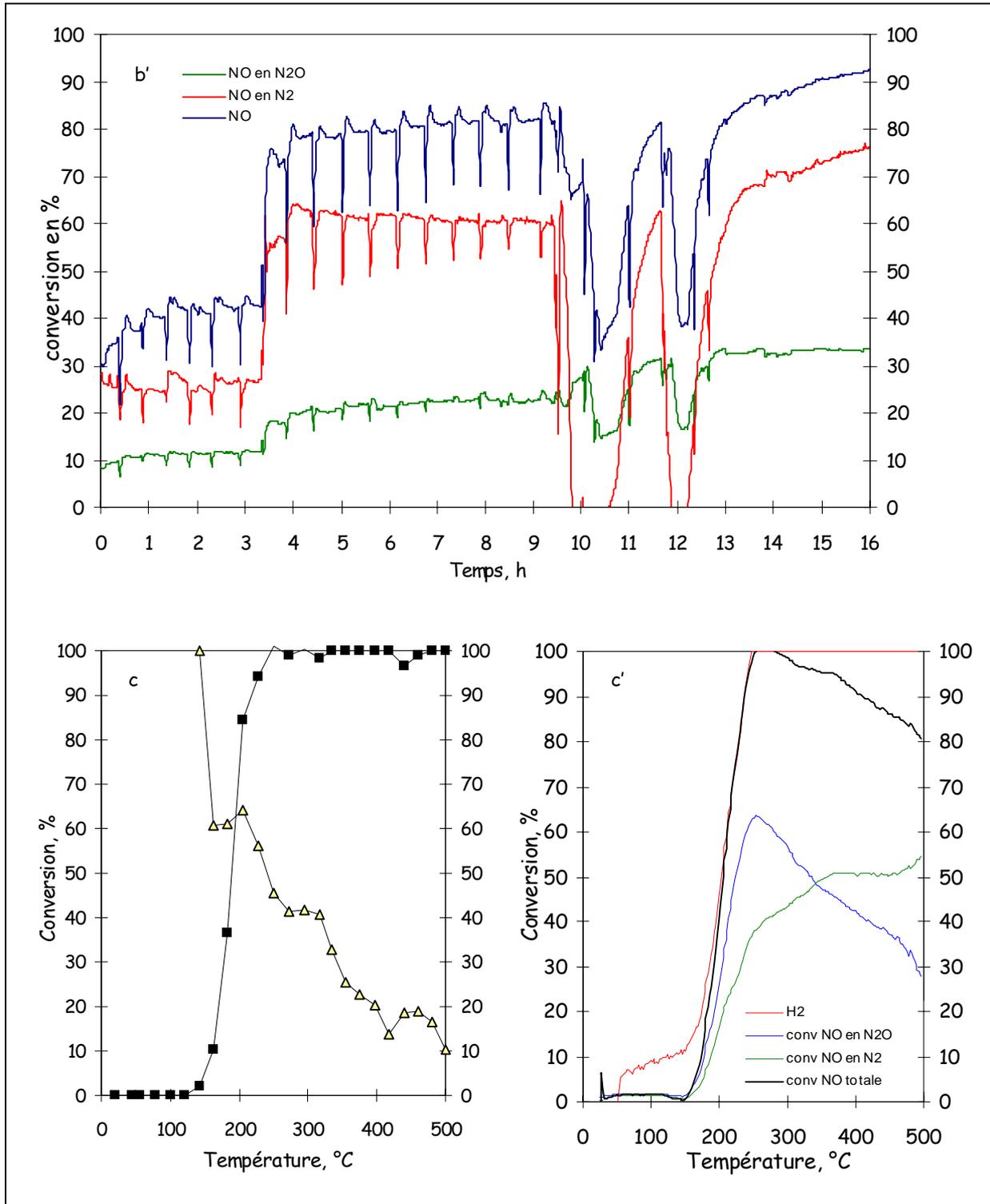


Fig.27: Evolution de la conversion de NO et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO-0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O-0,06%SO<sub>2</sub> sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> après traitement réducteur à 500°C suivie par chromatographie (a) et par spectrométrie de masse (a'), en fonction du temps, au cours de l'isotherme d'une nuit sous mélange réactionnel suivie par chromatographie (b) et par spectrométrie de masse (b'), puis au cours de la seconde montée en température suivie par chromatographie (c) et par spectrométrie de masse (c')

Résultats observés au cours du 1<sup>er</sup> cycle (fig V.27.a et V.27.a'):

La figure V.27.a montre que la présence de  $SO_2$  diminue l'activité en réduction de NO (par comparaison avec la fig V.25.a) dans les deux domaines de température, mais l'allure générale de la courbe de conversion de NO est semblable dans les deux cas. La sélectivité de formation de  $N_2O$  semble plus élevée à haute température en présence de  $SO_2$ , cependant  $S_{N_2O}$  correspond, dans ce cas, à une conversion de NO plus faible. Cette variation de  $S_{N_2O}$  pourrait donc, tout simplement, être reliée à un changement de conversion. La comparaison entre les variations de conversion mesurée par les 2 types d'analyse, chromatographie et spectrométrie de masse, montre une bonne concordance des résultats à basse température, mais une importante différence à haute température, puisque la spectrométrie de masse montre un pic apparent de la conversion de NO entre environ 250°C et 350°C, qu'on ne retrouve pas par chromatographie. L'examen de la variation des pressions partielles montre qu'en fait, les pressions de  $N_2$  et  $N_2O$  ne changent que peu, donc que la réduction de NO est sensiblement constante (comme vu par chromatographie), mais que  $P_{NO}$  diminue considérablement, donc sans correspondre à une conversion catalytique de NO. Cette consommation de NO sans réduction pourrait résulter d'une nitration du catalyseur. Remarquons qu'après cette consommation de NO, la conversion de NO par réduction augmente. Il y a donc eu activation du catalyseur lors de cette consommation de NO. Pour ce qui concerne la conversion d'hydrogène, on retrouve un profil très analogue à celui de la figure V.25.a obtenu en absence de  $SO_2$ , avec une conversion totale à 250°C et une décroissance, puis une remontée pour atteindre 100% à 350°C. Remarquons que nous avons déjà observé ce type de profil pour la conversion d'hydrogène dans la réaction NO- $H_2$  en excès d'oxygène sur  $LaCoO_3$ , mais décalé vers les températures plus élevées (Fig V.9.b). Cette consommation d'hydrogène plus rapide avec Pd/ $LaCoO_3$  est vraisemblablement due à l'activation de  $H_2$  sur le palladium. Rappelons que nous avons suggéré que la première consommation de  $H_2$  pourrait être due à une réduction du catalyseur, cette dernière diminuant lorsque la réduction est totale. La réoxydation du catalyseur intervient ensuite par  $O_2$  (et/ou NO) et sa nitration pour produire une phase plus active, sur laquelle la réaction  $H_2+NO$  se produit.

