N° ordre: 41002

THESE de DOCTORAT

présentée à

L'Université Lille 1, Sciences et Technologies

pour l'obtention du diplôme de doctorat

Discipline: Molécules et Matière Condensée

par

Yihao WU

ayant pour titre

Développement de perovskites stables pour la décomposition catalytique de N_2O à haute température: Application aux traitements d'effluents provenant d'ateliers de production d'acide nitrique

Soutenue le 26 Novembre 2012 devant la commission d'examen composée de:

M. Gérard Delahay, Directeur de recherche CNRS (ENSCM, Montpellier) **Rapporteur**

M. Philippe Vernoux, Directeur de recherche CNRS (IRCELyon, Lyon) **Rapporteur**

M. Christophe Stavrakakis, Ingénieur (ADEME, Angers) **Examinateur**

Mme. Rose-Noëlle Vannier, Professeur (UCCS, Lille) **Examinatrice**

M. Jérémy Deleplanque, Ingénieur (MAXAM, Mazingarbe) **Invité**

M. Pascal Granger, Professeur (UCCS, Lille) **Examinateur (Directeur de thèse)**

M. Christophe Dujardin, Maître de conférences (UCCS, Lille) **Examinateur (Co-encadrant)**

Sommaire

Introducion générale 1

Chapitre I : Etude bibligraphique 4

I.1. Généralités sur le protoxyde d'azote 8

I.1.1. Effets sur l'environnement et réglementation 8

I.1.2. Sources d'émission de N_2O 10

(A) Répartition et évolution des émissions de N_2O 10

(B) Principales sources industrielles d'émissions de N_2O 10

1. Ateliers de production d'acide adipique 11

2. Ateliers de production de glyoxal et d'acide glyoxylique 12

3. Ateliers de production d'acide nitrique 14

I.2. Traitement des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique .. 14

I.2.1. Formation de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique 14

I.2.2. Principales techniques de réduction des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique 16

1. Méthodes de traitement primaires 16

2. Méthodes de traitement secondaires 18

2.1. Décomposition thermique dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac 18

2.2. Décomposition catalytique à haute température 19

3. Méthodes de traitement tertiaires 20

4. Méthodes de traitement quaternaires 23

5. Evaluation des technologies potentielles 23

I.3. Principaux catalyseurs pour la décomposition de N_2O 24

I.3.1. Réactions et mécanismes 24

I.3.2. Catalyseurs pour la décomposition de N_2O 26

(1) Les métaux nobles 26

(2) Les oxydes purs 26

(3) Les oxydes mixtes 27

(4) Les perovskites 30
(5) Les zéolithes 31
(6) Les hyrdotalcites 33

I.4. Perovskite: structure et réactivité 34
I.4.1. Généralités sur les perovskites (ABO_3) 34
I.4.2. Mobilité des espèces *oxygène* 35
I.4.3. Effet de la substitution en site A 37
I.4.4. Effet de la substitution en site B 39
I.4.5. Catalyseur *"intelligent"*: Mécanisme d'auto-régénération 41

Chapitre II : Patrie expérimentale 49

II.1. Préparation des catalyseurs 51
II.1.1. Synthèse des catalyseurs à base de perovskite par la méthode *sol-gel* 51
II.1.2 Dépôt de la phase perovskite sur des supports $Ce_xZr_{1-x}O_2$ par la méthode d'*auto-combustion* 51
II.2. Dispositif pour l'étude de la réaction catalytique et protocoles expérimentaux 52
II.3. Caractérisations physico-chimiques 55
II.3.1. Physisorption d'azote 55
II.3.2. Diffraction de rayons X 56
II.3.3. Spectroscopie Raman 56
II.3.4. Réduction en température programmée (H_2-TPR) 57
II.3.5. Désorption d'oxygène en température programmée (O_2-TPD) 58
II.3.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 58
II.3.7. Spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (Tof-SIMS) 61
II.3.8. Spectroscopie Mössbauer 61

Chapitre III : Incorporation de fer dans la perovskite $LaCoO_3$: Conséquences sur la stabilité thermique et les performances catalytiques en décomposition de N_2O 65

Introduction 67
En résumé: Les faits marquants de cette étude 69

Influence of iron incorporation to $LaCoO_3$ on the surface properties: Consequence on the catalytic performances in the high temperature N_2O decomposition 72
1. Introduction 73
2. Experimental 74
2.1. Catalyst preparation and characterization 74
2.2. Catalytic activity measurements 75
3. Results 76
3.1. Catalytic performances in the decomposition of N_2O 76
3.1.1. In the presence of 0.5 vol.% NO 76
3.1.2. In the presence of 5 vol.% NO 81
3.2. Bulk and surface characterization of freshly-prepared $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ 85
3.2.1. X-Ray Diffraction measurements 85
3.2.2. Raman spectroscopic measurements 86
3.2.3. H_2-temperature programmed reduction 89
3.2.4. Tof-SIMS analysis 90
3.2.5. X-ray photoelectron spectroscopy analysis 92
3.2.6. Mössbauer spectroscopy 95
3.3. Bulk and surface characterization of aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ 96
4. Discussion 101
4.1. Tentative correlations between bulk and surface properties with intrinsic catalytic properties 101
4.2. Influence of NO in the extent of deactivation and related impact on the catalytic properties for N_2O decomposition at 900°C 104
5. Conclusion 105

Chapitre IV : L'optimisation de la composition de surface à partir de perovskites non-stoechiométriques : Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O 109

Introduction 111
En résumé: Les faits marquants de cette étude 113

Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N_2O from nitric acid plants 115
1. Introduction 115
2. Experimental 117
3. Results and discussion 118
3.1. Evaluation of catalytic properties from temperature-programmed experiments 118
3.2. Deactivation during long term catalytic measurements 124
3.3. Surface and bulk properties of stoichiometric $LaCoO_3$ solids 125
3.4. Surface and bulk properties of non stoichiometric $La_{1-x}CoO_3$ and $LaCo_{1-y}O_3$ solids 130
3.5. Surface and bulk properties of stoichiometric and non-stoichiometric $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids 131
3.6. Characterization of aged catalysts 134
3.7. Nature of active sites for N_2O catalytic decomposition on perovskite 137
4. Conclusion 138

Chapitre V : Catalyseurs à base de perovskite supportés sur des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 143

V.1. Introduction 145
V.2. Etude des supports commerciaux de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 147
V.2.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs avant et après tests 147
(1) Physisorption d'azote 147
(2) Spectroscopie Raman 151
(3) Diffraction des rayons X (DRX) 152
(4) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 155
(5) Réduction en température programmée (H_2-TPR) 159
(6) Désorption d'oxygène en température programmée (O_2-TPD) 160
V.2.2. Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O 162
V.3. Dépôt de la phase perovskite sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 167
V.4. Conclusion 171

Chapitre VI : Incorporation de palladium dans la structutre $LaCoO_3$: Impact sur les performances en décomposition de N_2O 175

VI.1. Introduction 177

VI.2. Synthèse et caractérisation physico-chimique 179

VI.3. Etude *in-situ* : effet de la vapeur d'eau sur la régénération de la structure perovskite 181

VI.3.1. Stabilité thermique sous atmosphère humide 181

VI.3.2. Effet de la vapeur d'eau sur la reconstruction de la structure perovskite 182

VI.4. Etude *ex-situ* : effet de la vapeur d'eau sur la redispersion des particules du palladium : Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O 187

VI.4.1. Caractérisations physico-chimiques massiques et surfaciques 188

(1) Diffraction des rayons X 188

(2) Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X 190

VI.4.2. Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O 195

VI.5. Discussion – Conclusion 199

Conclusion générale 203

Introduction générale

La perspective d'un réchauffement climatique lié à l'augmentation des teneurs en dioxyde de carbone dans l'atmosphère a été introduite par Arrhénius à la fin du XIXe siècle. Aujourd'hui, de nombreuses études scientifiques tentant de corréler les changements climatiques observées ces dix dernières années avec les émissions de gaz à effet de serre liées à l'activité anthropique ne semblent plus être remises en question [1]. Le protocole de Kyoto adopté en 1997 fut parmi les premières initiatives internationales destiné à alerter les pays industrialisés sur les conséquences de leurs émissions de gaz à effet de serre de façon qu'ils s'engagent à les réduire significativement. Ce protocole a défini pour la première fois un objectif global de réduction de 5,2% par rapport à 1990 sur la période 2008-2012 [2]. Plus récemment, un groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a été récompensé pour ses travaux par un prix Nobel de la paix en 2007.

Parmi ces gaz à effet de serre, le protoxyde d'azote (N_2O) se singularise avec un pouvoir de réchauffement global sur 150 ans, 310 fois supérieur à celui de CO_2. Même à faible teneur, sa contribution peut devenir significative et son élimination a sans doute contribuée au respect des engagements signés par les pays européens dans le cadre du protocole de Kyoto. Les ateliers de production d'acide adipique ont été les premières installations industrielles à s'équiper d'un système de post-traitement catalytique permettant de décomposer N_2O produit en quantité significative au cours de la réaction. L'attention est maintenant focalisée sur les ateliers de production d'acide nitrique. La problématique est ici différente dans la mesure où les quantités de N_2O formé au cours de la combustion catalytique de l'ammoniac en NO_x résultent d'une oxydation incomplète lorsque les toiles de platine rhodié ne sont plus suffisamment efficaces pour activer la réaction. Dans ces conditions, les concentrations en N_2O émis sont nettement plus faibles (1000 ppm contre 20% pour les ateliers de production d'acide adipique). Toutefois, 400 ktonnes de N_2O sont encore émises annuellement au cours de la production d'acide nitrique ce qui justifient les efforts en direction des industries ne maîtrisant pas leurs émissions. Celles-ci sont fortement incitées à les réduire grâce à des mesures fiscales.

Différentes stratégies ont été inventoriées [3] pour réduire les émissions de N_2O provenant d'ateliers de production d'acide nitrique. La première consiste à agir directement sur le réacteur d'oxydation en améliorant les performances du catalyseur d'oxydation pour

éviter en amont la formation de N_2O (toiles de platine rhodié). Les autres solutions techniques proposées mettent en œuvre un catalyseur pour éliminer N_2O.

Précédemment, nous avons travaillé au laboratoire pour adapter un post-traitement catalytique avant rejet des effluents dans l'atmosphère [4]. Toutefois, cette technologie coûteuse nécessite l'emploi d'un agent réducteur pour réduire simultanément N_2O et NO_x résiduels en N_2. Par ailleurs, l'élimination simultanée de N_2O et NO_x nécessite un préchauffage des gaz de queue.

La technologie alternative présentée dans ce manuscrit consiste à décomposer N_2O en O_2 et N_2 à haute température. Dans ces conditions, l'apport de chaleur et de réducteur n'est plus nécessaire pour détruire N_2O. Le système catalytique pour promouvoir cette transformation peut être installé à l'intérieur du réacteur d'oxydation au dessous des toiles de platine rhodié où règne une température proche de 900°C. L'objectif sera donc de développer des matériaux catalytiques conservant leurs propriétés structurales et texturales dans des conditions opératoires sévères, à haute température et en présence d'une quantité importante de NO_x et de vapeur d'eau. Outre la stabilité du catalyseur, sa sélectivité sera aussi un paramètre important à considérer. En effet, la conversion des NO_x doit être évitée afin de préserver le rendement en acide nitrique. Ce travail s'inscrit également dans le cadre d'un Groupement De Recherche International initié par le CNRS et l'Académie des Sciences Polonaise. Dans ce cadre, nous travaillons en partenariat avec la société INS producteur d'engrais azoté et l'Université de Cracovie.

Ce travail de thèse concerne le développement d'une nouvelle famille de catalyseurs à base de perovskite, réputés pour présenter une excellente stabilité hydrothermale et une mobilité d'oxygène importante qui peut être mise à profit dans la définition des propriétés catalytiques [5]. En effet, à haute température la formation *in-situ* de lacunes anioniques permet d'activer la décomposition de N_2O. Cette réaction a été étudiée avec un mélange proche de la composition réelle du réacteur d'oxydation contenant 0,1 vol.% N_2O, 5 vol.% NO, 6 vol.% O_2 et 15 vol.% H_2O.

Ce mémoire est organisé en six chapitres :

- Le chapitre I est consacré à une analyse bibliographique des techniques disponibles pour le traitement des émissions de N_2O, les principaux catalyseurs jusqu'à présent développés pour la décomposition de N_2O et les propriétés singulières des structures type perovskite qui pourraient être mises à profit pour cette application.

- Le chapitre II décrit les protocoles expérimentaux pour la synthèse des matériaux, les conditions opératoires d'étude de la réaction catalytique et les principales techniques de caractérisation mises en œuvre.
- Le chapitre III est dédié à l'étude de l'influence de l'incorporation du fer dans la structure $LaCoO_3$ sur les propriétés de surface et les performances catalytiques en décomposition de N_2O. Une attention particulière sera portée sur les changements de performances catalytiques induits par une concentration élevée en NO_x.
- Le chapitre IV est consacré à l'optimisation de la composition de surface de catalyseurs afin de minimiser les phénomènes de la désactivation. L'examen des performances catalytiques de matériaux non-stœchiométriques y sera exposé. Des reconstructions de surface importantes sont observées au cours de la réaction. Nous nous intéresserons aux conséquences du vieillissement thermique sur la perovskite stœchiométrique et celles déficitaires en cations localisés dans les sites A ou B.
- Afin d'augmenter la densité de sites actifs, le dépôt de la phase perovskite sur des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ de grande surface spécifique est étudié dans le chapitre V. Une première étude s'attache à sélectionner un support optimisé en termes d'activité intrinsèque et de stabilité structurale. La stabilisation de l'état définitif des catalyseurs composites perovskite/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ y est exposée.
- Le chapitre VI est consacré aux catalyseurs modifiés par incorporation de palladium dans la structure $LaCoO_3$. L'étude détaillée des reconstructions de surface occasionnées lors de traitements thermiques permettra d'expliquer le gain d'activité généré par l'ajout de Pd.

Finalement, les principaux résultats issus de cette étude seront finalement synthétisés et mis en perspectives.

Références

[1] T.R. Karl, K.E. Trenberth, Science 302 (5651) 1719.

[2] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), Kyoto Protocol, 2012, available on http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php.

[3] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 44 (2003) 117.

[4] J.P. Dacquin, Thèse de doctorat, Université Lille 1, 2008.

[5] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Sommaire

I.1. Généralités sur le protoxyde d'azote 8
I.1.1. Effets sur l'environnement et réglementation 8
I.1.2. Sources d'émission de N_2O 10
(A) Répartition et évolution des émissions de N_2O 10
(B) Principales sources industrielles d'émissions de N_2O 10
1. Ateliers de production d'acide adipique 11
2. Ateliers de production de glyoxal et d'acide glyoxylique 12
3. Ateliers de production d'acide nitrique 14

I.2. Traitement des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique .. 14
I.2.1. Formation de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique 14
I.2.2. Principales techniques de réduction des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique 16
1. Méthodes de traitement primaires 16
2. Méthodes de traitement secondaires 18
2.1. Décomposition thermique dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac 18
2.2. Décomposition catalytique à haute température 19
3. Méthodes de traitement tertiaires 20
4. Méthodes de traitement quaternaires 23
5. Evaluation des technologies potentielles 23

I.3. Principaux catalyseurs pour la décomposition de N_2O 24
I.3.1. Réactions et mécanismes 24
I.3.2. Catalyseurs pour la décomposition de N_2O 26
(1) Les métaux nobles 26
(2) Les oxydes purs 26
(3) Les oxydes mixtes 27
(4) Les perovskites 30
(5) Les zéolithes 31
(6) Les hydrotalcites 33

I.4. Perovskite: structure et réactivité 34
I.4.1. Généralités sur les perovskites (ABO_3) 34
I.4.2. Mobilité des espèces *oxygène* 35
I.4.3. Effet de la substitution en site A 37
I.4.4. Effet de la substitution en site B 39
I.4.5. Catalyseur *« intelligent »*: Mécanisme d'auto-régénération 41

I.1. Généralités sur le protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote, également appelé oxyde nitreux, est un composé chimique de formule brute N_2O. Il est incolore et peu soluble dans l'eau. Ses applications sont diverses principalement en chirurgie et en odontologie pour ses propriétés anesthésiques et analgésiques, et comme comburant pour accroître la puissance des moteurs à combustion interne du fait de sa teneur en oxygène plus élevée que l'air. Bien que chimiquement inerte dans l'atmosphère, N_2O est un puissant gaz à effet de serre ayant un pouvoir de réchauffement global sur 150 ans, 310 fois plus élevé qu'une masse équivalente de CO_2 [1]. Il est aussi en partie responsable de la destruction de la couche d'ozone par des réactions photochimiques activées par le rayonnement soleil.

I.1.1. Effets sur l'environnement et réglementation

La concentration atmosphérique de N_2O a été relativement constante pendant des centaines d'années (270 ppbv). Néanmoins, sa concentration a augmenté significativement depuis la seconde moitié du 20ème siècle à cause des activités humaines (310 ppbv sur Figure I.1 [2]). Depuis les années 90, ses effets néfastes sur la destruction de la couche d'ozone et principalement sa contribution à l'effet de serre retiennent l'attention de la communauté internationale. L'effet de serre est un phénomène causé par une forte absorbance de la radiation infrarouge provenant du soleil dans la troposphère. En raison de sa durée de vie d'environ 150 ans dans l'atmosphère, N_2O présente un pouvoir de réchauffement global respectivement 310 et 21 fois supérieur à celui de CO_2 et CH_4. Par conséquence, la contribution des émissions de N_2O sur le réchauffement global représente environ 15% en France pour l'année 2009 (Figure I.2 [3]).

Pour lutter contre le changement climatique planétaire provoqué par les émissions des gaz à effet de serre, le protocole de Kyoto a été adopté lors de la troisième conférence annuelle de la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) en 1997. Celui-ci est entré en vigueur le 16 février 2005 et a été ratifié par 191 pays en 2011. Visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, ce protocole a défini pour la première fois un objectif global de réduction de 5,2% par rapport à 1990 sur la période 2008-2012. Six principaux gaz CO_2, CH_4, N_2O, HFC, PFC et SF_6 ont été considérés dans ce protocole en tant que gaz à effet de serre.

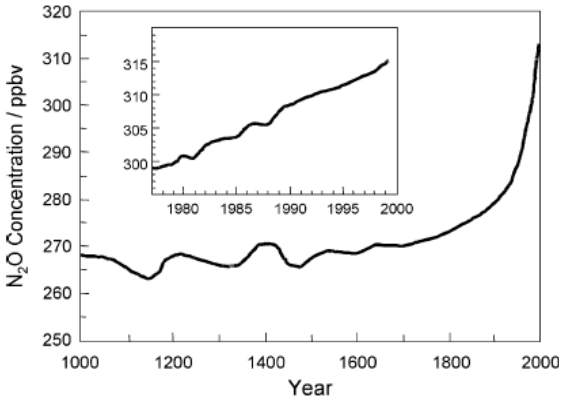


Figure I.1 : Evolution de la concentration atmosphérique de N_2O

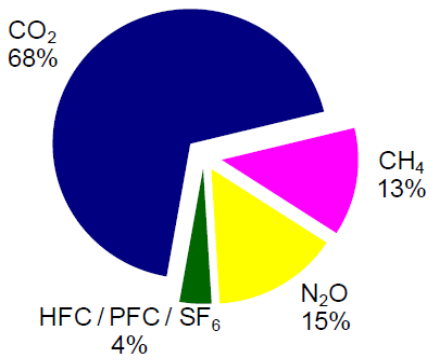


Figure I.2 : Contribution de N_2O au PRG en France pour l'année 2009

Dans le cadre du protocole de Kyoto, l'Union Européenne s'est engagée à réduire ses émissions de gaz à effet de serre d'environ 8% sur la même période de référence. Pour respecter son engagement, l'Union Européenne a défini en 2000 un Programme Européen sur le Changement Climatique (PECC I) et en 2005 un deuxième programme (PECC II) [4]. Depuis octobre 2007, deux nouvelles réglementations appliquées aux émissions de N_2O ont un impact majeur sur les producteurs d'engrais en Europe. La première réglementation, initiée par la directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) pour les ateliers de production existants, concerne la mise en place des meilleures techniques disponibles (BAT : Best Available Techniques). Ces techniques doivent être économiquement viables et être les plus efficaces pour minimiser les émissions de N_2O et son impact sur l'environnement. L'Union Européenne a préparé le document BAT de référence pour les sites de production d'engrais avec la participation des états membres et des producteurs représentatifs. La seconde réglementation concerne la mise en place d'un marché d'échange des émissions des gaz à effet de serre qui permet aux pays industrialisés de s'acheter ou de se vendre des crédits d'émission. Cette directive est effective depuis janvier 2005. Elle recouvre tous les gaz à effet de serre et toutes les activités industrielles, y compris le protoxyde d'azote.

En France, les premières mesures pour réduire les émissions de gaz à effet de serre ont été prises dès le début des années 1990. L'arrêté ministériel du 2 février 1998 définit pour les ateliers de production d'acide nitrique une valeur limite d'émission de 7 kg/tonne d'acide nitrique (100%) pour les installations nouvelles ou modifiées. Un Plan National de Lutte contre le Changement Climatique (PNLCC) a ensuite été adopté par le gouvernement français en janvier 2000, suite au protocole de Kyoto. Depuis 2002, les industries qui émettent du N_2O sont soumises à la Taxe Générale sur les Activités Polluantes avec un taux de taxation de 57,17 euros/tonne [5].

I.1.2. Sources d'émission de N_2O

(A) Répartition et évolution des émissions de N_2O

Le principal secteur d'activité émetteur de N_2O est l'agriculture/sylviculture avec 87% des émissions en France métropolitaine selon la base de données 2010 [3]. Les émissions de ce secteur sont imputables aux phénomènes de dénitrification dans les sols cultivés en raison de l'utilisation d'engrais azotés minéraux et de la gestion des déjections animales. L'industrie manufacturière représente 7% des émissions totales en 2010. Ces émissions proviennent essentiellement de l'industrie chimique (57% des émissions) et particulièrement de la production d'acide nitrique et adipique. En outre, le traitement des déchets génère des émissions considérables de N_2O. D'autres sources relativement marginales sont également classifiées comme le transport (2,1%), le résidentiel/ tertiaire (3%) et la transformation d'énergie (1%).