Résultats du traitement isotherme à 500°C (Fig.V.27.b et V.27.b') :

Les figures V.27.b et V.27.b' montrent que l'accord obtenu entre les deux types d'analyse est correct. Par spectrométrie de masse, on observe un comportement oscillant qui est expliqué par l'injection périodique d'eau. La conversion d'hydrogène est totale pendant la durée de l'expérience, tandis que la conversion de NO varie de façon complexe. Elle commence par augmenter lentement en début d'expérience, puis augmente brutalement à environ 80%, valeur sensiblement stable (en fait la conversion augmente légèrement) jusqu'à environ 9 heures d'expérience. Ensuite, la conversion de NO varie de façon surprenante puisqu'elle chute rapidement pendant environ 1 heure, augmente, diminue à nouveau pour finir par augmenter jusqu'à une valeur voisine de 90%-95%, qui indique que le catalyseur a vraisemblablement retrouvé l'activité qu'il avait après 9 heures de test. Ces variations sont complexes et difficiles à interpréter avec certitude. La première augmentation de conversion de NO (vers deux heures de test) peut correspondre à un brutal changement de phase du solide qui le rendrait plus actif. Il faut signaler qu'en début de test, le taux de conversion de NO, calculé à partir des données de spectrométrie de masse, est supérieur à celui obtenu d'après la chromatographie, alors que les deux valeurs sont bien les mêmes après augmentation de l'activité. Ceci traduit une consommation de NO sans réduction qui indique sans doute une poursuite de la nitration. Il est possible qu'un changement de phase du solide se produise en fin de nitration ou pour un degré de nitration donné. La diminution de conversion est plus difficile à expliquer. A ce stade,  $P_{NO}$  recommence à diminuer, tandis que  $P_{N_2}$  et  $P_{N_2O}$  décroissent très fortement, NO est donc quasi-totalement consommé par le solide, sans émission de produits de réduction. La remontée intermédiaire du taux de réduction de NO, qui indique vraisemblablement une transformation inverse du solide, est difficile à expliquer. Il est possible qu'elle résulte d'une légère variation de température. Dans ces conditions, 550°C serait proche de la température de changement de phase. La conversion d'hydrogène est totale pendant toute la durée du test.

Résultats de la seconde montée en température (Fig V.27. c et V.27.c') :

Cette seconde montée en température, donne des profils de conversion fort différents de ceux obtenus pour la première. Ici l'activité à basse température (vers 100°C) qui avait été attribuée au Pd métallique n'existe plus, pas plus que l'on observe une diminution de la conversion de  $H_2$  vers une consommation de NO sans réduction. La modification du

Le catalyseur intervenu lors du premier test est donc irréversible. Il s'agit vraisemblablement de l'oxydation de Pd<sup>0</sup> et éventuellement une nitration. Le catalyseur est bien plus actif qu'auparavant, puisque la conversion de NO démarre vers 150°C et devient totale à partir de 250°C.

L'analyse par DRX de Pd/LaCoO<sub>3</sub> après la totalité des tests montre, sur le diffractogramme représenté sur la figure V.28, la présence de raies aux valeurs d'angles 2θ égales à 16°, 27,5°, 28°, 39,8°, 48,2°, 48,8° caractéristiques d'une phase La(OH)<sub>3</sub> hexagonal ainsi qu'une raie à 2θ=36,2° caractérisant la présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubique. Les raies correspondant à la phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont difficilement discernables. Ainsi, la structure du catalyseur est totalement bouleversée, les phases semblent très amorphes et on distingue simplement les raies de diffraction correspondant à La(OH)<sub>3</sub>.

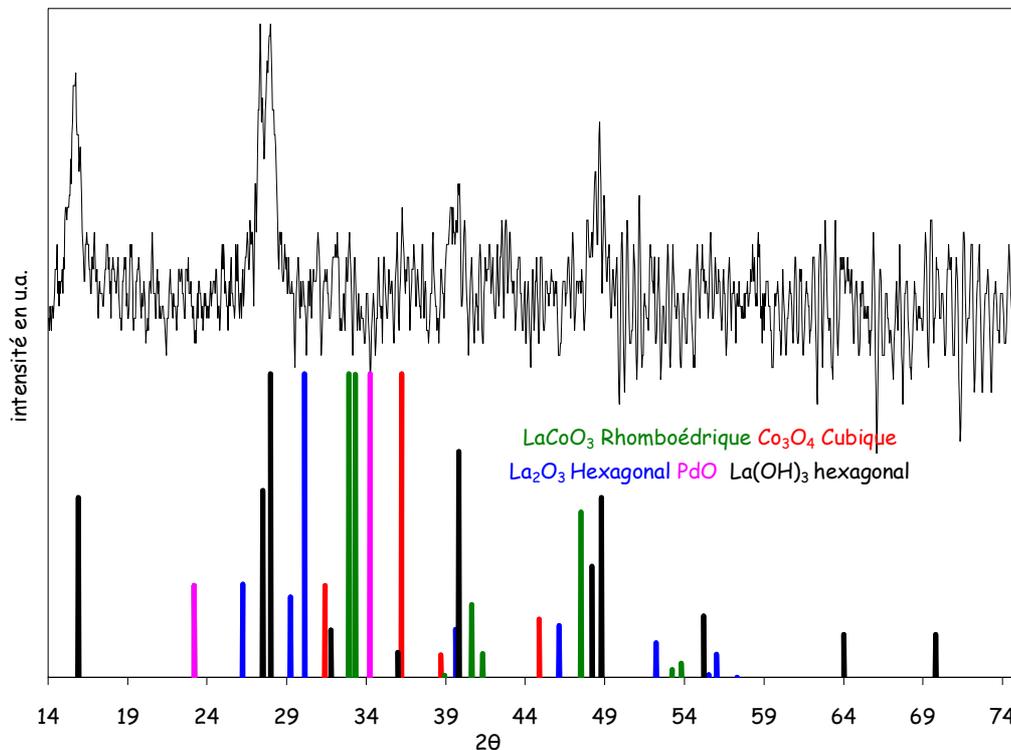


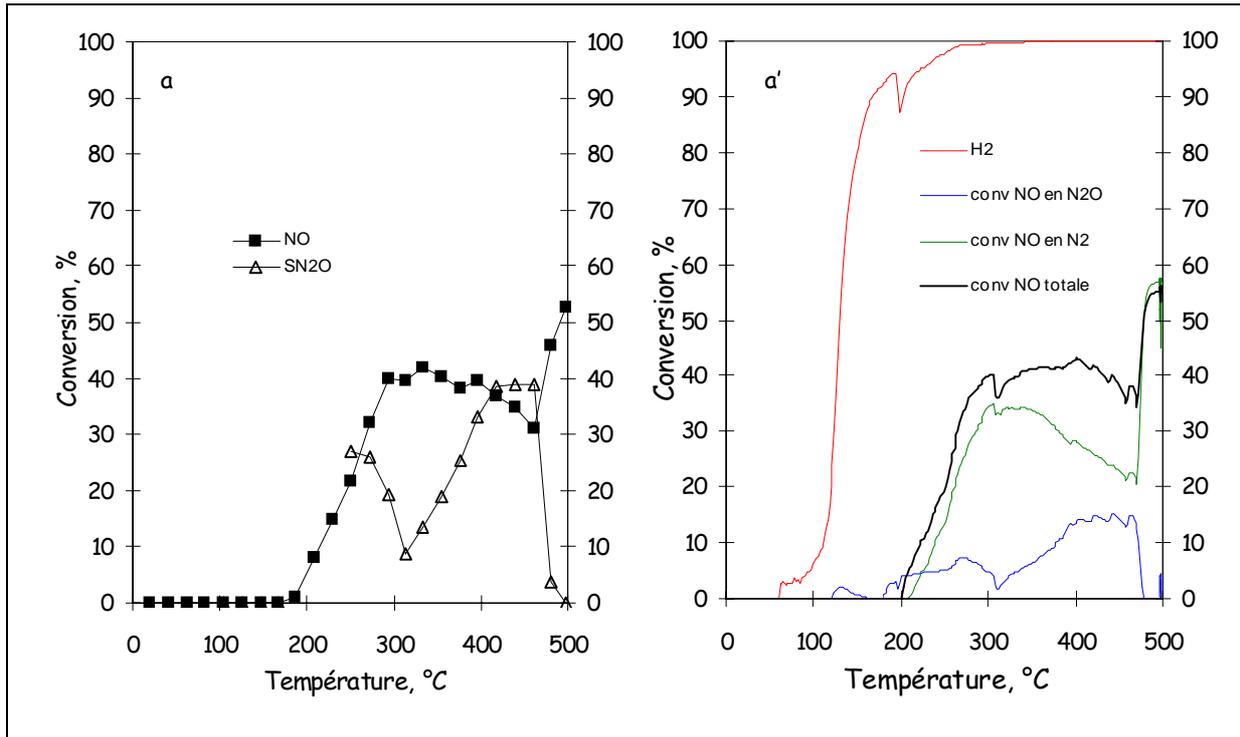
Fig V.28. Analyse par diffraction de rayons X de 1% Pd/LaCoO<sub>3</sub> après exposition sous mélange réactionnel constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O-0,06%SO<sub>2</sub>.

Malheureusement, la DRX ne permet pas d'étayer les hypothèses émises plus haut. Malgré les incertitudes sur l'origine des phénomènes observés au cours de ces trois tests, il est intéressant de noter qu'un traitement sous mélange réactionnel en présence de 0,06% de SO<sub>2</sub> permet une forte augmentation de l'activité de Pd/LaCoO<sub>3</sub> puisqu'on atteint 100% de

réduction de NO à 250°C en présence de 3% d'oxygène. La sélectivité  $S_{N_2O}$  est un peu élevée mais pourrait être améliorée par une augmentation du temps de contact.

-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'étude des performances du palladium supporté sur alumine a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, les résultats sont reportés sur la figure V.29.



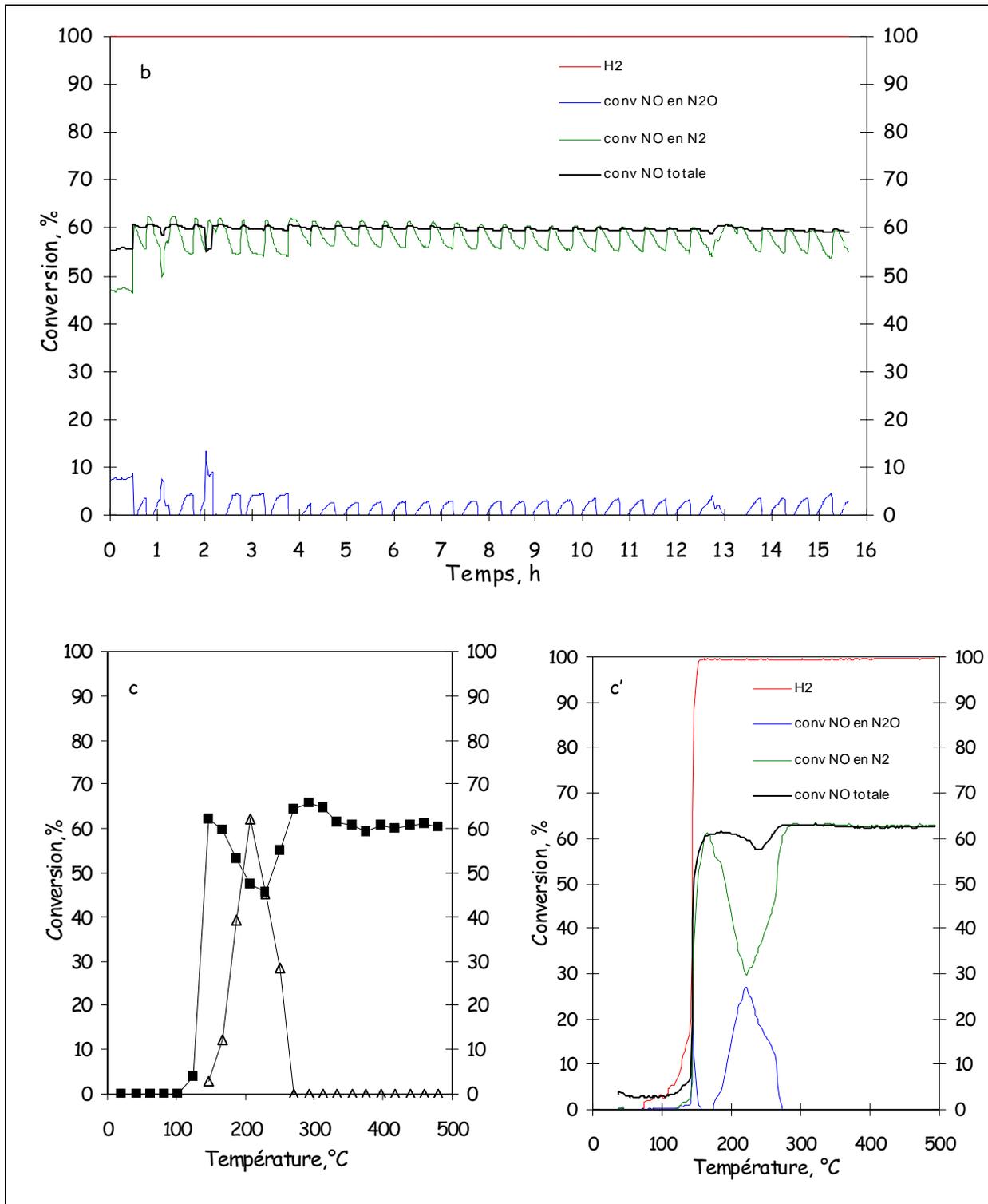
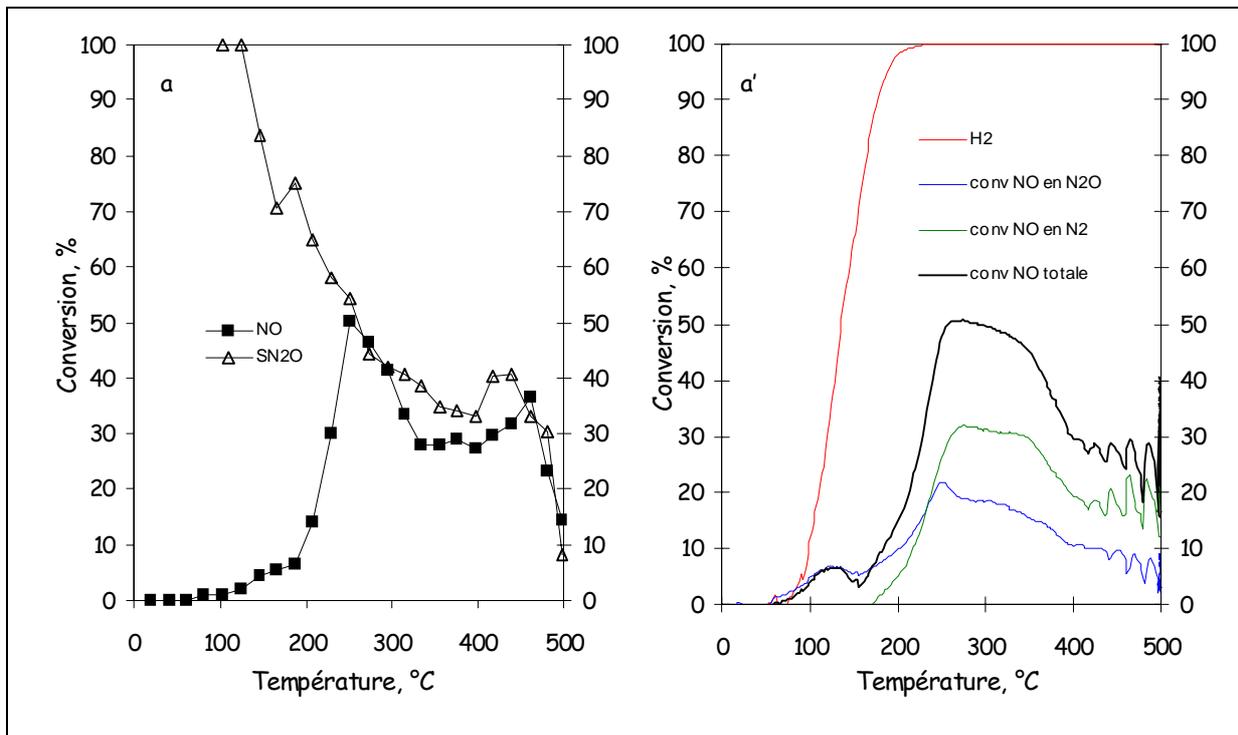