L'évolution des émissions de N_2O en France métropolitaine sur la période 1990-2010 est représentée sur la Figure I.3. Comme illustré, les émissions totales en 2010 ont baissé de 35% par rapport à l'année 1990 (-101 kt). La plus forte baisse est observée dans le secteur de l'industrie manufacturière (-84%, soit -73 kt). Elle s'explique par les réductions importantes effectuées par certains industriels, en particulier dans les ateliers de production d'acide adipique du fait de l'installation d'un système de post-traitement catalytique pour la décomposition de N_2O en quantité significative. En revanche, les émissions issues du transport routier sont en augmentation depuis 1990 (+38%, soit +1,1 kt) suite à l'introduction progressive des pots catalytiques, dont N_2O est un sous-produit dû à la réduction incomplète des NO_x lors du démarrage à froid lorsque la température de fonctionnement du pot catalytique n'est pas encore optimale.

(B) Principales sources industrielles d'émissions de N_2O

La réduction des émissions de N_2O de l'agriculture/sylviculture pourrait être un objectif. Toutefois, celui-ci est difficile à mettre en pratique du fait de l'utilisation indispensable des engrais azotés dans le secteur agricole. Aujourd'hui, une réduction significative des émissions de N_2O nécessite des efforts particuliers pour contrôler les émissions provenant de l'industrie chimique : les procédés de production d'acide adipique, de glyoxal et d'acide glyoxylique, et surtout d'acide nitrique. Bien que non-réglementées, les

constructeurs automobiles sont également soucieux des émissions de N_2O produites à l'échappement au cours du démarrage à froid.

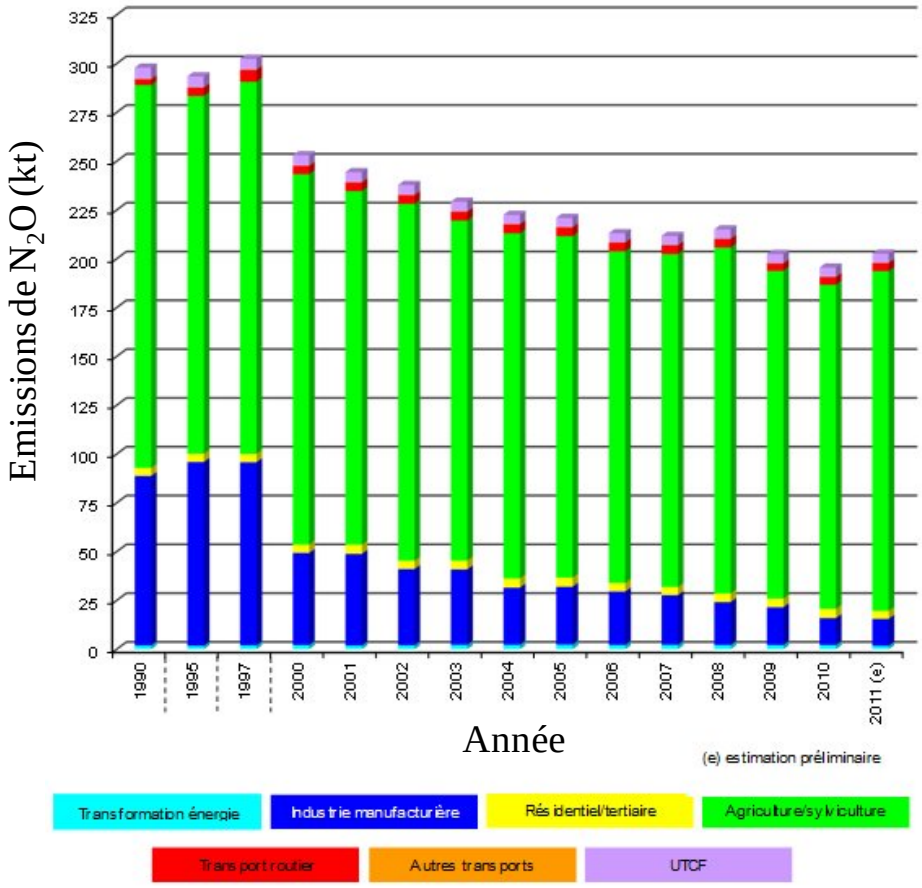
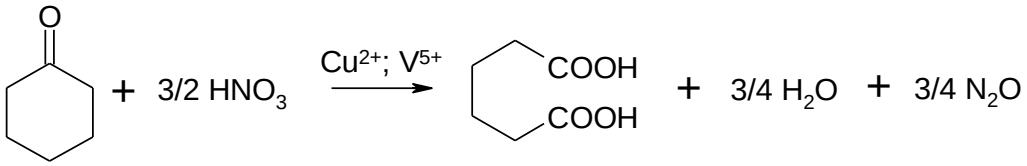


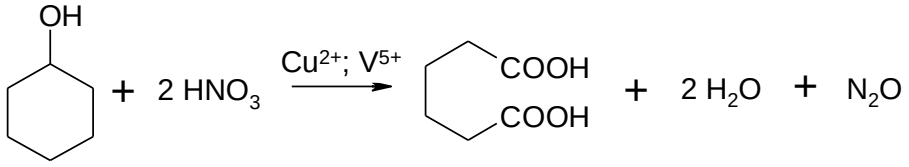
Figure I.3 : Evolution des émissions de N_2O par secteur en France métropolitaine sur la période 1990-2010 [3].

1. Ateliers de production d'acide adipique

L'acide adipique est un diacide carboxylique aliphatique de formule $CO_2H(CH_2)_4CO_2H$. Il est largement utilisé dans la synthèse du nylon 6-6. L'acide adipique est produit par oxydation de la cyclohexanone et/ou du cyclohexanol avec l'acide nitrique comme l'agent oxydant :



Acide adipique



Acide adipique

Selon les réactions mentionnées ci-dessus, le protoxyde d'azote est un produit de réaction en grande quantité lors de la synthèse. La stœchiométrie est d'environ une mole de N_2O libéré par mole d'acide adipique produit. En conséquence, la concentration en N_2O dans les effluents gazeux issus de ce procédé oscille entre 20% et 30%.

Les ateliers de production d'acide adipique étaient la première source industrielle d'émission de N_2O. Depuis les années 1990, les principaux producteurs d'acide adipique ont installé un système de post-traitement visant à éliminer N_2O en quantité significative. Différentes technologies pour ce type d'application ont été validées sur le long terme à l'échelle industrielle, par exemple, la décomposition thermique de N_2O à haute température [6], la décomposition catalytique sur $Ag+CuO/Al_2O_3$ développée par BASF [7]. La société Dupont a également breveté un catalyseur à base d'oxydes de cobalt et de nickel (CoO et NiO) supportés sur zircone pour la décomposition de N_2O [8]. Le recyclage de N_2O pour ensuite l'utiliser comme agent oxydant a été proposé pour l'oxydation de benzène en phénol [9] ou pour la combustion de méthane [10].

Grâce à ces technologies, une réduction significative des émissions de N_2O a été réalisée dans les ateliers de production d'acide adipique. Cela contribue certainement à la forte baisse des émissions totales de N_2O sur la période 1997-2000 comme illustré sur la Figure I.3. Aujourd'hui, seulement 4,3 ktonnes de N_2O provenant de ces unités sont émises annuellement en France par rapport à 47,8 ktonnes en 1990 [11].

2. Ateliers de production de glyoxal et d'acide glyoxylique

Le glyoxal est le plus petit dialdéhyde existant de formule CHO-CHO. Il est largement utilisé dans les industries du papier et du textile. Le glyoxal commercial est produit à partir de l'oxydation catalytique de l'éthylène glycol (CH_2OH-CH_2OH). Il peut également être produit à partir de l'oxydation de l'acétaldéhyde (CH_3-CHO) avec l'acide nitrique concentré. Ce dernier procédé est mis en œuvre dans les ateliers de production à Lamotte (France), dont le protoxyde d'azote est un sous-produit de la réaction. Dans des conditions de fonctionnement du procédé, 520 kg de N_2O sont émis par tonne de glyoxal produit.

$$\underset{\text{(acétaldéhyde)}}{2\ CH_3CHO} + 2\ HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{(glyoxal)}}{2\ CHOCHO} + 3\ H_2O + N_2O$$

L'oxydation supplémentaire du glyoxal avec l'acide nitrique produit l'acide glyoxylique (CHO-COOH). Dans ce processus, l'acide nitrique se réduit en NO et N_2O, NO produit peut être recyclé dans le circuit de production de HNO_3. La quantité de N_2O émis est d'environ100 kg par tonne d'acide glyoxylique produit.

$$\underset{\text{(glyoxal)}}{2\ CHOCHO} + 2\ HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{(acide oxalique)}}{2\ (COOH)_2} + H_2O + N_2O$$

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la mise aux normes des ateliers de production à Lamotte afin de réduire ses émissions de N_2O. Un système de post-traitement catalytique à base de zéolithes de type ferriérite échangée au fer [12] permet aujourd'hui de réduire les émissions annuelles de N_2O de cette usine. Leurs émissions en 2009 sont de 1,6 ktonnes de N_2O contre 10,2 ktonnes en 1990 [11].

Tableau I.1 : Sites industriels des émissions de N_2O en France métropolitaine en 2009 [13]

Société	Localisation	Nombre d'ateliers	Emissions de N_2O (ktonnes) [8]	
			1990	2009
Acide nitrique				
GPN	Grand-Quevilly	3	21,2 (3200 kt HNO_3)	7,1 (2360 kt HNO_3)
GPN	Mazingarbe	2		
Pec-Rhin	Ottmarsheim	1		
50% GPN/ 50% Yara	Oissel	1		
Grande Paroisse	Grandpuits	1		
Rhone-Poulenc Chimie	Chalampé	1		
Rhone-Poulenc Chimie	Roussillon	1		
Rhone-Poulenc Chimie	Saint-Fons	1		
Yara	Ambès	1		
Yara	Montoir-de-Bretagne	1		
Yara	Pardies	1		
Acide adipique				
Rhodia	Chalampé	1	47,8	4,3
Glyoxal et Acide glyoxylique				
Chriant	Lamotte	1	10,2	1,6

3. Ateliers de production d'acide nitrique

La production d'acide nitrique représente aujourd'hui la première source industrielle des émissions de N_2O. En 2009, les 14 installations de production en France émettaient globalement 7,1 ktonnes de N_2O [11] soit une quantité 1,7 fois supérieure aux émissions issues de la production d'acide adipique. Sur la période 1990-2009, les émissions de N_2O ont été réduites de 66% dans ce secteur d'activité. Cette réduction est fortement associée à l'amélioration du procédé d'oxydation de l'ammoniac, mais aussi grâce à la mise en place d'un système de post-traitement de N_2O. Par ailleurs, la diminution de la production d'acide nitrique (-25%, soit -840 ktonnes) a également contribuée à la réduction globale des émissions de N_2O. En tenant compte de ces différents aspects, l'émission unitaire de N_2O par tonne de produit manufacturé peut être utilisée pour évaluer l'avancée technologique dans le procédé d'élimination de N_2O. Une diminution drastique de ce paramètre est observée pour la production d'acide adipique et de glyoxal/acide glyoxylique où N_2O est un produit de réaction se retrouvant en grande quantité dans les effluents. En revanche, peu de progrès ont jusqu'à présent été obtenus dans les ateliers de production d'acide nitrique dans la mesure où N_2O résultant de l'oxydation incomplète de NH_3 se retrouve en faible concentration. Ce fait stimule les projets de recherche visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre

I.2. Traitement des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique

Les émissions de N_2O issues des installations industrielles sont en partie responsables du changement climatique planétaire provoqué par l'effet de serre. La première étape pour réduire ces émissions a été réalisée dans les ateliers de production d'acide adipique grâce à l'installation d'un système de post-traitement catalytique du N_2O. Aujourd'hui, l'attention est focalisée sur les ateliers de production d'acide nitrique, car ils représentent désormais la première source industrielle des émissions de N_2O.

I.2.1. Formation de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique

Dans l'objectif de développer des technologies de réduction de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique, il est important d'analyser les causes de la formation de ce gaz

dans le processus de fabrication et les facteurs influençant ces émissions. La production de l'acide nitrique est basée sur le procédé d'Ostwald. Il comprend typiquement des opérations chimiques suivantes [14] :

1. Oxydation catalytique de l'ammoniac (NH_3) avec l'air vers la formation d'oxyde nitrique (NO)

   $4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$ (1)

2. Oxydation de l'oxyde nitrique (NO) en dioxyde d'azote (NO_2)

   $2\ NO\ (g) + O_2 \rightarrow 2\ NO_2\ (g)$ (2)

3. Absorption du dioxyde d'azote (NO_2) dans l'eau pour la formation d'acide nitrique (HNO_3)

   $3\ NO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow 2\ HNO_3\ (aq) + NO\ (g)$ (3)

La formation de N_2O dépend exclusivement du processus de combustion de l'ammoniac :

$2\ NH_3\ (g) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow N_2O\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$ (4)

$2\ NH_3\ (g) + 8\ NO\ (g) \rightarrow 5\ N_2O\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$ (5)

$4\ NH_3\ (g) + 4\ NO\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ N_2O\ (g) + 6\ H_2O\ (g)$ (6)

Une fois formé, N_2O n'est plus transformé dans les processus suivants et n'est pas affecté par les conditions opératoires du procédé d'absorption ou d'un éventuel post-traitement des oxydes d'azote (NO_x) dans les gaz de queue.

L'oxydation de l'ammoniac est typiquement catalysée sur les toiles Pt-Rh dans la gamme de température 800-950°C sous haute pression. Différent composés azotés peuvent être formés en fonction de la température. Généralement, la formation d'azote est favorable à basse température (150-200°C) ; à température plus élevée, N_2O commence à se former avec un maximum à 400°C ; la formation de NO se déroule au delà de 300°C et son rendement augmente avec la température. Dans les conditions de fonctionnement du procédé, le rendement en NO peut atteindre 95-97% sur les toiles Pt-Rh, les sélectivités vers la formation de N_2O et N_2 sont respectivement 1,5-2,5% et 4-4,5% [15]. Au cours du vieillissement des toiles Pt-Rh, une vaporisation partielle de Pt engendre un enrichissement en rhodium. Ce type de dégradation entraîne une augmentation de la sélectivité vers la formation de N_2O au détriment de la production de HNO_3. Le protoxyde d'azote peut être également formé par la réaction entre l'ammoniac et l'oxyde nitrique. Ces réactions (Eq.5 et 6) peuvent être largement minimisées lors de la conception de réacteur, en réduisant le temps de séjour. En

conclusion, la quantité de N_2O formé dépend fortement des conditions de fonctionnement du procédé, de la formulation du catalyseur et de la résistance à la désactivation.

I.2.2. Principales techniques de réduction des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique

Différentes approches pour réduire les émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique ont été précédemment classées en quatre groupes selon la localisation du système de post-traitement dans les procédés [16] (Figure I.4).

Les méthodes de traitement primaires visent à éviter la formation de N_2O dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac. Il s'agit de modifications sur le processus d'oxydation et/ou sur l'architecture des toiles Pt-Rh.

Les méthodes de traitement secondaires ont pour objectif d'éliminer sélectivement le protoxyde d'azote dans le gaz du procédé coexistant avec une proportion importante de NO_x. Ces méthodes interviennent dans la zone haute température juste après le catalyseur d'oxydation de l'ammoniac.

Concernant les méthodes de traitement tertiaires, ce type de système est normalement placé en amont de la turbine de détente afin de traiter le protoxyde d'azote issu de la colonne d'absorption.

Les méthodes de traitement quaternaires permettent d'éliminer le protoxyde d'azote en aval de la turbine de détente avant le rejet dans l'atmosphère.

1. Méthodes de traitement primaires

Ces méthodes visent à prévenir la formation de N_2O dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac. Cet objectif peut être atteint en optimisant le processus d'oxydation à la fois au niveau de la conception du réacteur et des conditions de fonctionnement. Cette approche a été validée à l'échelle industrielle et inventoriée dans différents ouvrages de référence [15,17]. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés en vue de minimiser la formation de N_2O à la source, y compris le rapport molaire ammoniac/air et la distribution du flux gazeux, etc. La modification des toiles Pt-Rh peut également améliorer la sélectivité de catalyseurs vers la production de NO. Au cours des dernières années, les toiles Pt-Rh tridimensionnelles ont été développées et largement utilisées pour remplacer les toiles tissées traditionnelles. Cette

nouvelle configuration améliore le transfert de chaleur et minimise la désactivation du catalyseur associée à la vaporisation du platine. Par conséquent, la production de HNO_3 peut être maintenue sur le long terme avec une faible quantité de N_2O formé et surtout une diminution des périodes d'arrêt de l'installation pour le remplacement des toiles Pt-Rh.

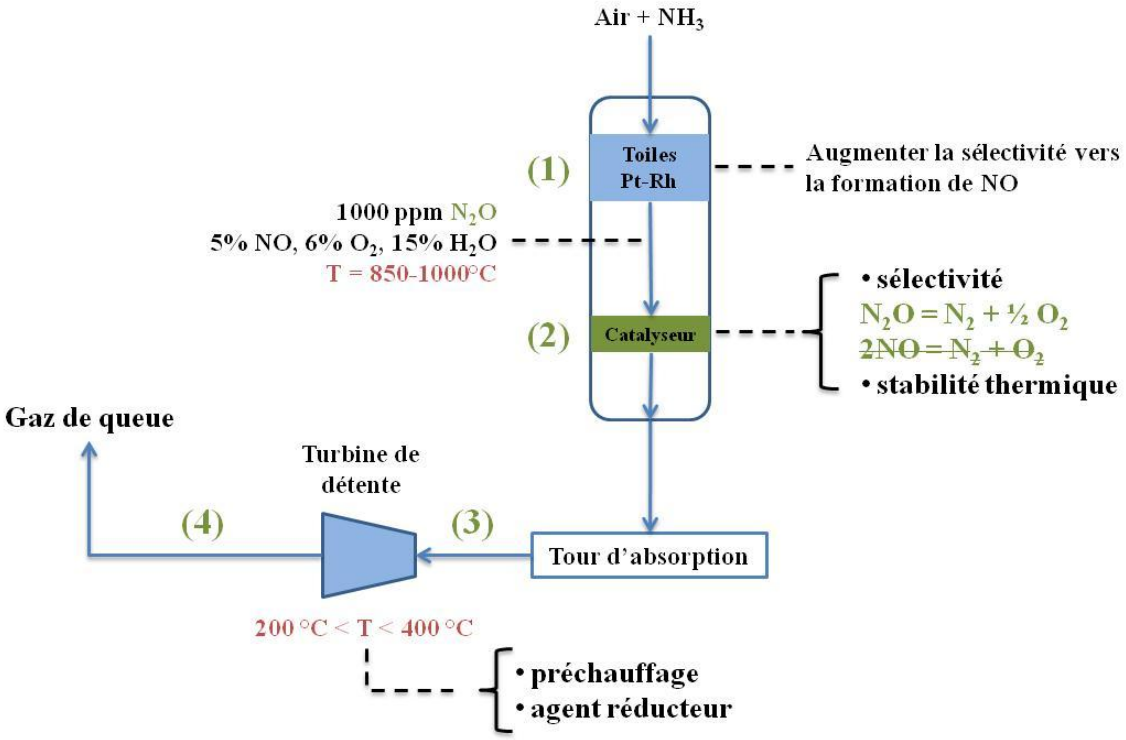


Figure I.4 : Méthodes de traitement des émissions de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique.

Compte tenu des inconvénients liés à l'usage des toiles Pt-Rh, une stratégie alternative a été également proposée. Il s'agit d'utiliser les catalyseurs de combustion à base d'oxydes métalliques. Ils présentent les avantages en termes de coût de fabrication et surtout la formation de N_2O peut être largement limitée car ce même type de catalyseurs peut également décomposer le protoxyde d'azote dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac. Une sélectivité de 0,5% vers la formation de N_2O a été rapportée sur Co_3O_4 seul ou promu par CeO_2 et La_2O_3 [18,19]. Les catalyseurs à base de cobalt ont été étudiés plus intensivement et commercialisés par Hedler [20], African Explosives [21,22] et ICI [23]. D'autres formulations catalytiques proposées sont les oxydes métalliques ou oxydes mixtes sous forme de perovskites ou spinelles à base de Fe, Bi, Mn, Cr et Ni [24]. Néanmoins, la majeure partie des essais a été réalisée à l'échelle du laboratoire ce qui est assez loin des conditions réelles dans l'industrie. Par ailleurs, les catalyseurs à base d'oxydes présentent également des inconvénients qui

limitent la généralisation d'une telle approche. En effet, ils engendreraient une baisse du rendement en HNO_3. Dû à la capacité d'adsorption plus importante des oxydes, la conversion de l'ammoniac en NO est de 88-92% sur Co_3O_4 contre 95-97% sur les toiles Pt-Rh [24,25]. En conséquence, la vitesse volumétrique horaire (VVH) appliquée sur les oxydes doit être relativement basse. Un autre inconvénient est la désactivation réversible des catalyseurs due à la réduction de Co_3O_4 en CoO par l'ammoniac dans les conditions de fonctionnement [26]. Sa faible activité peut également être associée au frittage et la modification de la structure poreuse au cours de la réaction [27,28]. D'autres inconvénients sont liés à la grande perte de charge et une faible résistance à l'empoisonnement par le soufre contenu dans l'air [29].

2. Méthodes de traitement secondaires

Cette stratégie vise à éliminer sélectivement le protoxyde d'azote dans les effluents gazeux en sortie de réacteur d'oxydation soit par la décomposition thermique ou par la décomposition catalytique.

2.1. Décomposition thermique dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac

Le procédé est basé sur la décomposition thermique de N_2O dans une zone située après les toiles Pt-Rh à une température d'environ 850°C. A cette température, le protoxyde d'azote est instable et se décompose en oxygène et azote. Pour obtenir la conversion souhaitée, il est nécessaire d'accroître la dimension du réacteur d'oxydation de l'ammoniac afin que le gaz du procédé reste à haute température sur une durée suffisante permettant d'obtenir une décomposition spontanée de N_2O. Cette méthode a été brevetée par la société norvégienne Norsk Hydro [30] et a été installé dans l'atelier le plus récent construit à Porsgrunn (Norvège) en 1991. Ce système montre de bonnes performances en décomposition de N_2O sur le long terme avec une conversion de 70% [31]. Cette méthode peut être appliquée aux nouvelles unités moyennant une augmentation jugée acceptable de l'investissement. Par contre, pour une unité existante, son coût (environ 3M€) est jugé trop important par les exploitants. Par ailleurs, cette méthode n'est pas applicable aux unités fonctionnant à basse pression.