Fig.V.29 : Evolution de la conversion de NO et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O-0,06%SO<sub>2</sub> sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement réducteur à 500°C suivie par chromatographie (a) et par spectrométrie de masse (a'), en fonction du temps au cours de l'isotherme d'une nuit sous mélange réactionnel suivie par spectrométrie de masse (b), puis au cours de la seconde montée en température suivie par chromatographie (c) et par spectrométrie de masse (c')

Sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversion de NO débute à 200°C au cours du premier cycle (Fig.V.29.a et V.29.a') pour atteindre 40% à 300°C et 55% à 500°C. Cette conversion est maintenue durant

toute l'isotherme (Fig.V.29.b). NO est totalement converti en N<sub>2</sub>. Au cours du second cycle, (Fig.V.29.c et V.29.c'), la conversion débute à plus basse température (150°C contre 200°C). Deux domaines sont observés. La conversion atteint 60% à 110°C avant de diminuer jusque 45% à 250°C. Dans ce domaine de température, lorsque la température augmente, c'est la formation de N<sub>2</sub>O qui est favorisée. A partir de 280°C, la conversion de NO augmente à nouveau pour atteindre 60%, avec une sélectivité en N<sub>2</sub> de 100%, maintenue jusqu'à 500°C. Les résultats obtenus sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne montrent pas de gain d'activité aussi spectaculaire que sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. L'activité n'est pas affectée au cours de l'isotherme de 16h. La même étude a ensuite été effectuée sur les catalyseurs au platine supporté. Les résultats obtenus sur Pt/LaCoO<sub>3</sub> sont reportés sur la figure V.30.

- Pt/LaCoO<sub>3</sub>



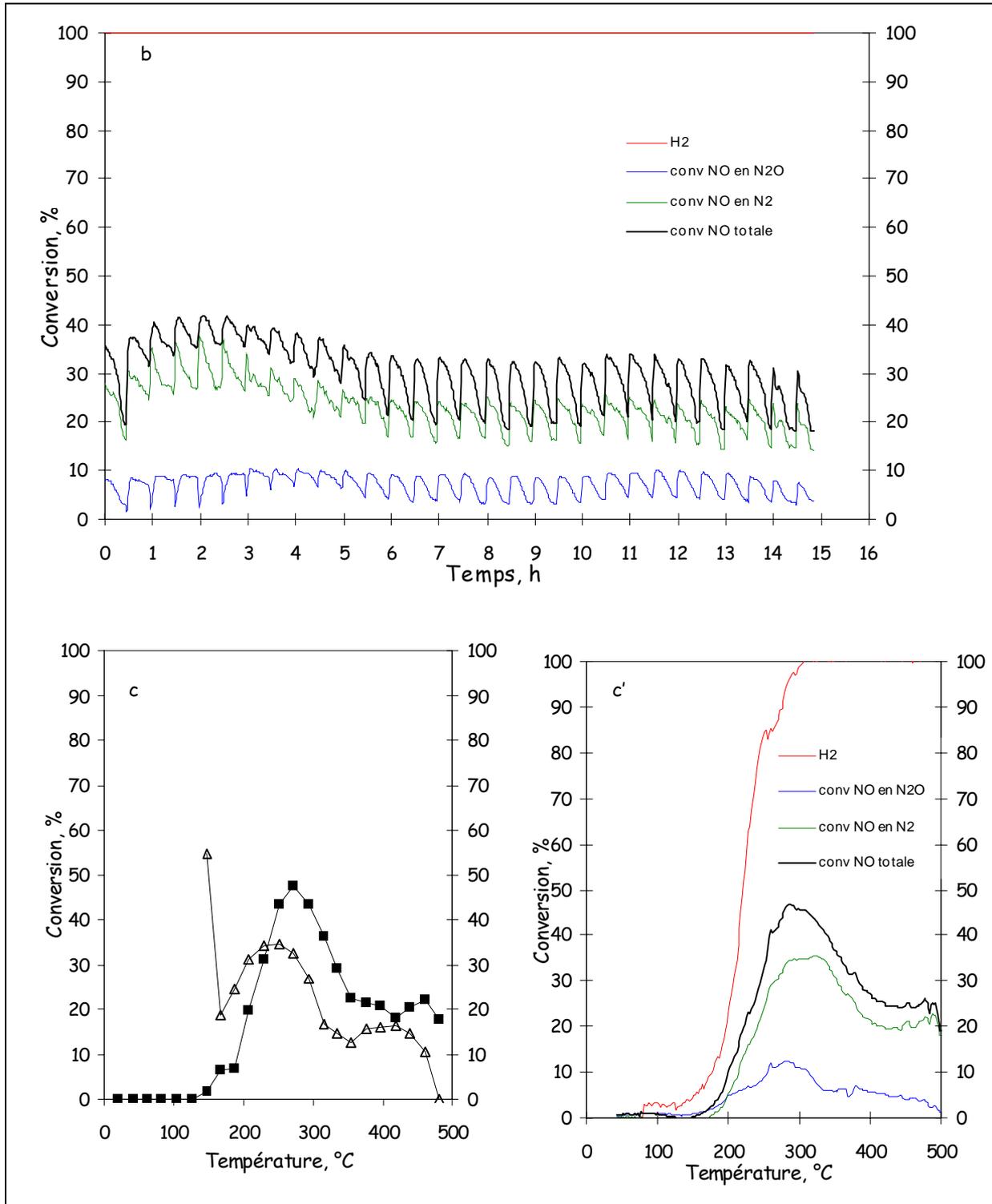
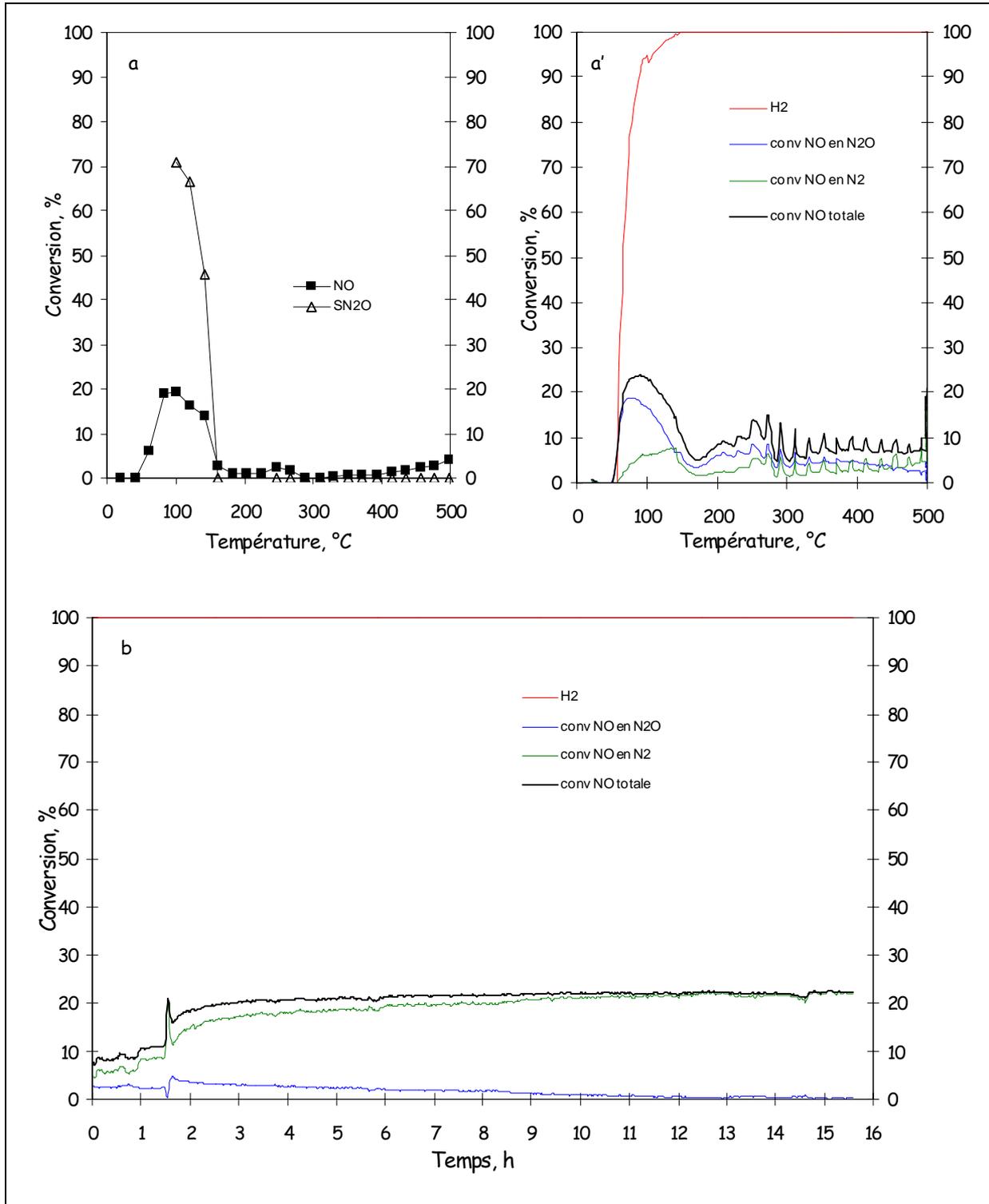


Fig. V.30: Evolution de la conversion de NO et de la sélectivité de N<sub>2</sub>O en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO-0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O-0,06%SO<sub>2</sub> sur Pt/LaCoO<sub>3</sub> après traitement réducteur à 500°C suivie par chromatographie (a) et par spectrométrie de masse (a'), en fonction du temps au cours de l'isotherme d'une nuit sous mélange réactionnel suivie par spectrométrie de masse (b), puis au cours de la seconde montée en température suivie par chromatographie (c) et par spectrométrie de masse (c')

Les courbes de conversion et de sélectivité sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>, déduites de l'analyse par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse, présentent des profils comparables. Les tendances dégagées de l'étude de SO<sub>2</sub> sur les performances des catalyseurs au palladium supporté sont également valables mais dans une moindre mesure. On observe une forte atténuation du domaine de conversion à basse température ( $T < 150^{\circ}\text{C}$ ). En revanche, un gain d'activité en conversion de NO est observé au-delà de  $250^{\circ}\text{C}$  comparé au profil de conversion enregistré en absence de SO<sub>2</sub>. Concernant le comportement oscillant, vraisemblablement dû à l'injection d'eau, les variations de composition en vapeur d'eau pourraient avoir des conséquences inattendues sur la nature des espèces adsorbées à la surface des catalyseurs, par conséquent, sur leurs performances. Notons que le catalyseur se désactive légèrement au cours du temps. Son ampleur n'est pas importante, cependant, il semble qu'elle affecte plus particulièrement la conversion de NO en N<sub>2</sub>. Ces observations se distinguent des précédents obtenus sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, où finalement on obtient un catalyseur plus actif. Dans le cas de Pt/LaCoO<sub>3</sub> la seconde expérience en programmation de température aboutit à des résultats comparables au premier cycle, à l'exception de la courbe de conversion de l'hydrogène qui se déplace vers les plus hautes températures. Ce résultat montre une amélioration de la sélectivité du catalyseur en faveur de la réaction NO+H<sub>2</sub>, contrairement au catalyseur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, on n'observe pas d'activation du catalyseur après exposition sous mélange réactionnel.

-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La même étude a été effectuée sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les résultats sont reportés sur la figure V.31.



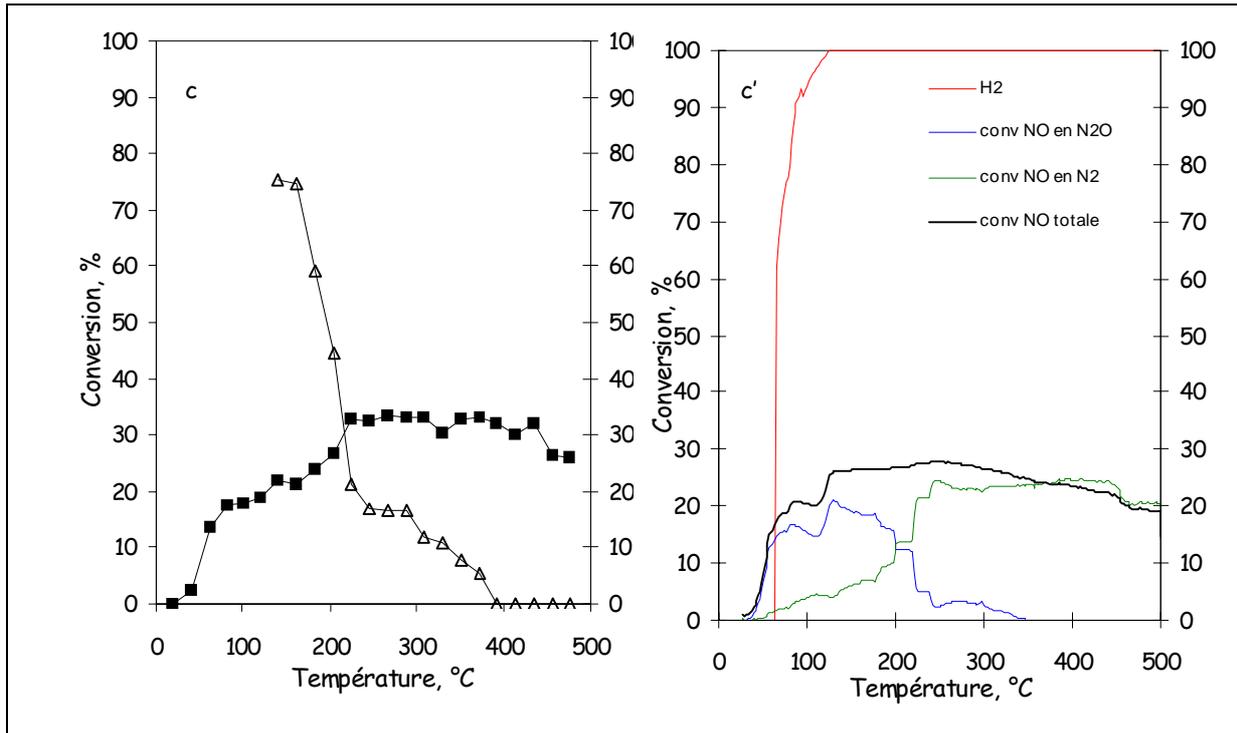


Fig. V.31: Evolution de la conversion de NO et de la sélectivité de  $N_2O$  en fonction de la température sous un mélange constitué de 0,15%NO -0,5% $H_2$ -3% $O_2$ -5% $H_2O$ -0,06% $SO_2$  sur  $Pt/Al_2O_3$  après traitement réducteur à 500°C suivie par chromatographie (a) et par spectrométrie de masse (a'), en fonction du temps au cours de l'isotherme d'une nuit sous mélange réactionnel suivie par spectrométrie de masse (b), puis au cours de la seconde montée en température suivie par chromatographie (c) et par spectrométrie de masse (c')

Les résultats obtenus sur  $Pt/Al_2O_3$  sont intéressants. Le premier cycle montre également une désactivation du catalyseur en présence de  $SO_2$ . Cependant, celle-ci semble beaucoup moins marquée que sur  $Pt/LaCoO_3$  à basse température. En effet, on observe un maximum de conversion de 21% à 100°C, contre 5% à 180°C sur  $Pt/LaCoO_3$ . Au-delà de 200°C, la conversion observée se situe dans un domaine compris entre 0 et 8%, largement inférieure à celle obtenue sur  $Pd/LaCoO_3$ , dans ce domaine de température. On observe donc des tendances contradictoires. La figure V.31.b montre l'évolution de la conversion de NO au cours du temps. On observe deux domaines. Après 1h30 de réaction, on observe une discontinuité dans la courbe de conversion de NO traduisant une légère activation du catalyseur sous environnement réactionnel. Par ailleurs, on observe une évolution continue de la sélectivité en faveur de la production de  $N_2$ . Après 16 heures de réaction, NO est complètement transformé en  $N_2$ . Les allures de courbes de conversions enregistrées au cours du second cycle, montrent clairement un comportement catalytique différent après 16 heures de réaction. Un gain de conversion globale et de sélectivité pour la production de  $N_2$

est observé, au-delà de 200°C. L'analyse par DRX après la totalité des tests du catalyseur Pt/LaCoO<sub>3</sub> est représentée sur la figure V.32.