2.2. Décomposition catalytique à haute température

Cette méthode consiste à implanter derrière les toiles Pt-Rh un catalyseur permettant la décomposition de N_2O en N_2 et O_2 à haute température. Ce procédé présente les avantages d'un point de vue économique et peut être envisagé pour l'ensemble des ateliers d'acide nitrique sans modification remarquable sur les procédés existants. Néanmoins, les défis reposent sur le développement des catalyseurs performants en termes de sélectivité et de stabilité en vue de l'utilisation dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac. Typiquement, le gaz du procédé issu des toiles Pt-Rh contient une proportion importante de vapeur d'eau, d'oxygène et d'oxydes d'azote. Compte tenu de la perte de charge dans le réacteur, les catalyseurs visant à ce type d'application doit posséder une constante de vitesse de réaction de l'ordre de 100 s^{-1}. En outre, les catalyseurs pourraient subir d'une désactivation rapide dans les conditions sévères de température proche de 850°C. Un autre aspect particulier doit être pris en considération. Il s'agit de la sélectivité des catalyseurs. La concentration en NO_x dans le gaz du procédé est d'environ 5%, 50 fois supérieure à celle de N_2O. Dédiés à la décomposition de N_2O en petite quantité, les catalyseurs ne doivent pas convertir simultanément les oxydes d'azote, nécessaire pour la production d'acide nitrique. La Figure I.5 montre l'impact des pertes éventuelles de NO_x au cours de la décomposition de N_2O sur la production d'acide nitrique. Dans tous les cas, les pertes de NO_x ne doivent pas excéder 0,5% [31]. Donc, un catalyseur candidat pour ce type d'application doit satisfaire les exigences spécifiques essentiellement associées à sa stabilité thermique et sa sélectivité.

Plusieurs formulations catalytiques ont été développées et certaines parmi celles-ci ont été commercialisées pour la décomposition de N_2O à haute température dans les ateliers de production d'acide nitrique. La société BASF [32] a développé le catalyseur CuO/Al_2O_3 sous forme de petites pastilles à l'échelle industrielle. De bons résultats ont été obtenus avec une réduction de N_2O supérieure à 70%. Cependant, son application est plus et moins limitée par le lessivage éventuel du cuivre, car ce dernier peut accélérer la décomposition des fertilisants azotés. Norsk Hydro [33] a breveté une série de catalyseurs à base de spinelle de formule $Co_{3-x}M_xO_4$ (M = Fe, Al, Co et x = 0 - 0,2). Différents supports ont été étudiés et parmi ceux-ci, la cérine peut considérablement améliorer la stabilité des catalyseurs sur le long terme. Hermasdorer Institut für Technische Keramil a proposé les catalyseurs massifs composés d'oxydes de métaux de transition et de lanthane [34] et ultérieurement les catalyseurs supportés sur MgO (par exemple, Co_3O_4/MgO, $LaCoO_3/MgO$ ou $La_{1-x}Sr_xCoO_3/MgO$) [35]. Une conversion complète de N_2O est atteinte pour les températures supérieures à 800°C à

l'échelle du laboratoire. Mais une désactivation sévère pourrait avoir lieu dans les conditions de fonctionnement due à la mauvaise stabilité de MgO. D'autres formulations catalytiques sont revendiquées telles que : ZrO_2 [36] et Fe/ZrO_2 par Dupont [37], ZrO_2 + Al_2O_3 par Grande Paroisse permettant la conversion partielle de N_2O en NO [38], zéolithes échangées au fer par Krupp Uhde [39], etc. Il faut noter que ces quatre dernières formulations ont été testées à l'échelle du laboratoire en utilisant un mélange gazeux simulé.

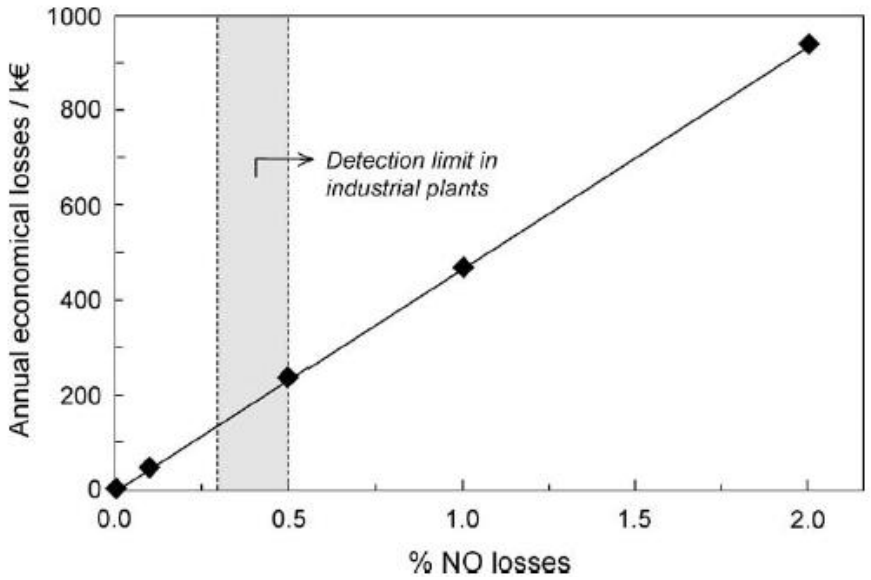


Figure I.5 : Perte économique en K€ par an pour une installation d'acide nitrique de capacité de 1000 t/jour en fonction des pertes de NO au cours de la décomposition catalytique de N_2O dans le gaz du procédé [31]. La limite de détection est de 0,3-0,5% dans les installations commerciales.

3. Méthodes de traitement tertiaires

La réduction de N_2O dans les gaz de queue en amont de la turbine de détente présente l'avantage de ne pas influencer la production d'acide nitrique. Les gaz de queue issus de la colonne d'absorption contiennent typiquement N_2O, NO_x, O_2 et H_2O (Tableau I.2). La pression et surtout la température du gaz sont des paramètres essentiels pour déterminer le processus de traitement de N_2O le plus adéquat. Dépendant de la position sur la ligne d'évacuation, la température des gaz de queue peut varier entre 250 et 500°C sous une pression de 3-13 bars. Différentes technologies ont été proposées incluant la décomposition thermique, la réduction catalytique non-sélective (NSCR), la réduction catalytique sélective (SCR) et la décomposition catalytique. Dû à la flexibilité de ces technologies, une conversion quasi-complète de N_2O (>99%) peut être atteinte.

Tableau I.2 : Composition du gaz de procédé dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac et celle des gaz de queue issus de la colonne d'absorption [15]

	Gaz de procédé	**Gaz de queue**
N_2O (ppm)	~ 1000	300-3500
NO_x	~ 5%	100-3500 ppm
O_2 (vol.%)	~ 6	1-4
H_2O (vol.%)	~ 15	0,3-2

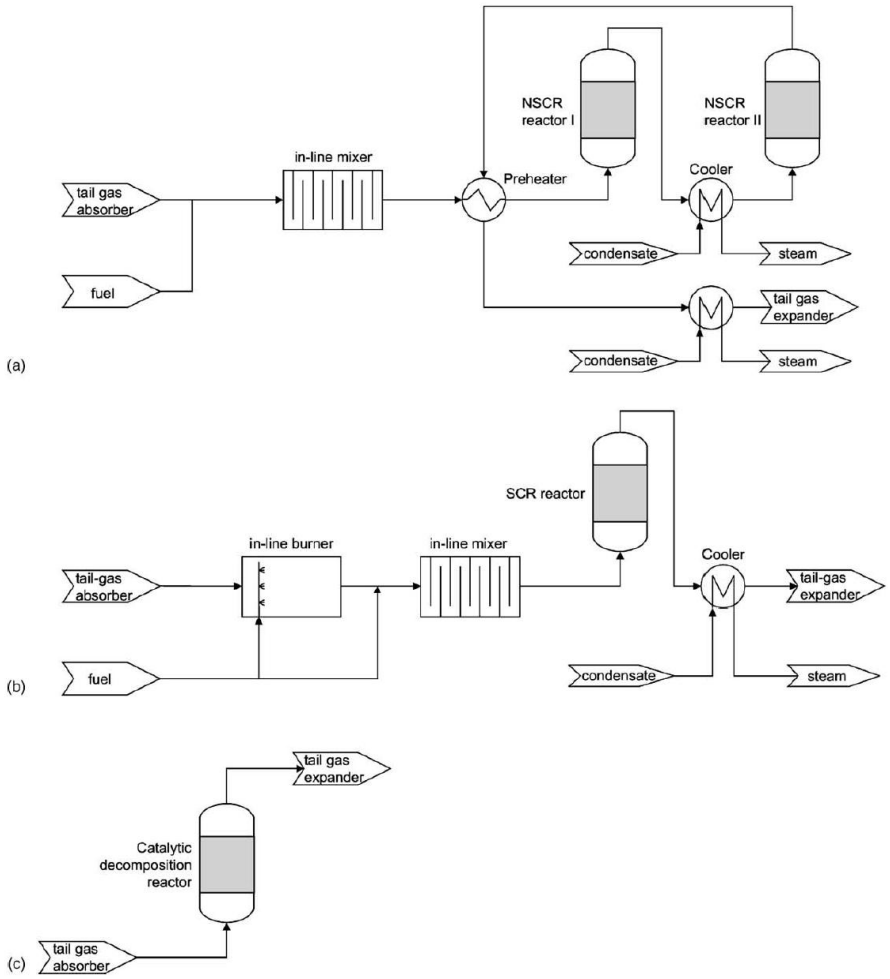


Figure I.6 : Méthodes de traitement tertiaires (en amont de la turbine de détente) pour l'élimination de N_2O (a) NSCR, (b) SCR, (c) décomposition catalytique de N_2O.

La décomposition thermique de N_2O dans les gaz de queue nécessite une température élevée entre 750 et 1000°C [40]. Dans ce cas, l'introduction d'un système de préchauffage des gaz est indispensable pour maintenir une température suffisante permettant la décomposition de N_2O. La consommation supplémentaire de carburant et d'autres coûts opérationnels rendent cette option trop coûteuse pour une application industrielle.

La réduction catalytique non-sélective (NSCR, Figure I.6.(a)) offre la possibilité de réduire simultanément NO_x et N_2O dans les gaz de queue. Elle concerne l'utilisation d'un agent réducteur tel que H_2 ou CH_4. L'oxygène présent dans les gaz de queue est d'abord

consommé par l'agent réducteur, suivi des espèces azotées (NO_x et N_2O). Ce processus nécessite une température suffisante pour initier la réaction. Typiquement, la température est de 450-480°C dans le cas où le méthane est utilisé comme agent réducteur [41]. De ce fait, un système de réchauffement est indispensable si la température des gaz de queue n'est pas suffisante. Cette technologie a été validée et commercialisée pour la réduction de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique. Une conversion de 90% des NO_x et 70% du N_2O a été rapportée [42]. Néanmoins, cette technologie présente également des effets secondaires négatifs associés à la consommation supplémentaire de carburant et aux émissions de polluants secondaires. En effet, une grande quantité de CO peut être formée due à la combustion incomplète du méthane [43,44].

La réduction catalytique sélective (SCR, Figure I.6.(b)) fait également intervenir un agent réducteur tel que propane, propène, gaz naturel, gaz de pétrole liquéfié, ou ammoniac. Un système de réchauffement est également nécessaire pour initier la réduction simultanée de NO et N_2O dans les gaz de queue. La SCR de N_2O par les hydrocarbures a été largement étudiée en particulier sur des zéolithes échangées au fer [45,46,47]. Pérez-Ramirez et coll. [47] ont rapporté que l'injection de propène peut améliorer significativement la conversion de N_2O par rapport à la décomposition directe. Par ailleurs, ce type de catalyseur présente une meilleure stabilité en présence d'inhibiteurs tels que la vapeur d'eau. Ce comportement contraste fortement avec d'autres zéolithes échangées (ex. Cu-ZSM-5) ou d'autres systèmes catalytiques. La réduction de N_2O par l'ammoniac a été réalisée sur différentes zéolithes échangées au fer. Mauvezin et coll. [48] ont rapporté une conversion de 95% de N_2O en N_2 à 440°C en absence de vapeur d'eau et de NO sur Fe-BEA et Fe-FER. En outre, Kieger et coll. [49] ont rapporté la réduction simultanée de N_2O et NO_x par l'ammoniac sur Fe-FER dans un réacteur pilote plus proche des conditions industrielles. La zéolithe Fe-BEA peut être également utilisée pour la SCR simultanée de N_2O et NO_x par l'ammoniac [50]. De plus, la réduction de N_2O est favorisée en présence des NO_x sur Fe-BEA.

La décomposition catalytique de N_2O dans les gaz de queue a été également proposée. Bien qu'il existe des nombreux articles et brevets concernant ce type d'application [16,51,52], la plupart des résultats ont été obtenus à partir d'essais effectués en laboratoire sans validation ultérieure à l'échelle industrielle. Les catalyseurs à base de métaux de transition (Cu, Co, Ni) et des métaux nobles (Rh, Ru, Pd) sur différents supports (ZnO, CeO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, hydrotalcites calcinées et perovskites) sont considérés comme actif pour la décomposition de N_2O dans un mélange simulé. Cependant, la présence d'autres composés (O_2, NO_x et H_2O) dans le gaz réel inhibe fortement l'activité des catalyseurs voire conduit à une désactivation

importante. Il est rapporté qu'aucun catalyseur ne présente une activité suffisante pour des températures inférieures à 430°C dans les conditions réelles du procédé [53]. Au cours des dernières années, un nouveau catalyseur ex-FeZSM-5 a été développé pour la décomposition de N_2O dans les gaz de queue [47, 54 , 55] présentant tous les pré requis pour une commercialisation ultérieure. En effet, après dépôt sur les monolithes, une conversion stable de 80% de N_2O a été observée sur une période de 100 jours sous mélange réel.

4. Méthodes de traitement quaternaires

Ces méthodes permettent de réduire les émissions de N_2O en aval de la turbine de détente avant le rejet dans l'atmosphère. Les technologies proposées sont la réduction catalytique non-sélective (NSCR), la réduction catalytique sélective (NSR) et la décomposition catalytique. En principe, ces technologies sont également proposées pour les méthodes de traitement tertiaire. En raison d'une température plus basse et la pression atmosphérique, un système de réchauffement avec une plus grande capacité est nécessaire. La consommation supplémentaire du carburant et d'autres coûts opérationnels rendent ces technologies moins favorables d'un point de vue économique.

5. Evaluation des technologies potentielles

Afin de réduire les émissions de N_2O issues des ateliers de production d'acide nitrique, différentes approches ont été proposées et argumentées. La décomposition thermique dans les gaz du procédé implique la modification des dimensions du réacteur d'oxydation de l'ammoniac. Cette technologie est donc plus adaptée aux nouvelles unités. Pour les unités existantes, le traitement de N_2O par activation catalytique présente des avantages. La réduction catalytique non-sélective/sélective (NSCR/SCR) a la possibilité de réduire simultanément N_2O et NO_x dans les gaz de queue. Cependant, l'utilisation permanente d'un agent réducteur induit des coûts supplémentaires, rendant ce type de traitement moins concurrentiel d'un point de vue économique. Les méthodes de traitement quaternaire sont encore plus prohibitives. Dans ce cas, l'installation d'un système de réchauffement et la consommation supplémentaire du carburant sont indispensables à cause de la température peu élevée des gaz en aval de la turbine de détente. Selon l'évaluation comparative du coût de traitement (Figure I.7), la décomposition catalytique à haute température en sortie de réacteur d'oxydation présente un rapport coût-efficacité plus élevé par rapport aux autres technologies

envisagées. Néanmoins, la faisabilité de cette technologie dépend fortement de la stabilité et la sélectivité des catalyseurs.

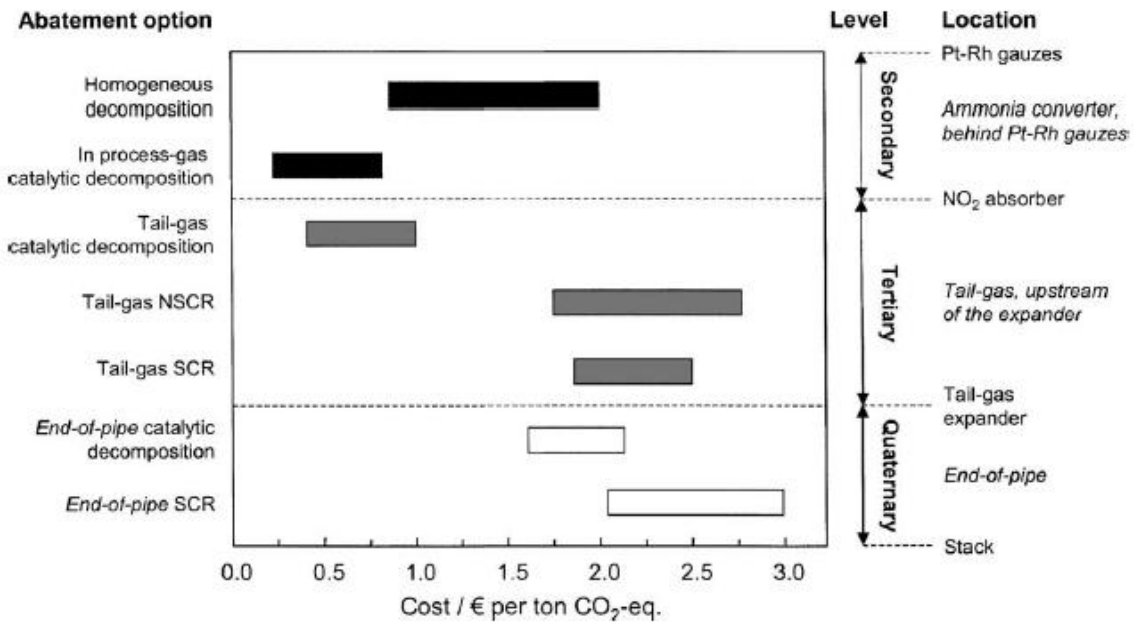


Figure I.7 : Coût des différentes technologies pour la réduction de N_2O (en € par tonne de CO_2-eq.) dans les ateliers de production d'acide nitrique [16].

La thèse de doctorat s'inscrit dans cette problématique concernant la mise au point de catalyseurs pour la décomposition de N_2O dans les gaz du procédé. L'objectif est de développer des matériaux catalytiques conservant leurs propriétés structurales et texturales dans les conditions sévères de fonctionnement, à haute température et en présence de vapeur d'eau. Par ailleurs, la conversion éventuelle de NO_x doit être évitée pour ne pas influencer la production d'acide nitrique. Dans ce cas, la sélectivité de catalyseurs est un paramètre clé pour valider les nouvelles formulations.

I.3. Principaux catalyseurs pour la décomposition de N_2O

I.3.1. Réactions et mécanismes

Deux types de réactions peuvent être envisagés pour le traitement du gaz sortant du procédé : la décomposition catalytique de N_2O (réaction principale) et la décomposition catalytique de NO (réaction éventuelle).

$$2\ N_2O\ (g) \rightarrow 2\ N_2\ (g) + O_2\ (g) \qquad \Delta_rG^0(298\ K) = -178\ kJ/mol$$

$$2\ NO\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + O_2\ (g) \qquad \Delta_r G^0(298\ K) = -86\ kJ/mol$$

La stabilité de N_2O dans l'atmosphère et sa relative inertie chimique sont dues uniquement à des facteurs d'ordre cinétique. En effet, l'examen de la variation d'enthalpie libre standard de réaction montre que la décomposition thermique de N_2O est favorisée à basse température. La molécule de N_2O présente une géométrie linéaire de type N-N-O. L'ordre de liaison est d'environ 2,7 pour la liaison N-N et 1,6 pour la liaison N-O. Par conséquent, la décomposition de N_2O met en jeu la rupture de la liaison N-O. L'énergie d'activation pour rompre la liaison N-O est de 250 kJ/mol et une température supérieure à 600°C est requise pour obtenir une conversion significative [56].

La décomposition catalytique de N_2O a été largement étudiée sur de nombreux matériaux pour la compréhension des mécanismes réactionnels. Généralement, la réaction peut être décrite par l'adsorption d'une molécule de N_2O sur le site actif du catalyseur (Eq.1), suivie de la dissociation de N_2O conduisant à la formation de N_2 et un atome d'oxygène de surface (Eq.2). La désorption d'oxygène peut être réalisée soit par la recombinaison de deux atomes d'oxygène de surface (Eq.3) soit par la réaction directe avec une autre molécule de N_2O (Eq.4). La désorption d'oxygène est considérée comme l'étape déterminante de la vitesse globale de la réaction.

$$N_2O\ (g) + * \rightarrow N_2O\ (ads) \qquad \text{Eq.1}$$

$$N_2O\ (ads) \rightarrow N_2\ (g) + O\ (ads) \qquad \text{Eq.2}$$

$$2\ O\ (ads) \rightarrow O_2\ (g) + 2\ * \qquad \text{Eq.3}$$

$$N_2O\ (g) + O\ (ads) \rightarrow N_2\ (g) + O_2\ (g) + * \qquad \text{Eq.4}$$

* représente un site actif du catalyseur

Comme pour la molécule N_2O, l'examen de la variation d'enthalpie libre standard montre que la décomposition thermique de NO est favorisée à basse température. Cependant, l'énergie d'activation est encore plus élevée (364 kJ/mol) que celle de N_2O et nécessite donc une température plus élevée pour activer la décomposition thermique.

En conclusion, les matériaux ayant une mobilité d'oxygène importante sont plus adaptés pour catalyser la décomposition de N_2O. Mais, ces matériaux doivent présenter des propriétés permettant uniquement l'activation de N_2O. Par conséquence, la différence d'énergie d'activation entre la conversion de NO et celle de N_2O doit être suffisamment importante.