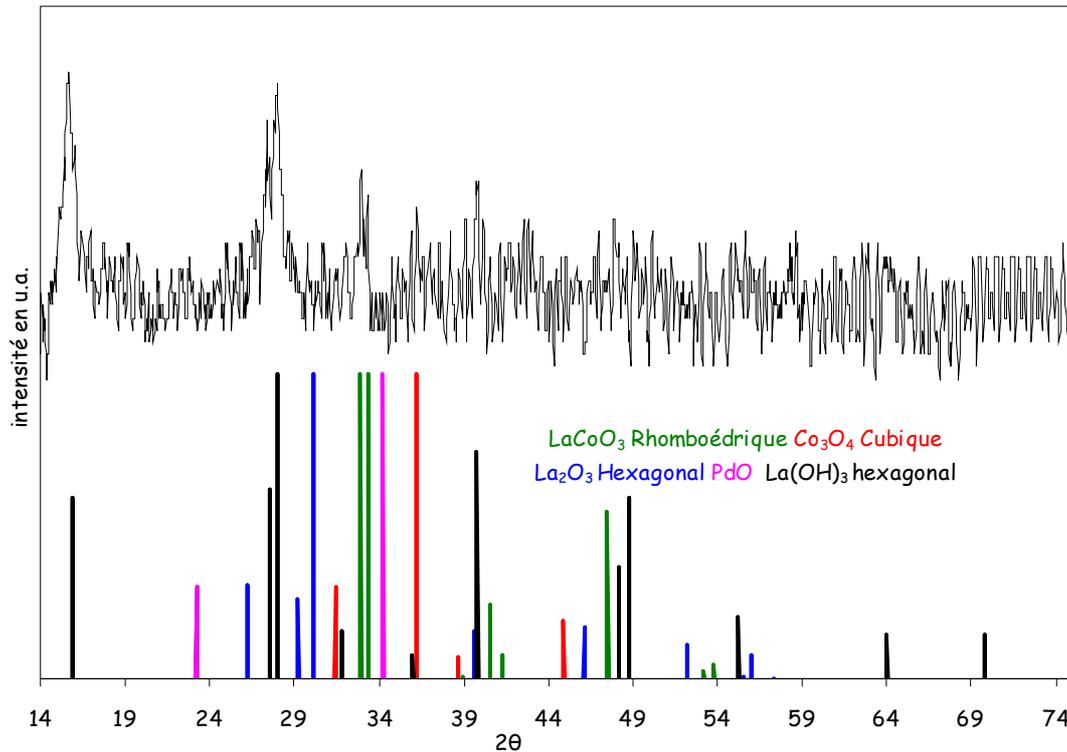


Fig V.32. Analyse par diffraction de rayons X de 1% Pt/LaCoO<sub>3</sub> après exposition sous mélange réactionnel constitué de 0,15%NO -0,5%H<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O-0,06%SO<sub>2</sub>.

On observe, comme sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> (Fig.V.28), la présence des phases La(OH)<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En revanche, la différence majeure est la présence de deux raies supplémentaires à 2θ = 32,9° et 33,3° correspondant aux raies les plus intenses du diffractogramme de la pérovskite LaCoO<sub>3</sub> rhomboédrique dans le cas de Pt/LaCoO<sub>3</sub>, alors que ces raies sont à peine discernables sur le diffractogramme de Pd/LaCoO<sub>3</sub>. La reconstruction de la structure pérovskite a opéré plus facilement sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>, alors que ce catalyseur est moins actif que Pd/LaCoO<sub>3</sub>, pour lequel la reconstruction de LaCoO<sub>3</sub> n'est pas observée de façon si évidente, même si l'allure du diffractogramme peut le suggérer.

A noter également que la méthode de préparation de ces catalyseurs est identique mais les précurseurs des métaux nobles ne sont pas de même nature. L'imprégnation du métal se fait à partir de précurseurs nitrates pour le palladium et de précurseurs chlorés pour le platine. La présence de résidus chlorés sur Pt/LaCoO<sub>3</sub> pourrait modifier les propriétés de surface et d'adsorption du catalyseur. Sur LaCoO<sub>3</sub>, et Pd/LaCoO<sub>3</sub>, après traitement réducteur sous H<sub>2</sub> à 500°C et en présence d'oxygène, ainsi qu'en présence d'eau sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, on observe une

chute de la conversion d'hydrogène, généralement vers des températures voisines de 300°C, avant d'augmenter à nouveau et revenir à 100%. Cette diminution de la conversion de H<sub>2</sub>, vraisemblablement due à un changement de phase du catalyseur, n'a jamais été observée sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Il semble que le support LaCoO<sub>3</sub>, ne se comporte pas de la même façon en présence de platine ou de palladium. Par ailleurs, une nitration du catalyseur est supposée au cours du test en présence d'eau et de SO<sub>2</sub> sur Pd/LaCoO<sub>3</sub> tandis qu'elle n'est pas observée avec le platine.

Beaucoup d'études dans la littérature sont consacrées à l'étude de transformation des NO<sub>x</sub>. En revanche, un nombre extrêmement limité considère l'effet de SO<sub>2</sub> sur les performances catalytiques, en dépit du fait que de nombreuses sources stationnaires contiennent des traces de soufre. Par ailleurs, si les travaux publiés s'accordent pour observer une désactivation en présence de SO<sub>2</sub>, les interprétations proposées sont spéculatives et parfois contrastées.

Le dioxyde de soufre peut s'adsorber indifféremment sur les métaux nobles et le support. Sa capacité d'adsorption peut dépendre du taux d'hydratation du catalyseur. Pour illustration, Chang [13] montre que SO<sub>2</sub> s'adsorbe plus rapidement sur une surface  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déshydratée sous la forme de sulfites fortement adsorbés, ceux-ci désorbant à 600°C. La formation de sulfates, beaucoup plus stables, intervient également en présence d'oxygène. La température requise pour leur décomposition étant plus élevée, 800°C. En présence d'eau, le développement de groupes hydroxyles inhiberait l'adsorption de SO<sub>2</sub>. La présence de SO<sub>2</sub> peut également induire un empoisonnement des catalyseurs à base de métaux nobles. A faible température (140°C), l'adsorption de SO<sub>2</sub> désactive Pd/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cependant cette désactivation, semble réversible [14]. La présence d'eau peut agir différemment, selon le domaine de température considéré. Cependant, à haute température, (T < 800°C), la formation d'espèces Pd(OH) ou Pd(SO<sub>x</sub>) entraîne généralement une désactivation irréversible [15]. Burch [16] suggère une redispersion de l'oxyde de palladium à la surface de l'alumine, consécutivement à la formation d'hydroxyle. A haute température, l'oxydation de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> (450°C), peut conduire ultérieurement à la formation de sulfates sur Pd et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les travaux de Summers [17] sont relativement cohérents avec ceux de Chang. Un effet inhibiteur de l'eau sur l'adsorption de SO<sub>2</sub> sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est observé. En fait, la présence d'eau pourrait forcer la migration à la surface d'espèces SO<sub>x</sub> vers les particules