I.3.2. Catalyseurs pour la décomposition de N_2O

(1) Les métaux nobles

Les catalyseurs métalliques incluent Pt, Pd, Ag, Au et Ge où la décomposition de N_2O débute au dessus de 370°C [57,58]. Parmi ceux-ci, le platine a été le plus étudiée. La vitesse de réaction est proportionnelle à la pression partielle de N_2O. La présence d'oxygène induit un effet inhibiteur sur la vitesse de conversion de N_2O jusqu'à une certaine pression partielle, au-dessus de laquelle la vitesse de réaction est indépendante de la pression de O_2 [59]. L'azote peut également inhiber la réaction mais bien moins que l'oxygène [60]. L'énergie d'activation est d'environ 135 kJ/mol [57]. Takoudis et Schmidt [61] ont étudié la réaction à basse pression de N_2O (1-65 Pa) et ont enregistré une énergie d'activation pour la dissociation de N_2O de 146 kJ/mol et une chaleur d'adsorption de N_2O de 89 kJ/mol. L'activité de l'or a été étudiée jusqu'à 70 bar, ce qui donne un premier ordre par rapport à la pression de N_2O et une énergie d'activation d'environ 142 kJ/mol.

(2) Les oxydes purs

Les premières études (1960-1970) sur la décomposition de N_2O sur des catalyseurs de type oxydes avaient pour objectif la compréhension des mécanismes réactionnels plutôt que le développement des matériaux catalytiques. Les meilleures activités en décomposition de N_2O ont été observées sur les oxydes de métaux de transition du groupe VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni), CuO et certains oxydes de terres rares [62,63,64,65]. Les activités élevées par surface unitaire sont également rapportées sur CaO, SrO, V_2O_3 et HfO_2 [63, 66,67]. Les activités moyennes sont observées sur les éléments du groupe III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) et du groupe II (Mg, Zn, Cd). La Figure I.8 montre les activités intrinsèques de certains oxydes sous la forme de droites d'Arrhénius obtenues sous une pression de 10 kPa N_2O et 0,1kPa O_2.

La valence d'un élément est un paramètre important pour la vitesse de réaction. Pour le manganèse ayant différents états d'oxydation, l'ordre d'activité est $MnO < MnO_2 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3$[68], donc +3 semble l'état d'oxydation optimal. Pour le vanadium, V_2O_3 est beaucoup plus actif que V_2O_5, ce dernier étant presque inactif pour la décomposition de N_2O [66].

Sur des oxydes purs, l'énergie d'activation apparente varie entre 80 et 170 kJ/mol. La vitesse de réaction est typiquement proportionnelle à la pression partielle de N_2O. L'ordre est

-0,5 par rapport à la pression partielle d'oxygène traduit une forte inhibition. Sur certains oxydes, par exemple, CaO, SrO, La_2O_3, CeO_2, ZnO, HfO_2 [57,69], la vitesse de réaction ne semble pas être influencée par la présence d'oxygène. Ce comportement suggère l'utilisation de cette variété de catalyseurs pour l'épuration de sources contenant des teneurs en oxygène élevées.

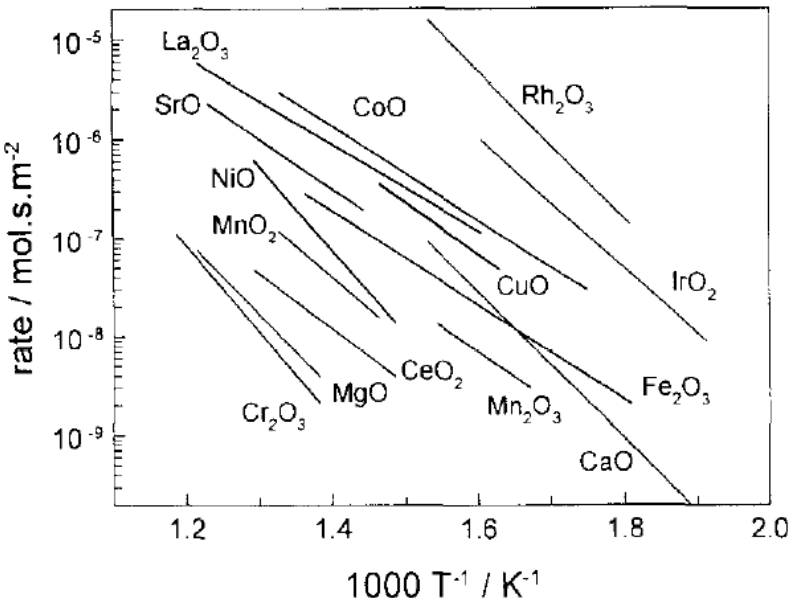


Figure I.8 : Comparaison de la vitesse de réaction de décomposition de N_2O sur différents oxydes [51].

(3) Les oxydes mixtes

De nombreux travaux ont été réalisés sur les oxydes mixtes tels que les oxydes dopés, solutions solides, spinelles et perovskites pour la décomposition de N_2O. Cimino, Stone et coll. ont étudié systématiquement l'effet de la teneur en métaux de transition dans les matrices inertes comme MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ sur la décomposition de N_2O [70,71]. L'introduction de métaux de transition dans ces matrices conduit à la formation de solutions solides où les ions de métaux de transition sont bien dispersés. L'activité catalytique est fortement augmentée notamment pour de faibles concentrations en métaux de transition (< 1 ion de métaux de transition par 100 cations). La Figure I.9 compare les activités de certains métaux de transition à une concentration atomique de 1% dans MgO. On constate que les ions Mn^{3+} dispersés dans la matrice MgO ont une meilleure activité par rapport aux ions Mn^{2+} et Mn^{4+}. Cette observation [72] est en bon accord avec les résultats obtenus sur les oxydes purs [68].

Pour une concentration plus élevée en métaux de transition, l'énergie d'activation est proche de celle obtenue sur l'oxyde pur ayant le même état d'oxydation. Pour les ions Ni, Cr et Co dans le MgO, l'énergie d'activation diminue avec l'abaissement de la teneur en métaux de transition à cause d'une faible liaison des espèces oxygène adsorbées [70,71,73]. Bien que la molécule d'oxygène puisse s'adsorber à la surface des catalyseurs et induire un effet inhibiteur, l'adsorption est beaucoup plus faible pour les systèmes dilués. Une étude supplémentaire a été réalisée sur les ions Cr dans les matrices α-Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$. Les résultats obtenus sont similaires à ceux du système Cr/MgO. Par ailleurs, le catalyseur $CoAl_2O_4$ a été rapporté comme le plus actif parmi les aluminates de métaux de transition [74].

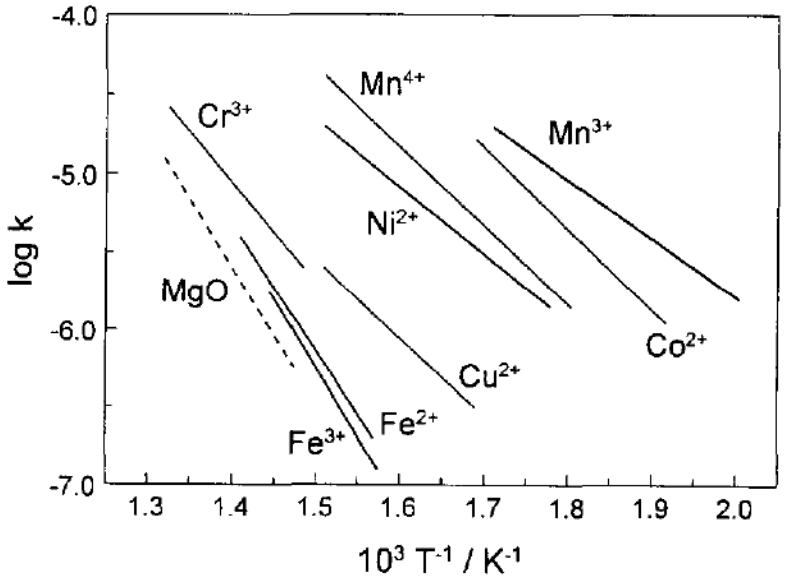


Figure I.9 : Activités relatives des différents métaux de transition dans la matrice MgO [70].

Aujourd'hui, les études se focalisent sur le développement de catalyseurs actifs et stables plutôt que la compréhension des mécanismes réactionnels. Dans ce but, les catalyseurs à base de zircone ont été largement étudiés. Ce matériau présente une activité intrinsèque pour la décomposition de N_2O. De plus, son excellente stabilité thermique le rend plus appropriée pour une application à haute température. L'amélioration supplémentaire de l'activité catalytique peut être obtenue en introduisant d'autres éléments dans la matrice de ZrO_2. Différents catalyseurs dopés par ajouts de métaux nobles ou métaux de transition ont été proposés : Cu/ZrO_2 [75], Rh/ZrO_2 [76], Ru/ZrO_2 [77], etc. Plus récemment, Esteves et coll. ont rapporté deux types de catalyseurs à base de zircone pour la décomposition de N_2O à haute température dans les ateliers de production d'acide nitrique. Les deux types de catalyseurs sont la zircone stabilisée par yttrium [78] et les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ sous

forme de solutions solides [79]. Concernant les systèmes Y_2O_3-ZrO_2, la meilleure activité catalytique a été obtenue sur l'échantillon préparé par coprécipitation et contenant 1% en masse de Y_2O_3. Dans ce cas, les ions Y^{3+} sont bien dispersés dans la matrice de ZrO_2. La substitution de Zr^{4+} par Y^{3+} génère un déséquilibre électronique et conduit à la formation des lacunes en oxygène qui sont potentiellement actives pour l'adsorption et la dissociation de N_2O. Une augmentation trop importante de la teneur en yttrium va entraîner la ségrégation en surface de Y_2O_3. L'activité intrinsèque de Y_2O_3 inférieure à celle de la zircone est à l'origine d'une perte d'activité globale.

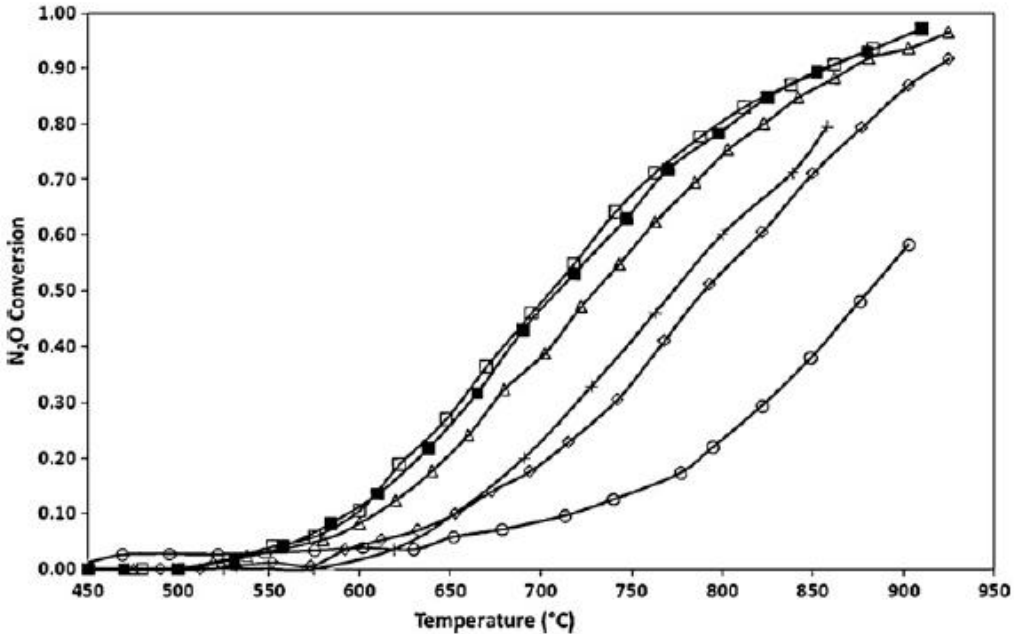


Figure I.10 : Courbes de conversion pour la décomposition de N_2O sur les oxydes mixtes de type $Ce_xZr_{1-x}O_2$ calcinés à 900°C : x=0 (+) ; x=0,15 (Δ) ; x=0,32 (■) ; x=0,52 (□) ; x=0,75 (◊) ; x=1 (○) [79].

Les oxydes ZrO_2 et CeO_2 ont des propriétés différentes mais complémentaires, par exemple ZrO_2 présente une meilleure résistance mécanique contre le frittage à haute température et CeO_2 dispose une activité intrinsèque supérieure à celle de ZrO_2. Les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ont la particularité de former des solutions solides quelle que soit la composition. La formation de solutions solides offre la possibilité de combiner les avantages de ces deux oxydes seuls voire d'observer une exaltation de l'activité lorsqu'on combine un élément actif et inactif. Comme illustré sur la Figure I.101, les oxydes mixtes présentent un effet de synergie sur la vitesse de décomposition de N_2O par rapport à ZrO_2 et CeO_2. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les échantillons $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avec x = 0,32 et 0,52. Ce gain d'activité peut être interprété par une augmentation de la concentration en

lacunes en oxygène grâce à une meilleure mobilité dans le réseau lors de l'insertion du cérium. Cependant, une trop forte teneur en cérium peut induire un frittage plus important à haute température.

(4) Les perovskites

Malgré leur faible surface spécifique, les perovskites peuvent se révéler actives pour la réaction de décomposition de N_2O. Les diffractogrammes des rayons X enregistrés sur $LaCoO_3$ en condition *in-situ* ont permis de montrer une excellente stabilité thermique des oxydes mixtes de type perovskite sous atmosphère humide à haute température [80], ce qui rend ce type de matériaux adapté pour le traitement des effluents provenant des ateliers de production d'acide nitrique. De formule ABO_3, le cation A est considéré comme responsable de la stabilité thermique du matériau alors que le cation B est plutôt impliqué dans les propriétés catalytiques.

Lors du changement des éléments en site B de la perovskite, de bonnes corrélations ont été établies entre l'énergie d'activation apparente pour la décomposition de N_2O (35-130 kJ/mol), l'énergie de liaison de l'oxygène et l'échange isotopique de O_2 en phase gaz avec l'oxygène de réseau [81,82]. La force de la liaison métal-oxygène joue un rôle important. En effet, la vitesse globale de réaction dépendrait de la désorption de l'oxygène formé au cours de la décomposition de N_2O. En conséquence, une force de la liaison M-O plus faible semble favoriser la mobilité d'oxygène et sa désorption. L'effet de l'oxygène varie considérablement selon la nature du catalyseur. La réaction n'est pas inhibée par l'oxygène sur $LaFeO_3$, légèrement inhibée sur $LaNiO_3$ et fortement inhibée sur $LaCoO_3$ [82]. La réaction est le premier ordre par rapport à la pression partielle de N_2O et -0.5 pour oxygène caractérisant son effet inhibiteur. L'oxyde de lanthane est également actif pour la décomposition de N_2O [65,67], donc les ions La^{3+} pourrait participer au processus de réaction. Gunasekaran et coll. [83] ont étudié la réaction sur de nombreuses perovskites avec la substitution en site A et B tels que les séries $La_{0,8}Sr_{0,2}MO_3$ (M=Cr, Fe, Mn, Co, Y). Parmi ces formulations, $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ a montré une conversion maximum de N_2O de 90% à 600°C. L'activité de ce catalyseur est comparable à Pd/Al_2O_3 pour des températures supérieures à 500°C dans un mélange N_2O/He. Des études complémentaires sur les propriétés oxydo-réductrices aussi bien que sur la capacité de désorption de l'oxygène des solides $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M=Mn, Fe, Co) ont confirmé la participation d'un mécanisme oxydo-réducteur pour la décomposition de N_2O [84].

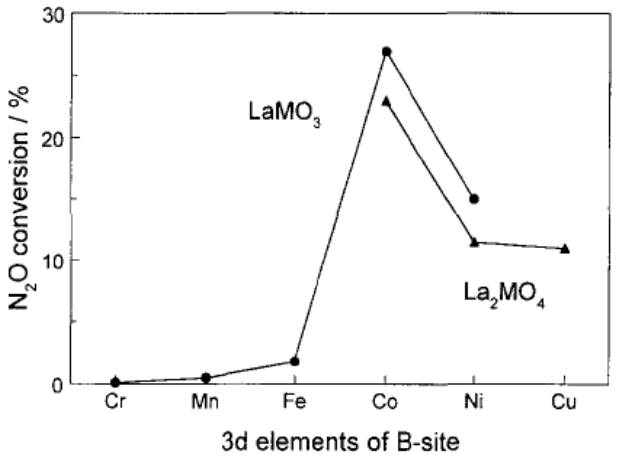


Figure I.11: Comparaison des activités des catalyseurs de type perovskite substitués par différents éléments en site B pour la décomposition de N_2O (0,1%) à 450°C [81].

En effet, la structure perovskite à une capacité d'accueil de nombreux couples cationiques en site A et B. Par ailleurs, la substitution partielle des cations A et/ou B pourraient générer les défauts d'oxygène et les valences anormales d'ions métalliques dans la limite de la tolérance structurale. Leurs conséquences sur la décomposition de N_2O seront discutées dans la section I.4.

(5) Les zéolithes

Les métaux de transition supportés sur les zéolithes ont été largement étudiés pour la décomposition de N_2O. La combinaison des ions métalliques de métaux de transition Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ce, Ru, Rh, Pd et des la zéolithe ZSM-5, ZSM-11, Beta, Mordenite, USY, Ferrierite, A, X détermine la vitesse de réaction [51]. Les systèmes les plus intéressants sont les métaux de transition supportés sur la zéolithe de type ZSM-5. La Figure I.12, permet d'établir la séquence d'activité suivante Rh, Ru>Pd>Cu>Co>Fe>Pt>Ni>Mn [85]. Pour Co-ZSM-5 et Fe-ZSM-5, l'activité catalytique semble être proportionnelle à la teneur en métal de transition [85,86]. La vitesse de réaction est quasiment du premier ordre en P_{N2O} avec une énergie d'activation apparente entre 75 et 170 kJ/mol.

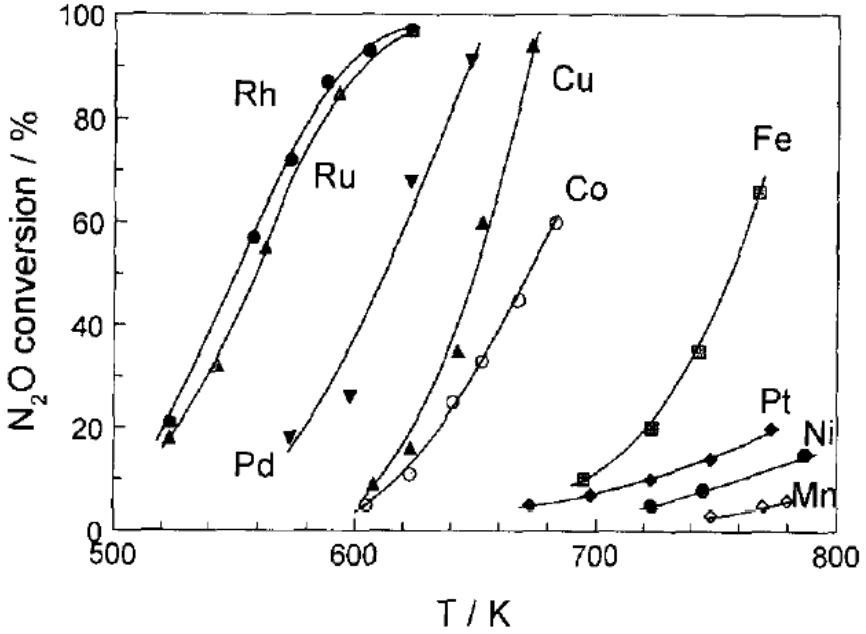


Figure I.12: Comparaison des activités catalytiques sur la zéolithe de type ZSM-5 échangée avec des métaux de transition pour la décomposition de N_2O (0,1%) [85].

Dans les dernières années, un nouveau catalyseur ex-FeZSM-5 a été développé pour la décomposition de N_2O. Il présente une activité supérieure à celles obtenues sur les catalyseurs conventionnels FeZSM-5 synthétisés par échange ionique [47,54,55]. L'effet de la composition du mélange réactionnel sur la vitesse de réaction est illustré sur la Figure I.13. La présence d'oxygène n'influence pas l'activité alors que la présence de NO améliore significativement la décomposition de N_2O. Evidemment, l'oxygène moléculaire ne peut pas se dissocier sur FeZSM-5 et n'entraîne pas une adsorption compétitive avec N_2O sur les sites actifs. Concernant l'effet promoteur de NO, Pérez-Ramirez et coll. [87,88] ont proposé un autre schéma pour la désorption d'oxygène formé via la combinaison avec NO (Eq. 5). Le même phénomène a été également observé et étudié sur d'autres zéolithes échangées [89,90,91]. Malgré le fait que la vapeur d'eau inhibe la réaction, ce type de catalyseurs présente toujours une activité supérieure avec une charge complète ($N_2O+O_2+NO+H_2O$) comparé à une composition simplifiée en présence uniquement de N_2O seul. Cette comparaison met bien en évidence l'effet bénéfique produit par la présence de NO sur la vitesse de décomposition de N_2O.

$$NO\ (g) + O\ (ads) \rightarrow NO_2\ (g) + * \qquad \text{Eq.5}$$

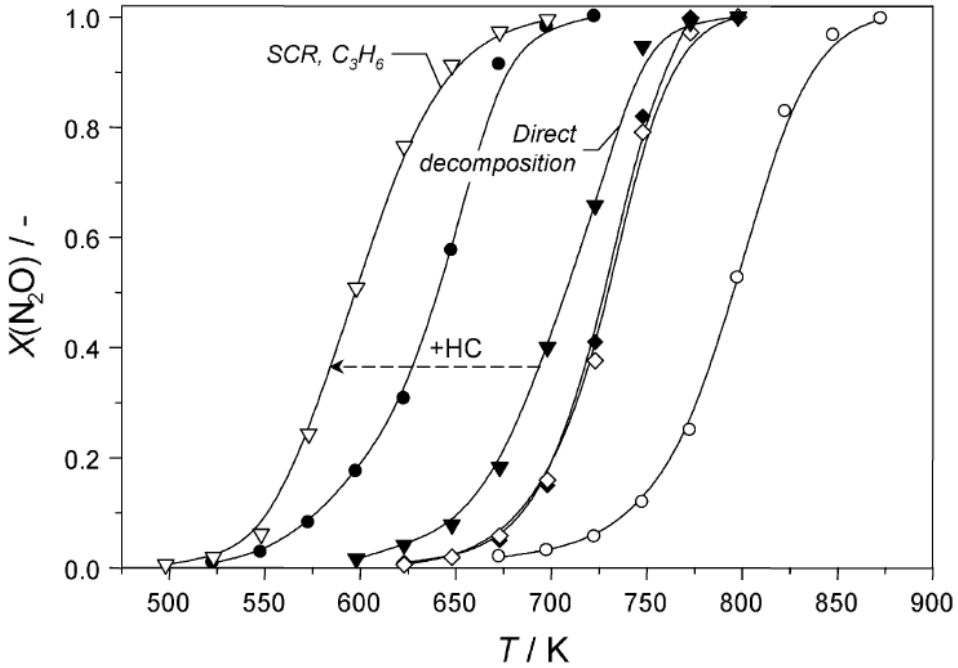


Figure I.13 : Conversion de N_2O en fonction de la température sur ex-FeZSM-5 dans les gaz de queue simulés des ateliers de production d'acide nitrique. Conditions : (◆) 4,5 mbar N_2O, (◇) 4,5 mbar N_2O + 70 mbar O_2, (●) 4,5 mbar N_2O + 1 mbar NO, (○) 4,5 mbar N_2O + 15 mbar H_2O, (▼) 4,5 mbar N_2O + 70 mbar O_2 + 1 mbar NO + 15 mbar H_2O, (▽) 4,5 mbar N_2O + 70 mbar O_2 + 1 mbar NO + 15 mbar H_2O + 4,5 mbar C_3H_6 [47].

Ce comportement est beaucoup plus distinct sur ex-FeZSM-5 comparé à d'autres catalyseurs ce qui le rend plus adapté pour l'élimination de N_2O dans les gaz de queue coexistant avec NO issu des ateliers de production d'acide nitrique. Il faut noter que l'utilisation des catalyseurs zéolithiques est strictement limitée à moyenne température. Car à haute température en particulier avec la présence de vapeur d'eau, une désalumination partielle des zéolithes pourrait avoir lieu et, par conséquent, conduire à une destruction partielle de sa charpente.

(6) Les hydrotalcites

Ces solides sont obtenus par décomposition thermique (450°C) de métaux de transition (Co, Cu, Ni, Rh, Ru, Pd, La). Les catalyseurs à base d'hydrotalcite ont montré des performances qui peuvent être supérieures à celles des catalyseurs zéolithiques [92,93,94]. L'ordre d'activité observé est Co-Rh>Co-La>Co-Mg>CoZSM-5. Dans certains cas, la conversion de N_2O peut être activée en-dessous de 350°C. L'énergie d'activation apparente est de l'ordre de 45-55 kJ/mol et l'ordre de la réaction par rapport à N_2O est de 1. Malgré une

une faible inhibition en présence d'oxygène, ces composés sont très sensibles à la présence de l'eau.

D'autres systèmes catalytiques ont été également étudiés tels que les oxydes supportés. Il s'agit de disperser les phases actives sur un support ayant une grande surface spécifique. La teneur en phase active, la méthode de synthèse et la température de traitement peuvent influencer les performances finales des catalyseurs. Comme résumé dans la revue [51], l'alumine et la silice ont été largement utilisées comme support pour les métaux nobles (Pd) et les oxydes métalliques (Cu, Co, Fe, Cr, Ni, Rh). Récemment, l'utilisation de zircone est de plus en plus généralisée à cause de ses propriétés hydrophobiques.

I.4. Perovskite: structure et réactivité

I.4.1. Généralités sur les perovskites (ABO_3)

Les matériaux de type perovskite sont des oxydes mixtes de formule générale ABO_3. Comme illustré sur la Figure I.14, la structure idéale cubique présente une maille primitive d'environ 4Å contenant une unité ABO_3. Le cation B, généralement un élément de transition 3d, 4d ou 5d, occupe le centre d'un octaèdre formé par six anions O^{2-}. Le cation A, généralement un élément de terre rare, alcalino-terreux ou un cation de rayon ionique supérieur à celui du cation B, est au centre d'un dodécaèdre entouré par 12 ions O^{2-}. Goldschmidt [95] a défini un facteur de tolérance (t) pour justifier de la formation de la structure perovskite ABO_3 tel que $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)}$. La structure idéale cubique est obtenue pour t=1. Si t est inférieur à 1, la structure subit des déformations, conduisant à des structures orthorhombique et rhomboédrique.

La structure d'une perovskite offre la possibilité de stabiliser de nombreux couples cationiques en site A et B et de générer des défauts de structure et des valences anormales pour les éléments considérés. Par conséquent, il est possible de moduler les propriétés de surface et de structure de la perovskite selon les applications visées. En catalyse, les matériaux de type perovskite sont largement utilisés pour les réactions de combustion, les traitements de NO_x et N_2O, l'hydrogénation, l'hydrogénolyse et la photocatalyse [84].

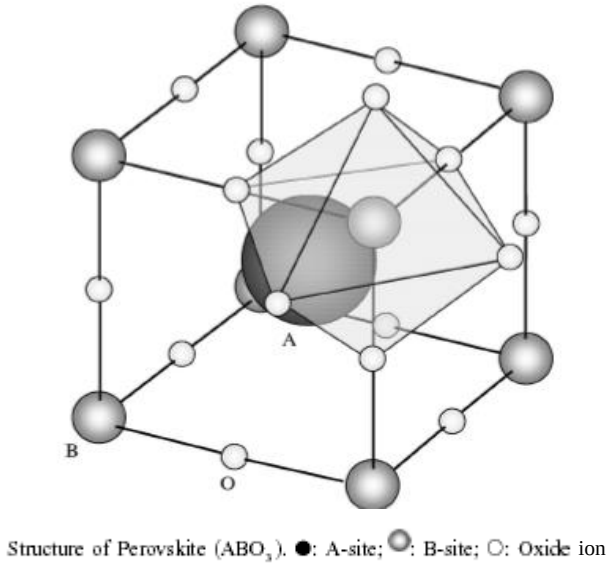


Figure I.14: Structure idéale cubique de la perovskite ABO_3 [96].

Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être envisagées pour l'obtention des matériaux de type perovskite. Concernant les méthodes conventionnelles (voie céramique ou évaporation à sec), l'obtention d'une structure perovskite cristalline pure nécessite une température de calcination élevée, conduisant à des surfaces spécifiques relativement faibles typiquement de l'ordre du $m^2.g^{-1}$ [97,98]. Dans les années 1980, la méthode *« sol-gel »* a été développée en utilisant l'acide citrique comme agent complexant [99]. La structure perovskite est obtenue à une température beaucoup plus faible (600°C) permettant d'améliorer significativement la surface spécifique (entre 20 et 30 $m^2.g^{-1}$) [100]. En 2001, Kaliaguine, Van Neste et coll. [101] ont développé une nouvelle méthode de synthèse par broyage réactif. L'idée est de remplacer l'énergie thermique par l'énergie mécanique. Grâce à cette méthode, la structure perovskite peut se former à faible température (40°C) avec la surface spécifique supérieure à 100 $m^2.g^{-1}$. Récemment, la méthode « template » a été appliquée à la synthèse de perovskites avec une structure macroporeuse ordonnée [102]. Dacquin et coll. [103] ont étudié l'effet de la méthode de préparation sur la décomposition de N_2O. Ces auteurs concluent que l'activité catalytique est régie à la fois par la surface spécifique de catalyseurs et par la densité de lacunes en oxygène.

I.4.2. Mobilité des espèces *oxygène*

Comme discuté dans la section I.3.1, la vitesse globale de décomposition de N_2O est déterminée par la désorption d'oxygène formé au cours de la réaction. Donc, la mobilité

d'oxygène est un facteur clé pour sélectionner un catalyseur. Généralement, les matériaux ayant une mobilité d'oxygène importante peuvent faciliter la migration d'oxygène et la recombinaison entre les atomes d'oxygène adsorbé avant sa désorption. Les matériaux de type perovskite sont connus pour leur mobilité d'oxygène. Royer et coll. [104] ont étudié la mobilité d'oxygène sur les perovskites $LaCoO_3$ synthétisées par différentes méthodes. Les techniques utilisées sont l'échange isotopique d'oxygène ^{18}O et la désorption d'oxygène en température programmée. Trois types d'oxygène ont été caractérisés selon leur localisation dans la structure du solide et l'ordre d'activité en échange isotopique suit la séquence suivante: Oxygène de surface > Oxygène aux joints de grains > Oxygène dans la masse du solide. Ils ont aussi observé que l'échange isotopique d'oxygène ^{18}O est plus rapide sur les petites cristallites.

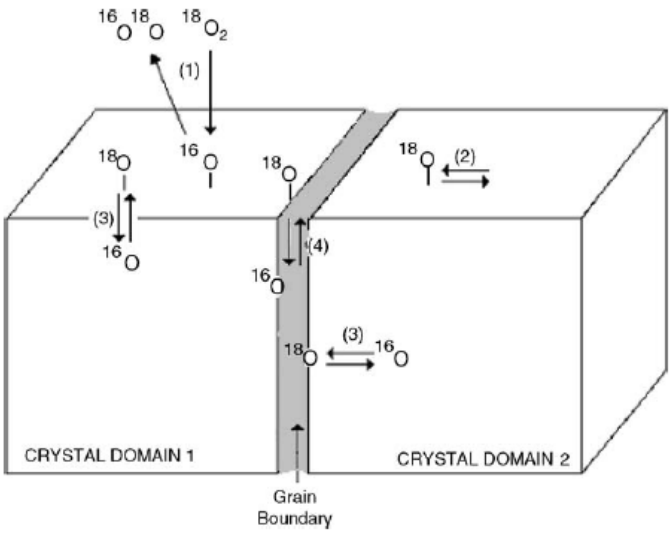


Figure I.15: Schéma pour l'échange isotopique d'oxygène ^{18}O sur $LaCoO_3$ [104].

Un mécanisme d'échange [105] a été également proposé supposant l'adsorption d'oxygène $^{18}O_2$ de la phase gazeuse sur un site de cobalt réduit (Co^{2+}). Différentes étapes élémentaires ont été proposées (Figure I.16) : l'adsorption suivie par la réaction d'échange et la désorption d'oxygène moléculaire échangé ; la migration d'oxygène de surface dans la masse du solide ; et la régénération des sites d'échange en surface. Cette étude sur la mobilité d'oxygène de perovskites nous permet de mieux comprendre le mécanisme intervenant dans la décomposition de N_2O.

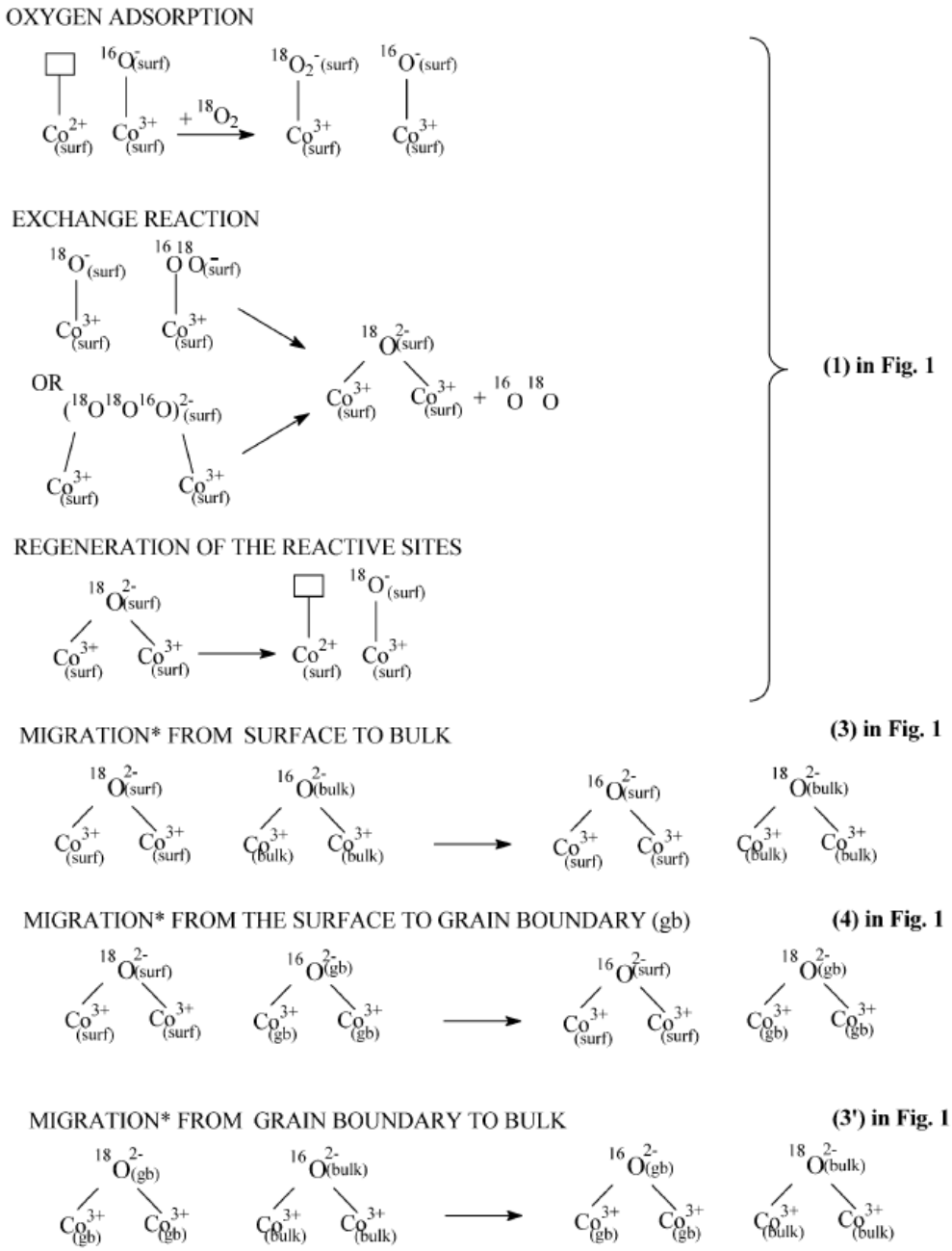


Figure I.16: Etapes élémentaires pour l'échange isotopique d'oxygène ^{18}O sur $LaCoO_3$ [106].

I.4.3. Effet de la substitution en site A

Dans la structure perovskite ABO_3, le cation A est en général inactif en catalyse, il est plutôt responsable de la stabilité thermique du matériau. Swamy et Cristopher [82] ont étudié l'influence de la nature du cation A sur la décomposition de N_2O. Parmi les perovskites $MMnO_3$ (M = La, Nd, Sm, Gd), ils ont observé une diminution de l'énergie d'activation de 105 à 30 kJ/mol. Ce phénomène a été expliqué par une augmentation de densité électronique

sur le cation Mn, facilitant la désorption d'oxygène. Evidement, le cation A peut également influencer l'activité catalytique.

La substitution partielle en site A a été également étudiée. L'introduction d'un autre élément peut affecter l'état d'oxydation du cation B et/ou créer une sous-stœchiométrie en oxygène [106]. Par exemple, la substitution de La^{3+} par Sr^{2+} dans La_2NiO_4 conduit à l'augmentation de l'état d'oxydation de Ni^{3+} vers Ni^{4+} et/ou la création de lacunes d'oxygène (V_O) afin de maintenir l'électroneutralité du solide :

$$La_{2-x}Sr_xNi_{1-x}^{2+}Ni_x^{3+}O_4 \rightarrow La_2NiO_4 + xLa^{3+}|Sr^{2+}|' + xNi^{2+}|Ni^{3+}|\cdot$$

$$La_{2-x}Sr_xNi^{2+}(V_o)_\lambda O_{4-\lambda} \rightarrow La_2NiO_4 + xLa^{3+}|Sr^{2+}|' + \lambda|O|\cdot\cdot \ (x=2\lambda)$$

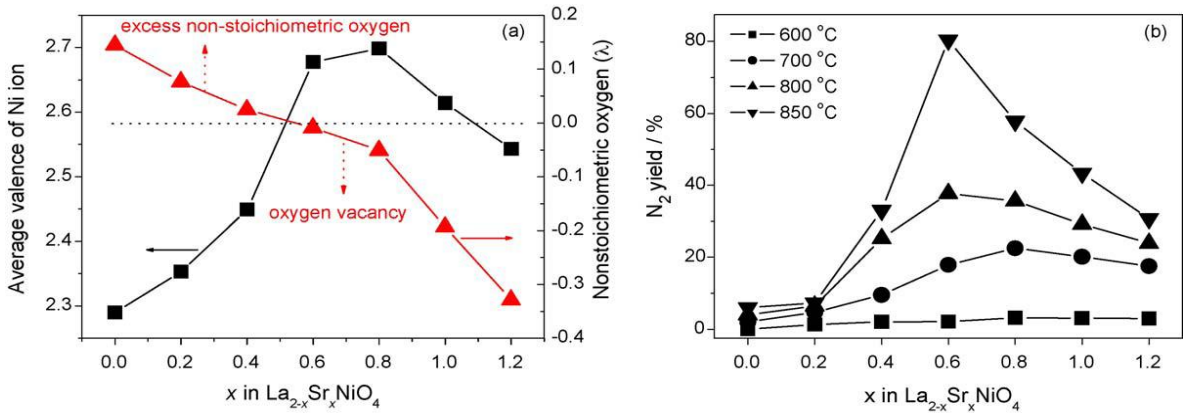


Figure I.17: (**a**) Influence de la teneur en Sr dans $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$ sur la valence moyenne des cations Ni et la sous-stœchiométrie en oxygène (**λ**) **;** (**b**) Décomposition de NO en N_2 sur $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$ à différentes températures [107].

Les performances catalytiques de cette série de catalyseurs $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\lambda}$ ont été évaluées pour la décomposition de NO (Figure I.17). Parmi les formulations envisagées, la meilleure activité est observée pour une composition x = 0,6, où le couple redox Ni^{3+}/Ni^{2+}, et les lacunes d'oxygène résultantes sont mises à profit dans les propriétés catalytiques [107].

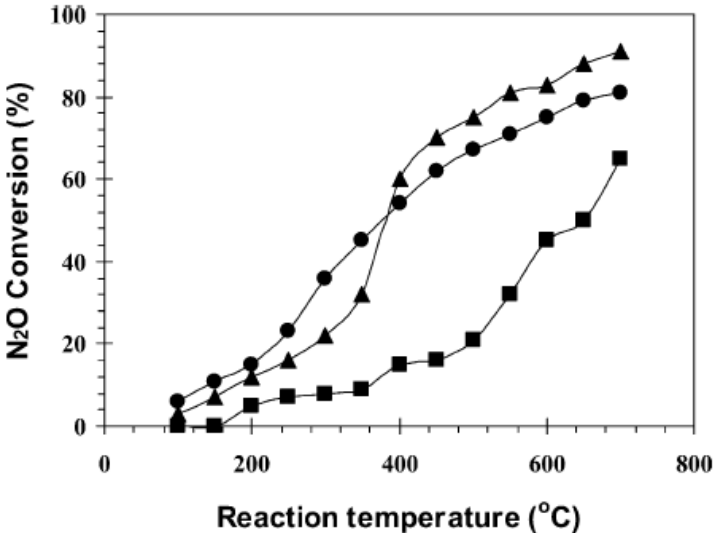


Figure I.18: Courbes de conversion pour la décomposition de N_2O sur $Nd_2CuO_{4-\delta}$ (■), $Nd_{1.6}Ba_{0.4}CuO_{4-\delta}$ (▲), $Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_{4-\delta}$ (●) [108].

Dai et coll. [108] se sont focalisés sur la substitution partielle en site A engendrant des matériaux déficitaires en oxygène et leurs conséquences sur la décomposition de N_2O. La substitution de Nd^{3+} par Ba^{2+} entraînerait la formation de lacunes d'oxygène et/ou l'oxydation de Cu^{2+} en Cu^{3+} alors que la substitution de Nd^{3+} par Ce^{4+} conduirait à un excès en oxygène et/ou la réduction de Cu^{2+} en Cu^{+}. A basse température, la décomposition de N_2O est plutôt favorisée sur $Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_{4-\delta}$. Sur ce catalyseur, les espèces « oxygène » supplémentaires favorisent la formation de $N_2O_2^{2-}$, intermédiaire pour la décomposition de N_2O. Cependant, sur $Nd_{1.6}Ba_{0.4}CuO_{4-\delta}$, bien que l'adsorption de N_2O soit plus favorable sur les lacunes en oxygène, l'absence des espèces « oxygène » rend la décomposition de N_2O difficile à basse température. A température plus élevée, l'oxygène de réseau intervient dans la réaction et conduit à une activité supérieure à $Nd_{1.6}Ba_{0.4}CuO_{4-\delta}$.

En général, l'effet de la substitution en site A sur l'activité catalytique est indirect. Il provoque soit un changement de l'état d'oxydation du cation B ou de la stœchiométrie en oxygène qui seront à l'origine des changements de propriétés catalytiques. Quand il s'agit d'un cation multivalent en site A, le cation peut participer directement à la réaction et provoquer différents comportements catalytiques.

I.4.4. Effet de la substitution en site B

La nature du cation B est considérée comme responsable de l'activité catalytique dans certaines réactions. Cependant, l'effet de la substitution partielle du site B est moins étudié.

Dans le cas de $AB_{1-x}B'_xO_3$, deux couples redox peuvent exister : $B^{n+}/B^{(n-1)+}$et $B'^{n+}/B'^{(n-1)+}$. Il est parfois difficile de différencier quel couple joue le rôle le plus important dans la réaction. Actuellement, l'identification du couple redox est empirique, c'est-à-dire, si l'activité obtenue est supérieure pour une grande quantité de cations B' (ex : x>0,5), il est alors conclu que le couple $B'^{n+}/B'^{(n-1)+}$ est responsable de l'activité catalytique. Evidemment, la situation est simplifiée si le cation B' existe dans un seul état d'oxydation. Par conséquent, $B^{n+}/B^{(n-1)+}$ sera le seul couple redox mis en jeu et le rôle du cation B' permettra d'ajuster l'état d'oxydation du cation B et/ou la sous-stœchiométrie en oxygène. Ishihara et coll. [109] ont étudiés l'effet de la substitution en site B dans $BaMn_{1-x}B'_xO_3$ pour la décomposition de NO. La séquence d'activité croissante suivante peut être établie selon la nature du cation B : Mg > Zr > Fe > Ni > Sn > Ta > Co > Cr > Cu.