d'oxyde PdO, favorisant de cette façon la formation de PdSO<sub>4</sub> [17]. Les résultats que nous observons à basse température, sur Pt et Pd dispersés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub>, mettent en relief l'existence de deux domaines de conversion précédemment discutés. A faible température, la réduction de NO par H<sub>2</sub> serait activée sur les sites Pt et Pd métalliques, tandis qu'à haute température, d'autres intermédiaires réactionnels tels que NO<sub>2</sub> et/ou des espèces nitrates ou nitrites sur le support, pourraient intervenir. Dans ces conditions, les métaux nobles et le support coopèreraient dans l'acte catalytique, la formation de ces espèces pouvant intervenir indifféremment sur LaCoO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou les métaux nobles. Au regard des travaux parus dans la littérature, notamment dans le cas du piégeage des oxydes d'azote sur des matériaux basiques, on pourrait supposer que la compétition soit en faveur de la formation de sulfates au détriment de celle des nitrates. Par conséquent, la désactivation devrait concerner tout le domaine de température de l'étude. Les résultats obtenus semblent en accord avec les observations précédentes à basse température. Dans ce cas, le domaine de conversion observé entre 80°C et 150°C est fortement atténué, quelle que soit la composition du catalyseur. La désactivation observée au cours du premier cycle pourrait être due à un effet inhibiteur de SO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les oscillations sur la conversion de NO observées généralement sur les catalyseurs, dues vraisemblablement à l'alimentation discontinue d'eau, occasionneraient des variations de composition du mélange gazeux et vraisemblablement des taux d'hydratation de la surface catalytique, en accord avec les explications proposées par Chang et Summers. En effet, les minimums de conversion coïncident avec les mélanges gazeux plus riches en vapeur d'eau, là où le taux d'hydratation de la surface serait le plus important. Dans ces conditions, l'adsorption de SO<sub>2</sub> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou les métaux nobles, devrait être défavorisée, en accord avec ses auteurs. Ce résultat est important car il apporte des arguments supplémentaires qui plaident en faveur d'un mécanisme bifonctionnel à haute température. En revanche, le processus d'activation des catalyseurs caractérisés au cours de la seconde expérience en programmation de température, est contradictoire avec les observations antérieures. Dans tous les cas, ce résultat ne peut pas simplement être interprété par une accumulation de sulfates ou d'espèces SO<sub>x</sub> à la surface de l'alumine ou des métaux nobles.

Un point important à souligner est l'évolution observée sur les sélectivités. La réaction NO+H<sub>2</sub> est favorisée au détriment de la réaction H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Sur la base des résultats obtenus dans la littérature [18-21], cette observation pourrait être le

témoin d'une redispersion du palladium ou du platine à la surface du support. En effet, ces auteurs suggèrent que la formation de particules PdO bien dispersées, aboutit à une moins bonne activité en conversion du méthane par  $O_2$ , que sur des catalyseurs présentant une faible dispersion. Sur la base de ces arguments, la réaction  $H_2+O_2$  serait favorisée sur des grosses particules de PdO. Par ailleurs, la sélectivité de transformation de NO en  $N_2$  est également favorisée, après vieillissement sur tous les catalyseurs. Ces résultats sont importants et témoignent, sans doute, de transformations profondes au niveau de la surface du catalyseur, au cours du vieillissement. La caractérisation des catalyseurs Pd/LaCoO<sub>3</sub> et Pt/LaCoO<sub>3</sub> par DRX, apportent des éléments de discussion supplémentaires, qui confirment effectivement des modifications structurales importantes, avec une restauration de la structure rhomboédrique de la pérovskite, initialement détruite après activation du catalyseur, ainsi que la présence d'hydroxyde de lanthane, La(OH)<sub>3</sub> et de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La formation d'espèces sulfates, bien cristallisées, n'est pas observée. Rappelons que cette reconstruction de la pérovskite n'a pas été observée précédemment sur LaCoO<sub>3</sub> après réaction en présence de NO, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (Fig.V.11). Dans ce cas, la présence de métaux nobles serait un élément clé, cette reconstruction opérant à plus basse température, en leur présence. Par ailleurs, au cours de cette transformation structurale, la substitution d'une fraction de Co par le palladium sous forme oxydée pourrait conduire à un solide aux propriétés catalytiques complètement différentes de celles qui seraient obtenues simplement en déposant par imprégnation à sec le palladium et le platine.

### **Conclusion**

L'étude de la réduction de NO par l'hydrogène a montré que les pérovskites seules sont peu actives pour la réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène, quel que soit le traitement d'activation, ou la nature du cation du site B, hormis les pérovskites mixtes cobalt-fer, pour lesquelles un effet de synergie est observé sur les performances catalytiques. Cependant en présence d'un métal noble, aucune amélioration de l'activité n'est observée sur cette dernière, alors que pour  $\text{LaCoO}_3$ , on observe un gain d'activité en présence de palladium ou de platine, notamment dans le domaine basse température, après réduction à  $500^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la structure est détruite en  $\text{Co}^0$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ , au cours du traitement d'activation. Au cours de l'exposition sous mélange réactionnel oxydant  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$ , la pérovskite est reconstruite de façon massique à partir de  $600^\circ\text{C}$ , cependant son apparition restreinte à la surface intervient vraisemblablement à plus basse température, à partir de  $300^\circ\text{C}$ . Sur les catalyseurs au palladium ou au platine supporté sur  $\text{LaCoO}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , globalement deux domaines de conversion sont observés. A basse température, la réaction  $\text{NO}+\text{H}_2$  est activée sur les métaux nobles à l'état réduit. A haute température, au-delà de  $200^\circ\text{C}$ , la réduction de NO par  $\text{H}_2$  fait intervenir vraisemblablement des espèces intermédiaires telles que  $\text{NO}_2$  et/ou des espèces nitrates/nitrites. Les résultats obtenus en présence simultanée d'eau et de  $\text{SO}_2$  sont très complexes et très contrastés. Le point clé de ces travaux est l'activation du catalyseur  $\text{Pd/LaCoO}_3$ , au cours de l'isotherme sous mélange réactionnel d'une nuit. Une amélioration spectaculaire des performances et de la sélectivité de transformation de NO en  $\text{N}_2$  est observée. A notre connaissance, aucun travail dans la littérature ne rend compte de tels phénomènes. Ceux-ci sont vraisemblablement dus au caractère versatile des pérovskites. Dans nos conditions, après activation sous  $\text{H}_2$ , le solide est complètement détruit pour former  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}^0$  et  $\text{Pd}^0$ . Sous environnement réactionnel, les différentes réactions occasionnées par la nature du mélange gazeux conduisent à une reconstruction de la pérovskite vraisemblablement catalysée par la présence de métaux nobles.

**Références bibliographiques**

- [1] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.
- [2] C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 209 (2002) 350.
- [3] M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, *Appl. Catal. B* 35 (2001) 107.
- [4] T. Nanba, C.Khono, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama, A. Obuchi, *Appl. Catal B* 46 (2003) 353.
- [5] R. Burch, M.D. Coleman, *Appl. Catal. B* 23 (1999) 115.
- [6] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [7] K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, T. Sumiyoshi, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 2985.
- [8] M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3165.
- [9] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158.
- [10] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 900.
- [11] W.C. Hecker, A.T. Bell, *J. Catal.* 92 (1985), 247.
- [12] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V.H. Lara, S. Fuentes, *Appl. Catal B* 34 (2001) 97.
- [13] C.C. Chang, *J. Catal.* 53 (1978) 374.
- [14] G. Qi, R.T. Yang, L.T. Thompson, *Appl. Catal. A : Genral*, 259 (2004) 261.
- [15] D.L. Mowery, M.S. Graboski, T.R. Ohno, R.L. McCormick, *Appl. Catal. B : Environnemental* 21 (1999), 157.
- [16] R. Burch, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A*, 123 (1995), 173.
- [17] J.C. Summers, *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 321.
- [18] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990), 280.
- [19] R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990), 295.
- [20] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991), 301.
- [21] M. Mikkor, R.H. Hammerle, T.J. Truex, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 16 (1977), 217.