En outre, il a été rapporté que la substitution des cations du site B conduit à un changement du niveau de Fermi, ce qui peut être corrélé à la différence de température (ΔT) des pics de réduction mesurée au cours de l'expérience H_2-TPR (Réduction en température programmée par hydrogène) [110]. L'influence du niveau de Fermi d'un élément pour la décomposition de NO et la réduction de NO diffère (Figure I.19): pour la décomposition de NO, un niveau de Fermi plus élevé conduit à une activité plus élevée ; tandis que pour la réduction de NO, un niveau de Fermi plus bas favorise la réaction [110,111].

L'étude concernant l'effet de la substitution en site A et B de la perovskite est basé sur les résultats obtenus à partir des réactions de décomposition de N_2O et NO_x. Evidemment, il y a une relation étroite entre les propriétés physico-chimiques du matériau et son activité catalytique. Malgré les différences entre la réactivité vis-à-vis de N_2O et NO_x, certaines généralités peuvent toujours être extraites. La formation de lacunes en oxygène est une étape pré-requise afin de créer les sites actifs pour l'adsorption et la dissociation de N_2O et NO_x. La substitution en site A par un autre élément, normalement avec un état d'oxydation plus bas, peut conduire à la création de lacunes en oxygène et en conséquence favoriser l'activation des molécules adsorbées. La désorption d'oxygène formé est considérée comme l'étape limitante de la réaction globale. Dans ce processus, la mobilité en oxygène du matériau joue donc un rôle essentiel. La mobilité en oxygène, reliée à la capacité oxydo-réductrice du matériau, peut être optimisée en modifiant l'état d'oxydation du cation B par la substitution en site A et/ou B de la perovskite. Le choix de l'élément de substitution et de sa teneur est important pour développer un catalyseur efficace.

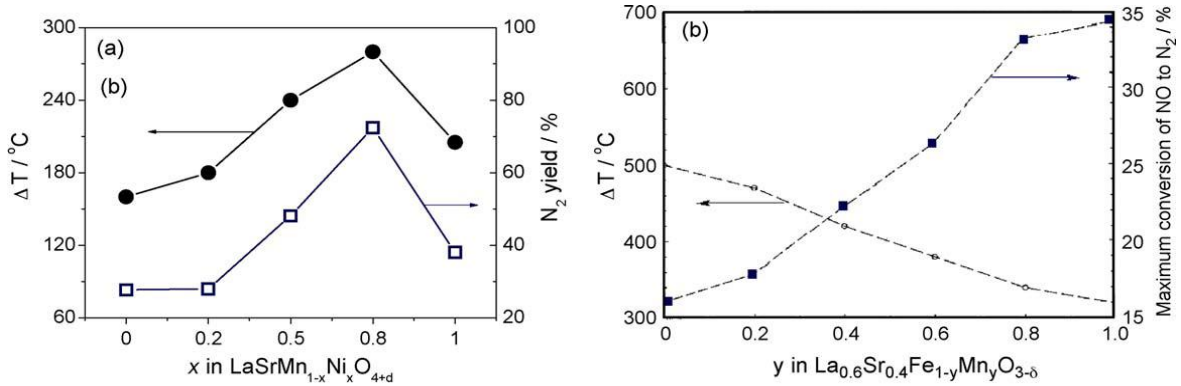


Figure I.19 : Relations entre le niveau de Fermi et l'activité catalytique: (a) la décomposition de NO sur $LaSrMn_{1-x}Ni_xO_{4+\delta}$ [111]; (b) la réduction de NO par C_2H_6 sur $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$ [110].

I.4.5. Catalyseur *« intelligent »* : Mécanisme d'auto-régénération

L'utilisation d'un métal noble peut sans doute améliorer la mobilité en oxygène du matériau. Dans la structure perovskite, le métal noble peut être introduit en site B. En 1997, la capacité de stockage d'oxygène a été rapportée par Guilhaume et coll. [112] sur la perovskite $LaMn_{0,976}Rh_{0,024}O_3$. Il a été rapporté que, dans les conditions de régime trois–voies, l'incorporation de rhodium sous la forme Rh^{3+} dans la structure perovskite évite l'agglomération ou la volatilisation des particules de métal noble grâce à la forte interaction métal/support. Cinq ans plus tard, Nishihata et coll. [113] ont étudié le comportement dit *« intelligent »* d'un catalyseur à base de palladium inséré également dans la structure perovskite ($LaFe_{0,95}Pd_{0,05}O_3$). Selon leurs travaux [96,114,115,116], le palladium peut migrer de façon réversible à l'intérieur et à l'extérieur de la structure perovskite lorsque le catalyseur est exposé à des cycles successifs oxydo-réducteurs (Figure I.20). Ce comportement dynamique tend à éviter les phénomènes de frittage des particules de palladium métallique observés notamment sur Pd/Al_2O_3, et, par conséquent, prolonger la durée de vie du catalyseur.

Dacquin et coll. ont proposé une autre stratégie pour optimiser la teneur en métal noble dans les premières couches atomiques de la perovskite. Au lieu d'insérer directement le métal noble dans la structure perovskite, ils ont déposé le métal noble à la surface de la perovskite par simple imprégnation et activé les précurseurs obtenus par différents processus thermiques pour que le métal noble puisse se redisperser dans le réseau cristallin de la perovskite. Cette proposition a été validée dans un premier temps sur $Pd/LaCoO_3$ pour la décomposition de N_2O [117,118] et puis sur $Pt/LaFeO_3$ pour la réduction simultanée de NO_x et N_2O [119,120]. La stratégie proposée permet de conserver les avantages du catalyseur

« *intelligent* ». Elle favorise l'enrichissement en métal noble à la surface plutôt qu'une dispersion homogène sur l'ensemble du volume du grain rendant inaccessible aux gaz une fraction importante des métaux nobles. En effet, selon les travaux de Guilhaume et coll. et Nishihata et coll., une partie des particules de métal noble est piégée dans la structure perovskite lorsque le métal noble est inséré directement en site B.

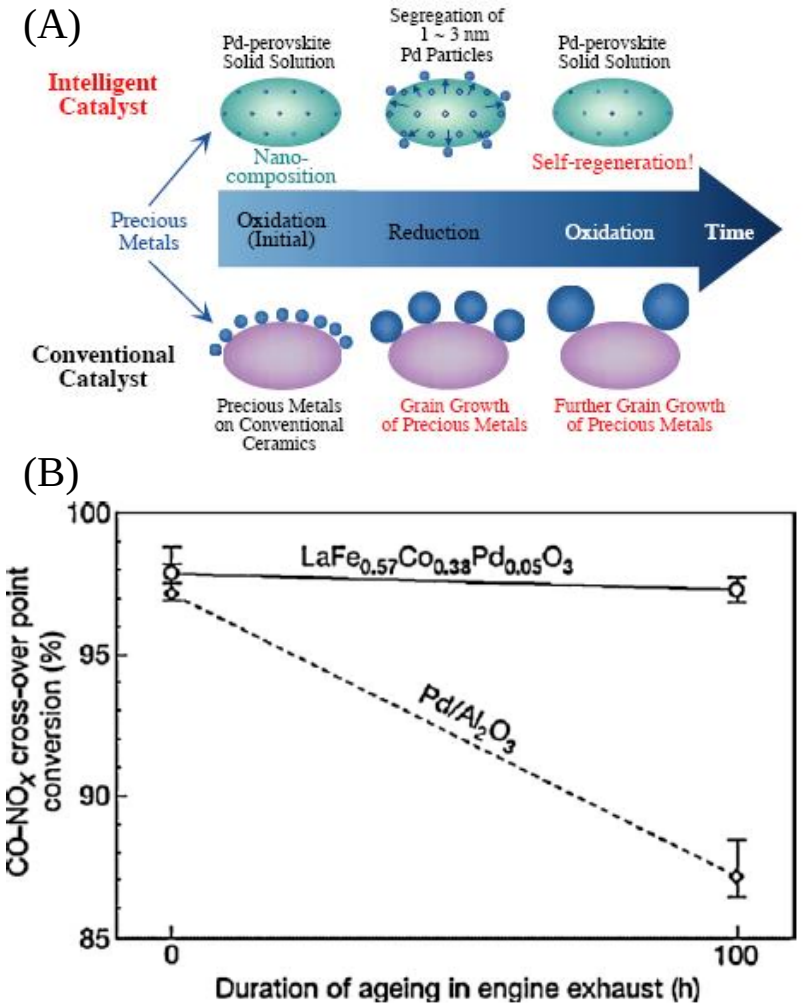


Figure I.20 : (A) l'auto-régénération du catalyseur intelligent et la détérioration du catalyseur conventionnel lors de cycles successifs oxydo-réducteurs ; **(B)** la désactivation des catalyseurs ($LaFe_{0.57}Co_{0.38}Pd_{0.05}O_3$ et Pd/Al_2O_3) en fonction du temps de vieillissement dans les gaz d'échappement provenant de sources mobiles.

L'interaction métal/support a été largement étudiée lors de cycles successifs oxydo-réducteurs. Mais cette étude est principalement réalisée sous atmosphère sèche. En présence de vapeur d'eau supplémentaire, comme dans le cas par exemple des gaz issus des ateliers d'acide nitrique, une sévère reconstruction de structure et de surface pourrait avoir lieu. De différents comportements nécessitent donc une étude approfondie.

Références

[1] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, ChemTech 29 (1999) 48.

[2] J.T. Houghton et al., Climate change 2001, the scientific basis. Contribution of the Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC, Cambridge, 2011.

[3] http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/effet-de-serre/protoxyde-d-azote-n2o (Source CITEPA 2012).

[4] http://ec.europa.eu/clima/policies/eccp/index_en.htm

[5] http://www2.ademe.fr/

[6] S. Kodama, K. Miura, A. Shimizu, K. Tagawa, K. Tanaka, WO9925641 A1, 1999, to Asashi Chemical.

[7] G. Buerger, T. Fetzer, WO9710042 A1, 1997, to BASF.

[8] K. Anseth, T.A. Koch, WO9315824 A1, 1993, to Dupont.

[9] A.S. Kharitonov, G.I. Panov, G.A. Sheveleva, WO9527691 A1, 1995, to Boreskov Institure of Catalysis.

[10] R.A. Reimer, C.S. Slaten, WO9520541 A1, 1995, to Dupont.

[11] N. Mandl et al., Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2010 and inventory report 2012, 2012, available on http://www.eea.europa.eu/

[12] C. Hamon, K. Malefant, B. Neveu, WO9934901 A1, 1999, to IRMA and Grande Paroisse.

[13] F. Marscheider-Weidemann et al., Methodology for the free allocation of emission allowances in the EU ETS post 2012, Sector report for the chemical industry, 2009, available on http://ec.europa.eu/

[14] S.I. Clarke, W.J. Mazzafro, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, M. Howe-Grant (Ed.), fourth ed., vol. 17, Wiley, New York, 1997, pp. 84–94.

[15] Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizers Industry, Booklet no. 2 of 8: Production of Nitric Acid, 2000, available on http://www.efma.org/publications

[16] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 44 (2003) 117.

[17] Dutch Notes on BAT for the Production of Nitric Acid, Ministry of Housing, Spatial Planning, and the Environment, The Hague, The Netherlands, 1999.

[18] K. Schmidt-Szalowski, K. Krawczyk, J. Petryk, Appl. Catal. A 175 (1998) 147.

[19] J. Petryk, E. Kolakowska, Appl. Catal. B 24 (2000) 121.

[20] F. Janssen, R. Meier, Catal. Today 16 (1993) 157.

[21] DE 334975 (1915), to BASF.

[22] DE 337568 (1916), to BASF.

[23] M.M. Karavayev, D.V. Zharov, N.V. Dobrovolskaya, T.I. Nazarova, O.I. Kulish, NIITEchim, Moscow, 1975, p. 40.

[24] V.A. Sadykov, L.A. Isupova, I.A. Zolotarskii, L.N. Bobrova, A.S. Noskov, V.N. Parmon, E.A. Brushtein, T.V. Telyatnikova, V.I. Chernyshev, V.V. Kunin, Appl. Catal. A 204 (2000) 59.

[25] M.M. Karavayev, A.P. Zasorin, N.F. Kleshchev, Catalytic oxidation of ammonia, Khimia, Moscow, 1983.

[26] K. Schmidt-Szalowski, K. Krawczyk, J. Petryk, Pol. J. Appl. Chem. XLIII (1999) 29.

[27] K. Krawczyk, J. Petryk, K. Schmidt-Szalowski, in: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange (Eds.), Preparation of Catalysts VI, Study of Surface Science and Catalysis, vol. 91, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 683.

[28] J. Petryk, E. Kolakowska, K. Krawczyk, Z. Kowalczyk,in: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J. Martens, P.Grange, G. Poncelet (Eds.), Preparation of Catalysts VII, Study of Surface Science and Catalysis, vol. 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 341.

[29] E. Wagner, T. Fetzer, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 4, VCH, Weinheim, 1997, pp. 1748–1761.

[30] E. Fareid, G. Kongshaug, L. Hjornevik, Ø. Nirisen, EP 0359286, 1993, to Norsk Hydro.

[31] T. Hallan, O. Nirisen, K. Schöffel, D. Waller, in: Proceedings of the International Conference on Industrial Atmospheric Pollution, NOx–N_2O Emission Control: Panel of Available Techniques, Session 4, ADEME Editions, Paris, 2001.

[32] G. Kuhn, in: Proceedings of the Krupp Uhde Technologies Users' Group Meeting 2000, Vienna, 14–16 March 2000.

[33] Ø. Nirisen, K. Schöffel, D. Waller, D. Ø vreb Ø, WO 0202230 A1, 2002, to Norsk Hydro.

[34] W. Buckhardt, G. Winterstein, F. Seifert, M. Voigt, WO 0013789, 2000, to HIFTK/PKV.

[35] M. Voigt, W. Buckhardt, EP 1147813, 2001, to HIFTK/PKV.

[36] T. Koch, US 5478549, 1995, to DuPont.

[37] A. Vernooy, Dupont, WO 0051715, 2000, to DuPont.

[38] B. Neveu, C. Hamon, WO 9964139, 1999 to Grande-Paroisse.

[39] M. Schwefer, R. Maurer, T. Turek, WO 0151415, 2001, to Krupp Uhde.

[40] M. Galle, D.W. Agar, W. Watzenberger, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 1587.

[41] M. Schwefer, R. Maurer, M. Groves, in: Proceedings of the International Conference and Exhibition on Nitrogen 2000, Vienna, 12–14 March 2000, pp. 60–81.

[42] S.P.S. Andrew, in: C. Keleti (Ed.), Fertilizer Science and Technology Series: Nitric Acid and Fertilizer Nitrates, vol. 4, Marcel Dekker, New York, 1985, pp. 31–40.

[43] A.W. Smit, M.M.C. Gent, R.W. van den Brink, Market Potential for Reduction of N_2O Emission at Nitric Acid Plants, Document 63578-700302, Jacobs Engineering Nederland, 2001.

[44] R.W. van den Brink, M.J.F.M. Verhaak, J.W.N. van Lijssel, M.M.M. Gent, Catalytic Destruction of N_2O in Nitric Acid Industry (Executive Summary), Report ECN-C-00-003, Energieonderzoek Centrum Nederland, 2000.

[45] C. Pophal, T. Yogo, K. Yamada, K. Segawa, Appl. Catal. B 16 (1998) 177.

[46] G. Centi, F. Vanazza, Catal. Today 53 (1999) 683.

[47] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, X. Xu, J.A. Moulijn, Catal. Today 76 (2002) 55.

[48] M. Mauvezin, G. Delahay, F. Kißich, B. Coq, S. Kieger, Catal. Lett. 62 (1999) 41.

[49] S. Kieger, L. Navascues, P. Gry, in: Proceedings of the International Conference on Industrial Atmospheric Pollution, NOx–N2O Emission Control: Panel of Available Techniques, Session 4, ADEME Editions, Paris, 2001.

[50] B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, J.B. Butet, S. Kieger, Appl. Catal. B 27 (2000) 193.

[51] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.

[52] G. Centi, S. Perathoner, F. Vanazza, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, Adv. Environ. Res. 4 (2000) 325.

[53] J. Pérez-Ramirez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Catal. Today 60 (2000) 93.

[54] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, Chem. Commun. (2001) 693.

[55] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 35 (2002) 227.

[56] W.C. Trogler, Coordination Chemistry Reviews 187 (1999) 303.

[57] in R.J. Meyer and E. Pietsch (Editors), Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol., 4, Verlag Chemie, Berlin, 1936, pp. 558-597.

[58] W.M. Kalback, C.M. Sliepcevich, Ind. Eng. Chem. Fundam. 17 (1978) 165.

[59] L. Riekert, D. Menzel, M. Staib, in Proceedings of 3rd International Congress on Catalysis, 1965, pp. 387-395.

[60] C.N. Hinshelwood, CR. Prichard, J. Chem. Sot. 127 (1925) 327.

[61] C.G. Takoudis, L.D. Schmidt, J. Catal. 80 (1983) 274.

[62] G.I. Golodets, Stud. Surf. Sci. Cat. 15 (1983) 200.

[63] E.R.S. Winter, J. Catal. 19 (1970) 32.

[64] Y. Li, J.N. Armor, Appl. Catal. B 1 (1992) L3 1.

[65] X. Zhang, A.B. Walters, M.A. Vannice, Appl. Catal. B 4 (1994) 237.

[66] G.G.d. Soete, Rev. Inst. Franc. Petr. 48 (1993) 413.

[67] E.R.S. Winter, J. Catal. 15 (1969) 144.

[68] T. Yamashita, M.A. Vannice, J. Catal. 161 (1996) 254.

[69] E.R.S. Winter, J. Catal. 34 (1974) 431.

[70] F.S. Stone, J. Solid State Chem. 12 (1975) 271.

[71] A. Cimino, R. Bosco, V. Indovina, M. Schiavello, J. Catal. 5 (1966) 271.

[72] A. Cimino, V. Indovina, J. Catal. 17 (1970) 54.

[73] A. Cimino, V. Indovina, F. Pepe, F.S. Stone, Gazz. Chim. Ital. 103 (1973) 935.

[74] Y. Saito, Y. Yoneda, S. Makishima, Actes du 2ième Congrès International sur la Catalyse, Technip, Paris, 1961, pp. 1937-1953.

[75] G. Centi, G. Cerrato, S. D'Angelo, U. Finardi , E. Giamello, C. Morterra, S. Perathoner, Catal. Today 27 (1996) 265.

[76] G. Centi, L. Dall'Olio, S. Perathoner, Appl. Catal. A 194-195 (2000) 79.

[77] F. Pinna, M. Scarpa, G. Strukul, E. Guglielminotti, F. Boccuzzi, M Manzoli, J. Catal. 192 (2000) 158.

[78] P. Granger, P. Esteves, S. Kieger, L. Navascues, G. Leclercq, Appl. Catal. B 62 (2006) 236.

[79] P. Esteves, Y. Wu, C. Dujardin, M.K. Dongare, P. Granger, Catal. Today 176 (2011) 453.

[80] S. Muller, J.P. Dacquin, Y. Wu, C. Dujardin, P. Granger, P. Burg, Catal. Today 176 (2011) 433.

[81] J. Wang, H. Yasuda, K. Inumaru, M. Misono, Bull. Chem. Sot. Jpn. 68 (1995) 1226.

[82] C.S. Swamy, J. Cristopher, Cat. Rev.-Sci. Eng. 34 (1992) 409.

[83] N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J.J. Carberry, Catal. Lett. 35 (1995) 373.

[84] M. A. Pena, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.

[85] Y. Li, J.N. Armor, Appl. Catal. B 1 (1992) L21.

[86] V.I. Sobolev, G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.N. Romannikov, A.M. Volodin, K.G. Ione, J. Catal. 139 (1993) 435.

[87] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, J. Catal. 208 (2002) 211.

[88] G. Mul, J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Catal. Lett. 77 (2001) 7.

[89] M.H. Groothaert, K. Lievens, H. Leeman, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, J. Catal. 220 (2003) 500.

[90] G.D. Pirngruber, J.A.Z. Pieterse, J. Catal. 237 (2006) 237.

[91] H. Xia, K. Sun, Z. Liu, Z. Feng, P. Ying, C. Li, J. Catal. 270 (2010) 103.

[92] S. Kannan, C.S. Swamy, Appl. Catal. B 3 (1994) 109.

[93] J.N. Armor, T.A. Braimer, T.S. Farris, Y. Li, F.P. Petrocelli, E.L. Weist, S. Kannan, C.S. Swamy, Appl. Catal. B 7 (1996) 397.

[94] C.S. Swamy, S. Kannan, Y. Li, J.N. Armor, T.A. Braymer, Patent 5.407.652 (1995).

[95] Goldschmidt, V. M. Skr. Nor. Viedenk.-Akad., Kl. I: Mater.-Naturvidensk. Kl. 1926, No. 8.

[96] H. Tanakaa, M. Misono, Current Opinion in Solid State and Materials Science 5 (2001) 381.

[97] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, Appl. Catal. B 26 (1986) 265.

[98] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, J. Mater. Sci. 22 (1987) 1882.

[99] M.S.G. Baithoun, F.R Sale, J. Mat. Sci. 17 (1982) 2757.

[100] M. Engelmann-Pirez, P. Granger, G. Leclercq, Catal. Today 107 (2005) 315.

[101] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A 209 (2001) 345.

[102] M. Sadakane, T. Asanuma, J. Kubo, W. Ueda, Chem. Mater. 17 (2005) 3546.

[103] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Appl. Catal. B 91 (2009) 596.

[104] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, Catal. Today 112 (2006) 99.

[105] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal. 234 (2005) 364.

[106] Z. Zhao, X.G. Yang, Y. Wu, Appl. Catal. B 8 (1996) 281.

[107] J.J. Zhu, X.G. Yang, X.L. Xu, K.M. Wei, Sci. China Ser. B 50 (2007) 41.

[108] H. Dai, H. He, P. Li, L. Gao, C.T. Au, Catal. Today 90 (2004) 231.

[109] H. Iwakuni, Y. Shinmyou, H. Yano, H. Matsumoto, T. Ishihara, Appl. Catal. B 74 (2007) 299.

[110] K.K. Hansen, E.M. Skou, H. Christensen, T. Turek, J. Catal. 199 (2001) 132.

[111] J.J. Zhu, D.H. Xiao, J. Li, X.G. Yang, Catal. Lett. 129 (2009) 240.

[112] N. Guilhaume, M. Primet, J. Catal. 165 (1997) 197.

[113] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, Nature 418 (2002) 164.

[114] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura, K. Dohmae, Topics in catalysis 16/17 (2001) 63.

[115] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Sakamoto, S. Matsunaga, K. Yokota, T. Kobayashi, Appl. Catal. A 296 (2005) 114.

[116] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T.Kobayashi, Appl. Catal. B 57 (2005) 267.

[117] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, J. Catal. 253 (2008) 37.

[118] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, Catal. Today 137 (2008) 390.

[119] J.P. Dacquin, M. Cabié, C.R. Henry, C. Lancelot, C. Dujardin, S.R. Raouf, P. Granger, J. Catal. 270 (2010) 299.

[120] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, C. Cordier-Robert, P. Granger, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 1911.

CHAPITRE II : Partie expérimentale

Sommaire

II.1. Préparation des catalyseurs 51

II.1.1. Synthèse des catalyseurs à base de perovskite par la méthode *sol-gel* 51

II.1.2. Dépôt de la phase perovskite sur des supports $Ce_xZr_{1-x}O_2$ par la méthode d'*auto-combustion* 51

II.2. Dispositif pour l'étude de la réaction catalytique et protocoles expérimentaux 52

II.3. Caractérisations physico-chimiques 55

II.3.1. Physisorption d'azote 55

II.3.2. Diffraction de rayons X 56

II.3.3. Spectroscopie Raman 56

II.3.4. Réduction en température programmée (H_2-TPR) 57

II.3.5. Désorption d'oxygène en température programmée (O_2-TPD) 58

II.3.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 58

II.3.7. Spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (Tof-SIMS) 61

II.3.8. Spectroscopie Mössbauer 61

II.1. Préparation des catalyseurs

II.1.1. Synthèse des catalyseurs à base de perovskite par la méthode *sol-gel*

Les catalyseurs massiques à base de perovskite ont été synthétisés à partir d'une méthode dite *sol-gel* en utilisant l'acide citrique (AC) comme agent complexant [1,2,3]. Les sels précurseurs de nitrates de lanthane, de fer et de cobalt sont préalablement dissous dans un volume d'eau minimum. L'acide citrique est ensuite introduit à la solution en respectant le rapport AC/(La^{3+}+M) = 1 (M = Co et/ou Fe). Après homogénéisation du mélange, le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif sous vide dans un bain maintenu à la température de 60°C et une vitesse de rotation de 30 tours/min. Le gel obtenu après évaporation du solvant est séché à l'étuve pendant 24 heures à 80°C. Après séchage, les nitrates présents dans le solide sont décomposés dans un four à moufle à 200°C. Après broyage, le solide est ensuite calciné sous air au cours d'une montée de température de 2°C/min jusqu'à 900°C suivie d'un palier de 8 heures.

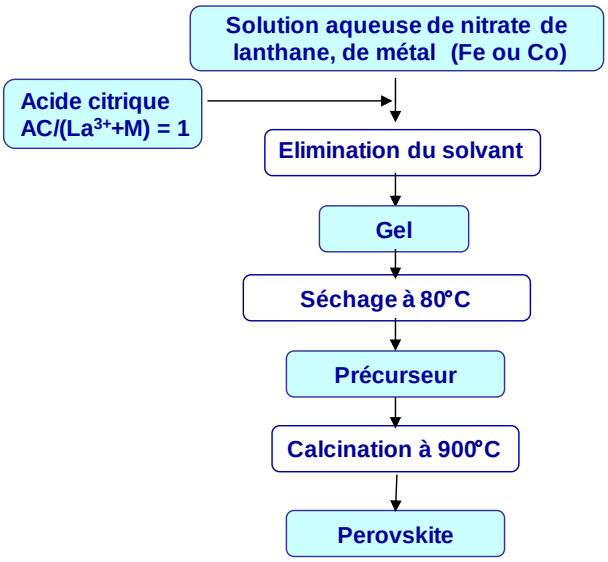


Figure II.1 : Protocole de synthèse des catalyseurs massiques à base de perovskite par méthode *sol-gel*.

II.1.2. Dépôt de la phase perovskite sur des supports $Ce_xZr_{1-x}O_2$ par la méthode d'*auto-combustion*

Le dépôt de la phase perovskite (par exemple $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) sur des supports $Ce_xZr_{1-x}O_2$ a été réalisé à partir d'une méthode *auto-combustion* [4]. Les précurseurs nitrates de lanthane, de fer et de cobalt sont d'abord dissous dans un volume de 20 mL d'eau distillée.

Ensuite, la glycine est ajoutée comme agent complexant avec un ratio NO_3^-/glycine = 1. Après vieillissement sous agitation, la solution glycine-nitrate est mélangée avec une quantité souhaitée du support $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$). La suspension est ensuite mise à l'évaporateur rotatif sous vide dans un bain à 40°C et une vitesse de 50 tours/min. Après élimination du solvant, la poudre obtenue est mise dans un four à moufle à 280°C pour initier l'auto-combustion de glycine. Le solide obtenu est ensuite calciné sous air à 900°C pendant 8 heures (2°C/min).

II.2. Dispositif pour l'étude de la réaction catalytique et protocoles expérimentaux

La décomposition de N_2O en présence de NO, O_2 et H_2O est réalisée avec le dispositif expérimental illustré sur la Figure II.2. La réaction est étudiée dans un réacteur à lit fixe en quartz, sur des masses d'échantillon constantes de 0,7 g et une gamme de débit total de 15 L/h correspondant à des vitesses volumiques horaires (VVH) comprises entre 10000 et 15000 h^{-1}. Le mélange réactionnel est typiquement composé de 0,1 vol% N_2O, 0,5-5 vol.% NO, 6 vol.% O_2 et 15 vol.% H_2O représentatif de la composition du gaz en aval des toiles Pt-Rh dans le brûleur d'ammoniac. Un thermocouple, accolé à la paroi du four, est relié à un régulateur de puissance permettant une montée linéaire en température ou de travailler en isotherme. Un thermocouple de lecture placé dans un puits thermométrique permet de lire la température actuelle de réaction. Les débits de gaz sont ensuite régulés par des débitmètres massiques électroniques (BROOKS). L'eau est introduite et contrôlée par une pompe HPLC de type Gilson.

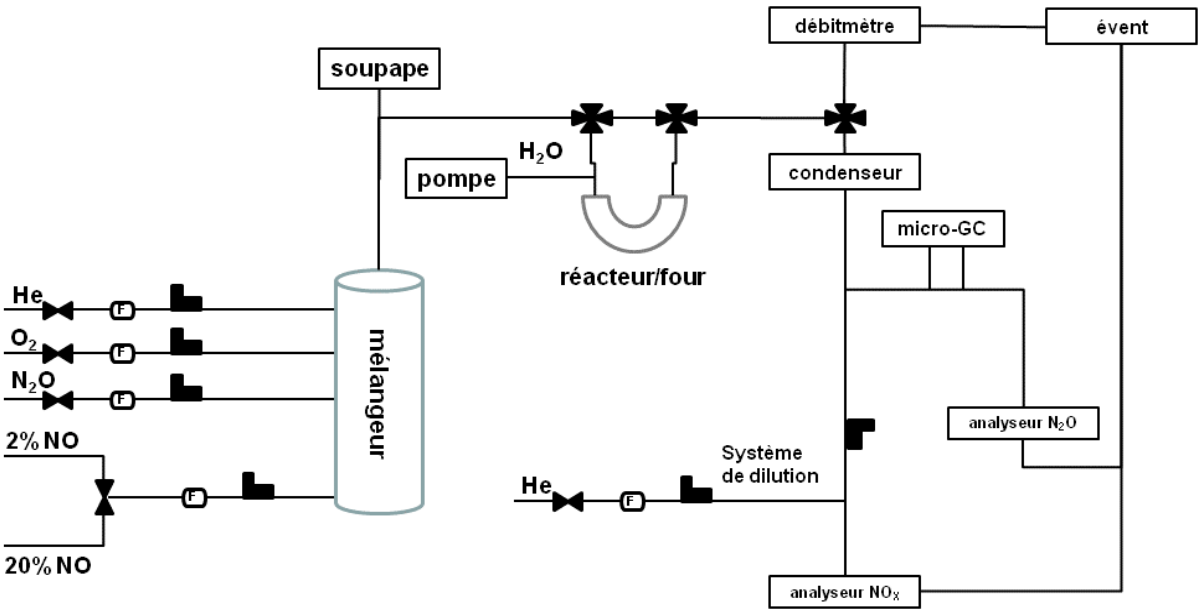


Figure II.2: Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction de décomposition catalytique de N_2O en présence de NO, O_2 et H_2O.

Les réactions en température programmée sont étudiées à partir de la température ambiante jusqu'à 900°C. La vitesse de montée de température est de 2°C/min. Après vieillissement sous mélange réactionnel à 900°C pendant une nuit, le catalyseur vieilli est refroidi à la température ambiante. Ensuite, une deuxième montée en température est effectuée afin d'examiner l'impact du vieillissement sur l'activité du catalyseur en conversion de N_2O.

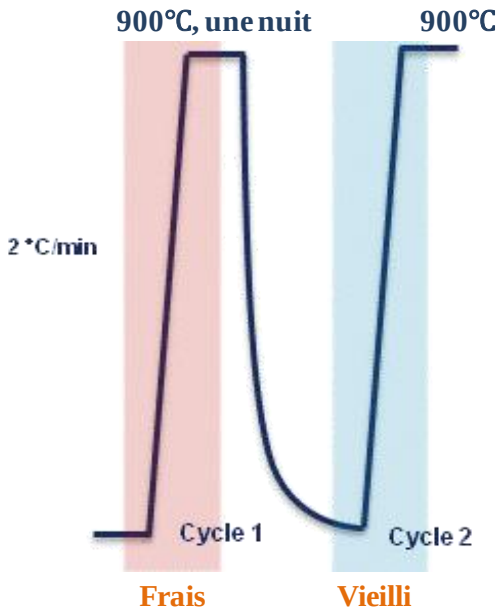


Figure II.3: Protocoles de tests catalytiques.

Les flux gazeux en sortie de réacteur sont analysés avec un micro-chromatographe Varian de type Micro GC4900 équipé de deux détecteurs à conductibilité thermique (TCD). Les différents constituants sont préalablement séparés sur deux colonnes. Une première colonne composée d'un tamis moléculaire 5Å permet de séparer, N_2, O_2, NO. Une deuxième colonne avec une phase stationnaire en poraplot Q sépare N_2O et H_2O. Les autres composés, non retenus, sont élués en début de l'analyse sous la forme d'un pic composite. En parallèle, deux analyseurs en aval du µ-GC permettent de mesurer les variations de concentration en N_2O et NO_X lors de la réaction. L'analyseur infrarouge Emerson XStream permet de mesurer la concentration en N_2O en présence d'autre constituants. L'analyseur NO_x (Thermo Scientific Model 42i-HL) est basé sur le principe de chimiluminescence. Il permet de mesurer la concentration en NO_x et NO.

$$(1)\ NO + NO_2 \xrightarrow{Mo} NO \xrightarrow{O_3} NO_2^* \xrightarrow{h\nu} NO_2 \qquad \boxed{NO_x}$$

$$(2)\ NO + NO_2 \xrightarrow{O_3} NO_2^* + NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO_2 + NO_2 \qquad \boxed{NO}$$

Le flux gazeux va circuler dans deux circuits. Dans le circuit (1), le gaz composé de NO et NO_2 est d'abord complètement réduit en monoxyde d'azote par une cartouche de molybdène puis réoxydé en dioxyde d'azote sous l'action de l'ozone. NO_2 formé dans un état excité retrouve son état fondamental en émettant un photon $h\nu$ qui permet de quantifier la concentration totale en NO_x. Dans le circuit (2), seul NO est oxydé en NO_2^* par ozone. De cette façon, on peut quantifier la concentration en NO. La concentration en NO_2 est donc obtenue après soustraction $NO_2 = NO_x - NO$. Dans ce dispositif, un système de dilution est mis en œuvre afin d'ajuster la concentration en NO_x dans la limite de détection de l'analyseur NO_x. De cette façon, nous pouvons travailler dans des conditions plus réalistes en présence de 5 vol.% NO au lieu de 0,5 vol.%.

Grâce à cette chaîne d'analyse, la conversion globale de N_2O (X_{N2O}) peut être calculée selon l'équation ci-dessous :

$$X_{N_2O(\%)} = \frac{[N_2O]_i - [N_2O]_t}{[N_2O]_i} \times 100$$

avec $[N_2O]_i$: concentration en N_2O en entrée de réacteur (ppm);

$[N_2O]_t$: concentration en N_2O en sortie de réacteur (ppm).

II.3. Caractérisations physico-chimiques

II.3.1. Physisorption d'azote

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 la surface externe des grains. Pour les catalyseurs massiques à base de perovskite, les aires spécifiques des solides sont déterminées à l'aide d'un appareil FlowSorb III (Micromeritics). La technique utilisée est la méthode BET monopoint [5]. La mesure est effectuée dans l'intervalle de pression relative 0.05-0.35 pour assurer une monocouche de molécules du gaz physisorbé à la surface. Dans ces conditions, les aires spécifiques peuvent être calculées à partir la quantité du gaz physisorbé (N_2) à -196°C selon l'équation BET :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{MC}C} + \frac{C-1}{V_{MC}C}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

- V, le volume du gaz adsorbé à la pression relative P/P_0.
- C, la constante B.E.T. qui s'exprime sous la forme: $C = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$ avec E_1, la chaleur d'adsorption sur la surface nue du solide et E_L, la chaleur d'adsorption sur une surface recouverte par l'adsorbat.
- V_{MC}, est le volume d'adsorbat correspondant à l'obtention de la monocouche exprimé par unité de masse de catalyseur.

De cette équation le volume adsorbé V_{MC} en monocouche peut être estimé, puis la surface spécifique S_{BET} peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$S_{BET} = 4.37 \times 10^6 V_{MC}$$

Les propriétés texturales des catalyseurs supportés sur $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ont été étudiées à l'aide d'un appareil TriStar II (Micromeritics). La technique utilisée est la physisorption multipoint d'azote à -196°C. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est construit à plusieurs pressions à partir de $P/P_0 = 0$ jusqu'à $P/P_0 = 1$ pour la branche d'adsorption ou inversement pour la branche de désorption. Les deux branches coïncident rarement en raison des phénomènes d'hystérésis caractéristiques de la taille et de la forme des pores du solide. La répartition de la taille des pores est déduite en utilisant la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda) [6]. L'isotherme de désorption est composée de plusieurs étapes. Lors de la

première étape, les plus gros pores sont vidangés de leur condensat puis de proche en proche à partir d'un algorithme de résolution on peut calculer le volume des pores en indiquant les pressions relatives et les volumes adsorbés correspondants et en déduire la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores.

II.3.2. Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier les différentes phases cristallines dans un échantillon. Les analyses *ex-situ* ont été réalisées sur un diffractromètre D8 Advance (Bruker AXS) équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}$=0,154 nm). Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de mesure de 0,02°, de 10 à 100° en échelle 2θ. Les positions et les intensités des raies observées sur les diffractogrammes sont comparées à celles données par des fiches de référence ICDD (International Centre for Diffraction Data). L'extraction des paramètres de maille et de la taille des cristallites est obtenue avec le logiciel Fullprof Suite [7,8] en appliquant la méthode de Rietveld. La fonction Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt est choisie pour les profils de raies. Le diffractrogramme de LaB_6 est utilisé comme standard pour obtenir la résolution de l'appareil. Le paramètre de taille isotrope avec un caractère gaussien est affiné pour prendre en compte la contribution d'échantillons sur l'élargissement des raies de Bragg.

Concernant les analyses *in-situ*, les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un appareil D8 Advance (Bruker AXS) grâce à l'utilisation de la chambre d'analyse XRK 900 permettant d'étudier les modifications structurales d'un échantillon au cours d'une élévation de température sous différentes atmosphères contrôlées. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de mesure de 0,015°, de 10 à 90° en échelle 2θ au cours des traitements thermiques. Les procédures de traitement et les profils de température seront précisés dans le Chapitre VI.

II.3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés par effet Raman suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Par

rapport à la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman permet également de caractériser les solides amorphes.

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre de type Labram (Jobin Yvon) en utilisant un laser double fréquence Nd:YAG correspondant à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. La puissance du laser mesurée est 0.2 mW. Un objectif de microscope (x100, Olympus) est utilisé pour focaliser le faisceau d'excitation et collecter les photons diffusés à travers un trou confocal (100 µm). Ceux-ci sont ensuite analysés par un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. La raie du silicium à 520 cm^{-1} est utilisée comme référence pour la calibration de l'appareil. Pour les catalyseurs massiques à base de perovskite, un filtre optique de densité neutre est utilisé afin de minimiser la puissance du faisceau d'excitation et d'éviter ultérieurement la destruction de l'échantillon. En effet, l'augmentation de la puissance du laser de 0.2 à 0.8 mW induit une modification significative des spectres Raman avec l'émergence de processus de fluorescence.

II.3.4. Réduction en température programmée (H_2-TPR)

La réduction en température programmée permet d'étudier la réductibilité du matériau en enregistrant la consommation d'hydrogène lors d'une montée en température. Ces analyses ont été effectuées sur un appareil Micromeritics Autochem II de série 2920. Le profil de consommation d'hydrogène dépend de nombreux paramètres : la vitesse de montée en température, la concentration de H_2, le débit total du gaz, la masse de l'échantillon, etc.

Les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions. Les échantillons (50 mg) sont d'abord dégazés sous argon à 400°C pendant deux heures (10°C.min^{-1}, Débit = 3L.h^{-1}) afin d'éliminer toute trace d'eau, puis refroidis à température ambiante. La consommation d'hydrogène est ensuite évaluée au cours d'une montée en température de 20°C à 1100°C sous un mélange constitué de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon. La vitesse de montée en température est de 5°C/min et le débit total de 3L.h^{-1}. La variation de concentration en hydrogène est suivie à l'aide d'un catharomètre. Une référence correspondant à la concentration maximum d'hydrogène est obtenue lorsque la chambre d'analyse est isolée. La quantité d'hydrogène consommé est ensuite obtenue après intégration de la surface d'hydrogène durant l'analyse.

II.3.5. Désorption d'oxygène en température programmée (O_2-TPD)

La désorption d'oxygène en température programmée permet d'étudier la mobilité de l'oxygène de réseau matériau. Les analyses ont été effectuées sur l'appareil Micromeritics Autochem II de série 2920. Tout d'abord, les échantillons (50 mg) sont traités sous oxygène pur à 300°C pendant deux heures (6°C/min). Après refroidissement à température ambiante, la désorption d'oxygène est suivie au cours d'une montée de température jusqu'à 1000°C sous hélium. La vitesse de montée en température est de 10°C/min. La variation de concentration d'oxygène désorbé est suivie à l'aide d'un catharomètre à conductivité thermique. La quantité totale d'oxygène désorbé est obtenue après calibration et intégration du signal.

Une deuxième série d'analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions sauf qu'on remplace l'hélium par 5% d'oxygène dilué dans l'hélium lors de la désorption. De cette façon, on peut étudier l'influence de la présence d'oxygène supplémentaire sur la mobilité d'oxygène du matériau. Ces conditions opératoires sont plus représentatives des conditions réactionnelles où le catalyseur fonctionne systématiquement en présence d'un excès d'oxygène (6 vol.% O_2).

II.3.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface. Elle permet d'accéder à la composition chimique et à la concentration relative des différents éléments de l'échantillon dans les premières couches superficielles (de 50 à 100Å), mais aussi à l'environnement chimique des éléments analysés en particulier leur état d'oxydation. Les atomes en surface sont irradiés par un flux de photons dans le domaine des rayons X. Ils ont une certaine probabilité d'absorber l'énergie d'un photon et d'extraire un électron de cœur ensuite accéléré. Les électrons émis sont collectés en fonction de leur énergie cinétique mesurée. La mesure de l'énergie cinétique permet de déterminer l'énergie de liaison de l'élément considéré. Dans cette étude, l'énergie du niveau 1s du carbone à 285 eV sert de référence pour calibrer les énergies de liaison des différents éléments.

Le rapport atomique, N_A/N_B, entre les différents atomes A et B est déduit de l'équation :

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

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

(a) Spectre XPS général

Le spectre général présente des pics de différentes natures:

- Les photopics de cœur (orbitales proches des noyaux) par exemple le carbone 1s et l'oxygène 1s;
- Les pics Auger par exemple la transition Auger KLL du carbone.

Grâce au calcul des énergies de liaison, les spectres XPS montrent la présence des photoélectrons caractéristiques des atomes constitutifs de la surface. La Figure II.5 représente un spectre XPS global caractéristique du catalyseur $LaCoO_3$ calciné à 900°C. Les photopics peuvent se présenter sous la forme de singulets (O 1s) ou de doublets (La $3d_{3/2-5/2}$), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage spin-orbite $\vec{L}$ - $\vec{S}$. Certains de ces photopics sont accompagnés de pics satellites aux basses énergies cinétiques par rapport au photopic principal. En outre, les électrons ayant perdu de l'énergie cinétique par des chocs inélastiques durant la traversée du solide, provoquent l'apparition d'un fond spectral continu sur lequel reposent les pics de photoémission. Enfin, il existe des structures qui ont pour origine la désexcitation « Auger » et dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie des photons X incidents.

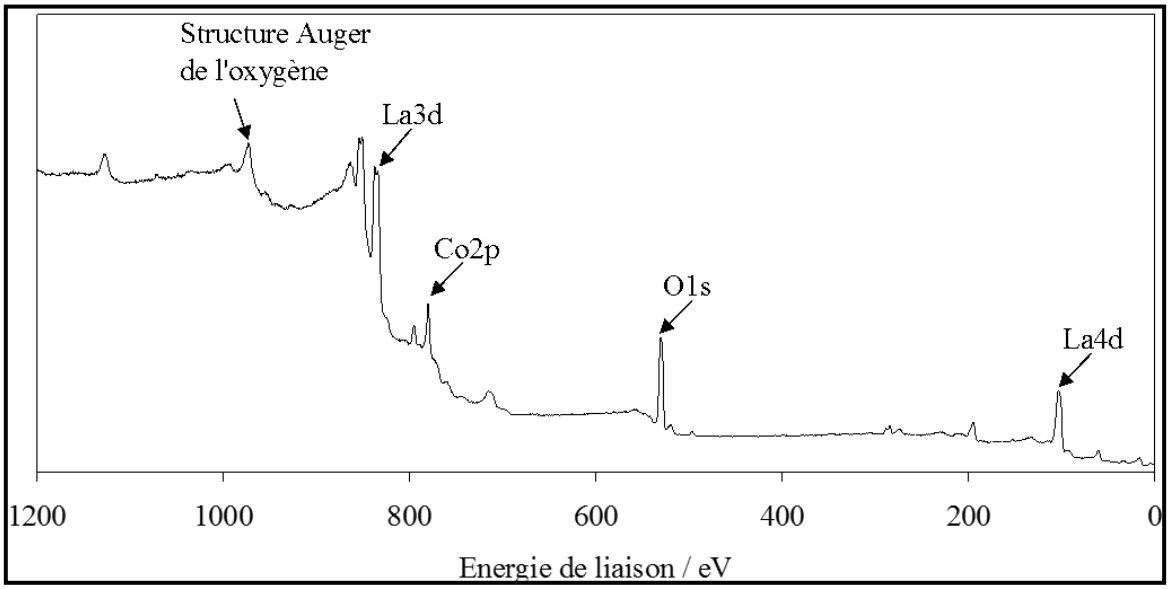


Figure II.4: Spectre XPS global du catalyseur $LaCoO_3$ calciné à 900°C.