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'objectif de cette étude était de développer un catalyseur actif et sélectif pour la réduction des  $\text{NO}_x$ , par l'hydrogène ou le méthane, dans des domaines où la réduction catalytique sélective par l'ammoniac n'est plus applicable. Dans ces conditions, le catalyseur conventionnel  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  n'est plus performant. Nous avons donc orienté notre choix sur des catalyseurs à base de métaux nobles dispersés sur des oxydes mixtes, tels que les pérovskites et les oxydes cérine-zircone, caractéristiques par leurs propriétés redox. Dans ce cas, il s'agissait de favoriser l'interaction entre les métaux nobles et le support, dans le but d'obtenir un effet de synergie sur l'activité du catalyseur en conversion de  $\text{NO}$  en  $\text{N}_2$ , dans un environnement réactionnel complexe en présence d'un excès d'oxygène, d'eau et de  $\text{SO}_2$ , réputés pour désactiver le catalyseur.

Le premier chapitre est consacré à la préparation des pérovskites et à l'étude de leur réductibilité. La première formulation ayant été étudiée est  $\text{LaCoO}_3$ . L'insertion de lanthane en site A et de cobalt en site B ayant été choisie au regard de leurs propriétés de stabilité pour La et d'activité en réduction de  $\text{NO}$  pour Co. L'influence de la méthode de préparation a été étudiée, l'objectif étant d'obtenir la structure de la pérovskite à la température la plus basse possible, de façon à conserver une surface spécifique suffisamment grande pour ensuite disperser les métaux nobles. Le meilleur compromis est obtenu en adoptant une méthode sol-gel à partir de sels de nitrate de lanthane et de cobalt dissous dans une solution contenant de l'acide citrique jouant le rôle d'agent complexant, le précurseur étant ensuite calciné sous air à  $600^\circ\text{C}$ . L'influence du traitement d'activation des catalyseurs est une étape déterminante, notamment en présence des métaux nobles. Selon la nature du prétraitement, notamment sous hydrogène, les propriétés structurales des pérovskites seront affectées. Nous avons donc étudié la stabilité thermique en milieu réducteur des pérovskites. Les résultats ont montré que  $\text{LaCoO}_3$  était très facilement réductible, le cobalt se réduit dès  $300^\circ\text{C}$  sous hydrogène, entraînant la destruction de la structure pour aboutir à l'obtention d'oxyde de lanthane,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sur lequel est dispersé le cobalt métallique. L'influence de la substitution du cobalt par le manganèse, nickel et/ou fer a ensuite été

étudiée sur les propriétés physico-chimiques et de réductibilité des pérovskites  $\text{LaBO}_3$ . Les résultats ont montré que les méthodes de préparation de ces dernières ne sont pas reproductibles suivant la nature du métal de transition, et que la stabilité en milieu réducteur suivait cet ordre :  $\text{LaNiO}_3 < \text{LaCoO}_3 < \text{LaMnO}_3 < \text{LaFeO}_3$ . Au vu de ces résultats, la substitution du cobalt par le fer a permis d'obtenir des pérovskites mixtes  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  pour lesquelles un déplacement de la réduction du cobalt vers les plus hautes températures est observé, permettant de préserver la structure pérovskite à plus haute température comparé à  $\text{LaCoO}_3$ . L'introduction d'un métal noble, palladium ou platine dispersé sur  $\text{LaCoO}_3$ , modifie également la réductibilité du catalyseur, notamment dans le cas de  $\text{LaCoO}_3$ , où on observe une réduction plus importante qu'en absence de palladium ou de platine. Ainsi, une réduction plus importante des espèces  $\text{Co}^{\text{III}}$  en  $\text{Co}^0$  interviendrait. Une autre explication suggérée par la littérature pourrait être une réduction partielle de l'oxyde de lanthane au contact des particules de palladium métalliques, cette réduction approfondie n'étant pas observée sur  $\text{Pt/LaCoO}_3$ .

Par la suite, nous avons étudié les performances catalytiques des pérovskites et des oxydes mixtes cérine-zircone, dans un premier temps comme catalyseurs, puis comme supports de métaux nobles, palladium et platine, en réduction de NO par le méthane puis par l'hydrogène. Ces deux supports aboutissent à des résultats prometteurs, plus particulièrement pour la réduction de NO par  $\text{H}_2$ . Dans le cas de l'emploi du méthane, les résultats sont contrastés. Il semble que leurs applications soient limitées aux conditions stoechiométriques ou dans des régimes faiblement oxydants. En effet, sur chacun des catalyseur, et plus particulièrement sur  $\text{Pd/Ce}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_2$ , la sélectivité est fortement affectée en présence d'oxygène, la réaction  $\text{NO} + \text{CH}_4$  étant fortement inhibée. Par ailleurs, l'activation de la molécule  $\text{CH}_4$  apparaît être un point clé. Les meilleurs catalyseurs pour des applications DeNO<sub>x</sub> par le méthane en milieu oxydant, semblent être les zéolithes, qui développent une acidité intrinsèque, sans doute très supérieure à celle des pérovskites.

En fait, les résultats les plus significatifs ont été obtenus pour la réaction  $\text{NO} + \text{H}_2$ , sur des catalyseurs à base de pérovskites. Les points les plus importants, dans notre démarche et dans les résultats obtenus, sont les suivants.

Au regard de cette étude, la nature de l'interaction métal-support, vraisemblablement différente selon la nature du métal considéré (Pt et Pd), du support ( $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pris comme support de référence), et selon la nature du traitement d'activation, pourrait avoir

des conséquences sur les performances des catalyseurs. Dans le cas de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons montré que la réaction NO+H<sub>2</sub> en présence d'oxygène, est promue sur des sites métalliques. Deux domaines de conversion sont observés. A basse température, la réduction de NO par H<sub>2</sub> interviendrait sur les métaux nobles à l'état réduit, alors qu'à haute température, elle mettrait en jeu des espèces NO<sub>2</sub>, nitrites et/ou nitrates. Cette conclusion est également valable lorsque les métaux nobles sont déposés sur LaCoO<sub>3</sub>. Une préréduction sous H<sub>2</sub> à 500°C aboutit à une meilleure activité. Par contre, la conversion de NO à haute température n'est plus observée sur Pt/LaCoO<sub>3</sub>. Ce résultat pourrait être la conséquence d'une stabilisation trop importante des espèces nitrates sur le support, ou une perte de la fonction métallique, l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, généralement promue par les métaux nobles, étant inhibée. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus en présence de vapeur d'eau et de SO<sub>2</sub> sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>. D'une part, l'effet inhibiteur de l'eau sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas remarqué sur Pd/LaCoO<sub>3</sub>, et la sélectivité n'est pas affectée contrairement au catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pourtant plus actif. D'autre part, on constate un comportement remarquable du catalyseur Pd/LaCoO<sub>3</sub> en présence de SO<sub>2</sub> même si à basse température, SO<sub>2</sub> désactive légèrement le catalyseur. Cette étude se démarque donc des travaux habituellement rencontrés dans la littérature, qui rendent compte, généralement, d'une désactivation des catalyseurs en présence de SO<sub>2</sub>. Une activation sous mélange réactionnel, est aussi bien observée sur Pt que sur Pd supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub>, et n'est pas actuellement clairement expliquée. Une modification de la composition de surface après exposition à 500°C opère vraisemblablement, pouvant entraîner une redispersion de la phase active. Par ailleurs, dans le cas particulier des pérovskites, cette redispersion des métaux nobles pourrait favoriser la reconstruction de la structure rhomboédrique de la pérovskite.