(b) Instrumentation

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectromètre AXIS Ultra DLD Kratos, équipé d'une source standard d'aluminium (150 W). L'analyseur a été utilisé en mode énergie passante (40 eV) et la lentille en mode électromagnétique. La pression de la chambre d'analyse est proche de 10^{-8} mbar et cette chambre est couplée à une chambre de préparation (10^{-6} mbar). Cette particularité technique permet de transférer les échantillons vers la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant. Une décomposition spectrale des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme CasaXPS et en prenant en compte des composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes. Enfin, des données quantitatives ont pu être calculées en opérant au préalable une soustraction de ligne de base non linéaire de type Shirley [9] et en corrigeant les pics respectifs par les facteurs de sensibilité de Wagner. Une attention particulière a été portée sur la quantification de la composition de surface des catalyseurs contenant du fer et du cobalt, car les intensités des photopics Co 2p et Fe 2p sont perturbés par les contributions Auger respectives du fer et du cobalt. La Figure II.5 illustre un exemple de décomposition spectrale du photopic Fe 2p du catalyseur $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ calciné à 900°C. La contribution Auger du cobalt est préalablement enregistrée sur $LaCoO_3$ dans le même domaine d'énergie de liaison et sert de référence pour la déconvolution de pic. Après soustraction de cette contribution, l'intégration du photopic Fe 2p permet de quantifier avec meilleure précision la concentration superficielle relative du fer.

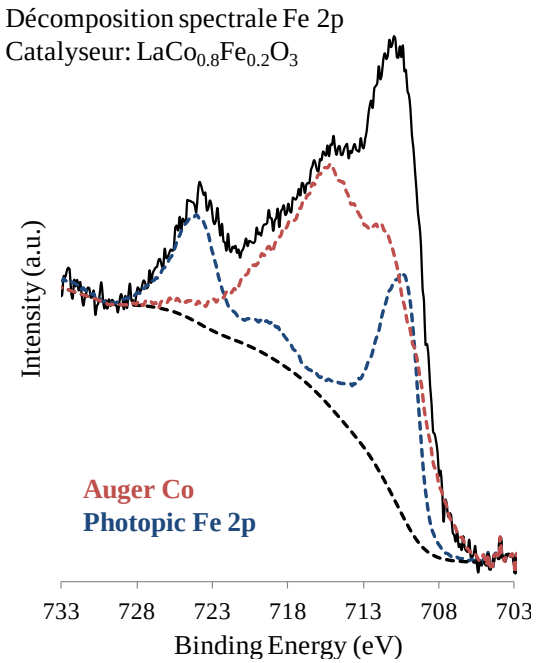


Figure II.5: Décomposition spectrale du photopic Fe 2p du catalyseur $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ calciné à 900°C.

II.3.7. Spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (Tof-SIMS)

La spectroscopie de masse des ions secondaires est une technique d'analyse physico-chimique permettant d'analyser l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires). La nature des ions secondaires émis est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. Ces ions secondaires fournissent des informations uniques sur la coordination d'un élément avec son environnement local. De plus, les ions secondaires ne peuvent provenir que de l'extrême surface (10 Å) ce qui fait du SIMS une des techniques les plus sensibles à la surface. Le phénomène SIMS est suffisamment général pour pouvoir analyser tout type de surface, les seules contraintes concernent les échantillons non compatibles avec l'ultravide. Les applications du SIMS sont donc nombreuses: analyse élémentaire et moléculaire, profil en profondeur, imagerie ionique, identification chimique, etc.

L'analyse Tof-SIMS a été réalisée à l'aide d'un appareil Tof-SIMS V (ION-TOF GmbH Germany). La source d'ions primaires Bi^{3+} (25 kV, 0.25 pA) est utilisée pour bombarder la surface de l'échantillon afin de créer les ions secondaires. Trois spectres sont enregistrés sur un échantillon dans une zone de 500 µm x 500 µm pendant 100 secondes. Ces conditions expérimentales permettent d'être en mode SIMS statique car la densité d'ions primaires ne dépasse pas 10^{12} ions/cm^2. Les effets de charge, en raison d'un faisceau d'ions primaires, sont compensés par des pulses d'électrons à basse énergie (20 eV). Dans cette étude, la gamme de mesure de m/z est jusqu'à 5000.

II.3.8. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une méthode de résonance nucléaire non destructive permettant d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinance au sein de phases solides. Cette technique principalement connue pour l'étude des matériaux à base de fer, peut être utilisée pour une quarantaine d'isotopes. Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'adsorption et la réémission de photons par le noyau d'un atome. Cette technique ne s'applique qu'à la matière condensée, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz. Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à

l'isotope du composé étudié (ex : ^{57}Co pour ^{57}Fe). L'instrumentation requiert une source radioactive émettant un rayonnement γ et une chaîne de détection. La source est fixée directement sur la tige d'un vibreur (accélération constante) ce qui permet d'établir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines par effet doppler. L'échantillon est placé entre la source et le système de détection dans le cas de la spectrométrie Mössbauer en transmission qui reste plus conventionnelle et plus facile à mettre en œuvre.

Dans cette étude, les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'une source $^{57}Co(Rh)$ à température ambiante. Le mode d'accélération constante et la géométrie de transmission ont été utilisés lors de l'acquisition. Les décompositions spectrales ont été effectuées avec des pics de forme lorentzienne et les paramètres hyperfins ont été calibrés avec le fer métallique comme référence.

Références

[1] M.S.G. Baithoun, F.R Sale, J. Mat. Sci., 17 (1982) 2757.

[2] T. Choso, K. Kabata, J. Solid State Chem., 129 (1997) 60.

[3] M. Engelmann-Pirez, P. Granger, G. Leclercq, Catalysis Today, 107/108 (2005) 315.

[4] M. Bonne, D. Sellam, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, L. Olivi, A. Cognigni, P. Marécot, S. Royer, D. Duprez, Chem. Commun., 47 (2011) 1509.

[5] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

[6] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 373.

[7] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192, (1993) 55.

[8] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter 26 (2001) 12-19.

[9] D.A. Shirley, Phys. Rev. B, 5 (1972) 4709.

CHAPITRE III : Incorporation de fer dans la perovskite $LaCoO_3$: Conséquences sur la stabilité thermique et les performances catalytiques en décomposition de N_2O

Sommaire

Introduction 67
En résumé : Les faits marquants de cette étude 69

Influence of iron incorporation to $LaCoO_3$ on the surface properties: Consequence on the catalytic performances in the high temperature N_2O decomposition 72
1. Introduction 73
2. Experimental 74
    2.1. Catalyst preparation and characterization 74
    2.2. Catalytic activity measurements 75
3. Results 76
    3.1. Catalytic performances in the decomposition of N_2O 76
        3.1.1. In the presence of 0.5 vol.% NO 76
        3.1.2. In the presence of 5 vol.% NO 81
    3.2. Bulk and surface characterization of freshly-prepared $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ 85
        3.2.1. X-Ray Diffraction measurements 85
        3.2.2. Raman spectroscopic measurements 86
        3.2.3. H_2-temperature programmed reduction 89
        3.2.4. Tof-SIMS analysis 90
        3.2.5. X-ray photoelectron spectroscopy analysis 92
        3.2.6. Mössbauer spectroscopy 95
    3.3. Bulk and surface characterization of aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ 96
4. Discussion 101
    4.1. Tentative correlations between bulk and surface properties with intrinsic catalytic properties 101
    4.2. Influence of NO in the extent of deactivation and related impact on the catalytic properties for N_2O decomposition at 900°C 104
5. Conclusion 105

Introduction

Les travaux précédents réalisés dans notre laboratoire [1] ont montré l'intérêt des perovskites de formule type ABO_3 pour la décomposition catalytique de N_2O à moyenne et haute température. En dépit de faibles surfaces spécifiques, la réactivité de ces solides est généralement très élevée, en particulier pour $LaCoO_3$.

Parmi les propriétés développées par ces solides, la mobilité des espèces *oxygène* de réseaux semble être un paramètre déterminant expliquant correctement les variations d'activité observées [2]. Celle-ci peut être corrélée à des facteurs structuraux, la désorption d'oxygène dépendant de la distance interatomique O-O. La formation consécutive de lacunes anioniques permettrait l'adsorption et la décomposition de N_2O. Les résultats rapportés antérieurement montrent également que cette mobilité dépend de la méthode de préparation déployée pour la synthèse de ces matériaux : un mauvais contrôle de la taille des cristallites ne permet pas d'obtenir des performances optimales. En fait, le choix de la méthode de préparation sera étroitement lié au domaine de température de l'étude. Clairement, la méthode de broyage actif conduit à l'obtention de matériaux présentant des surfaces actives très supérieures à celles couramment obtenues à partir de méthodes classiques par co-précipitation. Leur application semble donc appropriée aux basses et moyennes températures. En revanche, la texture de ces matériaux n'est pas stable à haute température avec une agglomération importante entraînant une perte significative de surface active [3]. Il est également avéré que l'introduction d'impuretés au cours de la préparation par broyage actif a un impact beaucoup plus important que celui associé à la perte de surface active. En effet, la présence de fer peut induire un gain d'activité en conversion de N_2O significatif [1].

D'autres formulations catalytiques ont été également proposées pour la décomposition de N_2O dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac à haute température. Néanmoins, il faut remarquer que la plupart des études ont été réalisées à l'échelle du laboratoire avec de faibles teneurs en vapeur d'eau et NO_x. Ces conditions opératoires ne reflètent pas la réalité et, par conséquent, apportent peu d'information sur la stabilité thermique du matériau dans les conditions de fonctionnement du procédé. En effet, les reconstructions massiques et de surface susceptibles qui ont lieu à haute température sont vraisemblablement favorisées par la présence d'une quantité importante de vapeur d'eau (~15 vol.%) et de NO_x (~5 vol.%). A haute température, l'agglomération du solide peut altérer sa mobilité ionique. Par ailleurs, la ségrégation des oxydes métalliques avec un enrichissement de surface d'un élément inactif

peut également être à l'origine d'une perte d'activité. Evidemment, la stabilité thermique est un paramètre clé pour le choix du catalyseur afin d'assurer une durée de vie suffisante. Toutefois ce n'est pas l'unique paramètre à considérer dans la configuration sélectionnée consistant à insérer le catalyseur dans le réacteur d'oxydation de l'ammoniac. En effet, celui-ci doit être suffisamment sélectif pour éliminer complètement N_2O sans convertir NO pour maintenir inchangé le rendement en acide nitrique.

Dans le cadre de cette étude, la décomposition de N_2O a été étudiée dans un mélange réaliste proche de la composition réelle des effluents provenant d'un réacteur d'oxydation de l'ammoniac. Différentes compositions catalytiques ont été étudiées à partir de la formulation de référence $LaCoO_3$ où une fraction du cobalt a ensuite été substituée par le fer susceptible d'induire un gain d'activité. Merino et coll. [4] ont également montré que $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ synthétisé par voie citrate présente une activité supérieure en combustion d'éthanol. Ce fait expérimental ne souligne pas seulement une amélioration de sa stabilité thermique après introduction du fer, mais également la création de nouveaux sites catalytiques après vieillissement. A partir de cette observation, nous avons tout d'abord étudié les perovskites stœchiométriques $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. Une attention particulière a été portée sur l'influence de l'incorporation du fer sur les propriétés structurales et de surface de $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. L'impact de la concentration en NO en termes de stabilité thermique et d'activité catalytique a été discuté et corrélé aux propriétés surfaciques et massiques des solides étudiés.

Références

[1] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Appl. Catal. B 91 (2009) 596.

[2] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.

[3] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A 209 (2001) 345.

[4] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Ruiz, L.E. Cadus, J. Catal. 240 (2006) 245.

En résumé: Les faits marquants de cette étude

Cette étude s'est focalisée sur la décomposition de N_2O à moyenne et haute température (500-900°C) sur des matériaux de structure type perovskite stœchiométriques. Les catalyseurs $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ synthétisés à partir d'une méthode classique *« sol-gel »* forment principalement des solutions solides avec une distribution homogène des cations Co^{3+} et Fe^{3+} en site B de la perovskite. Les diffractrogrammes enregistrés sur $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ montrent une évolution régulière des paramètres structuraux en fonction de la composition en fer (x) caractérisant initialement la phase rhomboédrique obtenue pour x=0 ($LaCoO_3$) jusqu'à l'obtention d'une phase orthorhombique pour x=1 ($LaFeO_3$). L'incorporation du fer dans la matrice $LaCoO_3$ conduit à l'expansion du volume de maille correspondant à un affaiblissement de la liaison Co-O. L'étude DRX produit également des informations essentielles pour interpréter les spectres Raman enregistrés sur $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. La corrélation du paramètre de maille calculé à partir de la méthode de Rietveld avec les glissements observés sur les raies Raman permet d'interpréter ces informations spectrales et de les attribuer à l'élongation de la liaison Co-O.

Les propriétés électroniques des catalyseurs ont été étudiées par spectroscopie XPS et Mössbauer combinées à des études de réduction en température-programmée sous hydrogène (H_2-TPR). Les résultats obtenus soulignent un état d'oxydation de +3 pour la plupart des espèces cobalt et fer. L'introduction de fer accroît de façon significative la réductibilité du solide. A forte teneur, le fer est stabilisé à un degré d'oxydation inhabituel Fe(IV) en particulier dans la structure $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$.

Deux séries d'expériences en décomposition de N_2O ont été réalisées respectivement en présence de 0,5 vol.% et 5 vol.% NO. La réaction a été étudiée en température-programmée (TPR) de la température ambiante jusqu'à 900°C. Le catalyseur a été maintenu pendant une nuit à cette température puis refroidi. A l'issue du refroidissement, une seconde TPR a été menée afin de discuter de l'impact du vieillissement thermique sur les performances catalytiques. Globalement, les catalyseurs présentent une excellente stabilité thermique. Dans les conditions de l'étude, les propriétés structurales du solide sont préservées. Par ailleurs, tous les catalyseurs sont sélectifs, aucune conversion détectable de NO_x n'étant observée au-delà de 800°C. Par conséquent, ces résultats encourageants peuvent ouvrir des perspectives de développement pour l'application considérée.

La mobilité d'oxygène et la conductivité anionique sont supposées être les facteurs clés pour déterminer les performances catalytiques de ces solides. Globalement, l'activité catalytique dépend de la teneur en cobalt dans le catalyseur confirmé par une plus basse température de demi-conversion (T_{50}) par rapport à celle mesurée sur $LaFeO_3$ considérée comme inactif aux moyennes températures. Toutefois, les calculs des constantes de vitesse, des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation caractérisent la présence d'un effet de synergie sur l'activité en conversion de N_2O dû à l'incorporation de fer. Cet effet semble parfaitement relié à la réductibilité des solides. Toutefois, dans ce domaine de température, l'accumulation de nitrates à la surface peut inhiber la réaction.

A basse température (T = 525°C), le catalyseur $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ se distingue par sa vitesse intrinsèque exprimée par mole du cobalt supérieure à toute autre composition. Différents comportements catalytiques ont été également observés sur le même catalyseur montrant une énergie d'activation inférieure et un facteur pré-exponentiel plus faible associé à une densité de sites plus faible. En effet, une distance appropriée entre deux sites de cobalt pour faciliter la recombinaison de l'oxygène et sa désorption pourrait également justifier l'obtention de valeurs pour le facteur pré-exponentiel plus faibles. La présence des espèces Fe(IV) peut quelque part être responsable de son comportement remarquable.

Le passage de 0,5 vol.% à 5 vol.% NO accentue fortement l'effet inhibiteur dû aux espèces nitrites/nitrates adsorbées. Cet effet est plutôt remarquable sur les catalyseurs enrichis en fer. Au contraire, une augmentation légère de la vitesse en décomposition de N_2O est observée au dessus de la température de *light-off* pour les catalyseurs enrichis en cobalt. Toutefois, un vieillissement à 900°C conduit inexorablement à une désactivation. A partir des paramètres cinétiques déterminés à basse température sur les échantillons vieillis, il est possible d'estimer les constantes de vitesse intrinsèques et de prédire le comportement du catalyseur à 900°C. En fait, selon le domaine de température, on observe des différences de comportements importantes montrant qu'à haute température le catalyseur $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ est plus actif que $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$.

Toutes ces observations soulignent un profil d'activité catalytique en fonction de la composition en fer de type volcano. L'incorporation du fer dans la matrice de $LaCoO_3$ peut améliorer la mobilité d'oxygène du réseau. Cependant, une forte augmentation de lacunes anioniques peut déstabiliser la structure et produire à haute température des reconstructions de surface s'accompagnant d'une ségrégation de Co_3O_4. La stabilisation des espèces nitrates/nitrites sur Co_3O_4 est un facteur défavorable à basse température mais n'intervient plus de façon significative à haute température. Ainsi pour des applications basses

températures, les performances de $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ semble les plus intéressantes. En revanche, à haute température $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ est intrinsèquement plus actif. Notons néanmoins une forte désactivation sur tous les catalyseurs après vieillissement.

Influence of iron incorporation to $LaCoO_3$ on the surface properties: Consequence on the catalytic performances in the high temperature N_2O decomposition

Y. Wu[a], C. Cordier[b], E. Berrier[a], N. Nuns[a], C. Dujardin[a], P. Granger[a]

[a] Université Lille Nord de France, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, CNRS UMR 8181, Cité Scientifique, Bâtiment C3, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

[b] Université Lille Nord de France, Unité Matériaux Et Transformations, CNRS UMR 8207, Cité Scientifique, Bâtiment C6, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

---

Abstract:

This study is dedicated to the development of thermally stable $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ perovskite based catalysts for the decomposition of N_2O at medium and high temperature, in representative compositions of exhaust gas from nitric acid plants. In these specific conditions, N_2O coexists with a large amount of NO_x coming from ammonia oxidation burner. Up to now lab-scale investigations were usually restricted to low amount of NO_x and water while both can originate drastic changes in the catalytic performances related to activation/deactivation processes. This study shows that the catalytic performances in the decomposition of N_2O depend on the residual NO_x concentration. In this context the incorporation of iron was found to improve the catalytic performance in realistic conditions. The impact of NO concentration in terms of activity and stability has been discussed and correlated to extensive bulk and surface characterization. Peculiar properties were found on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ exhibiting higher intrinsic activities at 525°C and being more resistant to deactivation. On the other hand, predicted rate constants highlight the fact that $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ would be more active for high temperature application (T = 900°C).

Keywords: N_2O decomposition, $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$, nitric acid plants, XPS, Tof-SIMS

---

1. Introduction

Catalytic abatement of N_2O emissions coming from stationary sources represents an outstanding issue because N_2O exhibits a much higher global warming potential than CO_2 and a longer lifetime. Previous investigations were essentially focused on exhaust gas from adipic acid plants containing high concentration of N_2O (30-50 vol.%) as side product [1,2]. In this specific application, lab-scale optimization was achieved at medium temperature in the absence of significant amount of water in the exhaust gas [3]. Regarding nitric acid plants, N_2O is produced in substantially lower amount on aged Pt-Rh gauzes in the ammonia burner which implies the development of intrinsically more active catalysts. Previous investigations revealed the feasibility of catalytic abatement processes running at high temperature instead of end-of-pipe technologies for which the use of a reducing agent is usually a pre-requisite step [4]. However, the installation of catalytic abatement processes to decompose N_2O in the ammonia burner with residual temperature up to 900°C is a challenging task since the low thermal stability of catalysts might represent a serious obstacle for further practical developments [2,3]. Hence, the lifetime and the selectivity of the catalyst must be improved especially to avoid simultaneous conversion of NO and related loss on nitric acid yields. Bulk or supported mixed metal oxides and metal-loaded zeolites were previously developed for catalytic N_2O decomposition in nitric acid plants, e.g. Co_2AlO_4/CeO_2 by Yara International, CuO/Al_2O_3 by BASF and Fe/ZSM-5 by Uhde [5]. Recently alternative catalytic formulations were evaluated at the lab-scale for N_2O decomposition, such as yttrium stabilized zirconia [6], Fe–Ce mixed oxides [7], ceria-zirconia [8], Fe_2O_3/Al_2O_3 [9] and metal-substituted hexaaluminates [10]. However, one have to mention that most of those studies report catalytic data sometimes far from the real exhaust gas conditions since representative operating conditions should take ~10 vol.% H_2O and significant higher amount of NO into account. Perovskite-based materials (ABO_3) might be attractive for catalytic application due to their low cost of production. Moreover, perovskites can serve as a host structure. Non-stoichiometry and partial substitution of A and B cations within the structure tolerance can bring about different electronic properties [11]. Hence, it is possible to tune the bulk and surface properties of perovskite by incorporation of appropriate promoters according to the selected applications. Our previous investigations showed the potential interest of $LaCoO_3$ in the catalytic decomposition of N_2O from nitric acid plants [12]. It was suggested that oxygen mobility governs the catalytic properties with *in situ* formation of anionic vacancies at high temperature which can be potentially active for further adsorption and decomposition of N_2O

but surface reconstructions activated at high temperature can induce significant alterations of the bulk and surface mobility of oxygen which make further decisive conclusions on the real composition of active sites uncertain.

In the present work, we have investigated the influence of iron incorporation to $LaCoO_3$ on the thermal stability and related catalytic performance in the decomposition of N_2O under realistic mixture. Particular attention was also paid to the impact of NO concentration. In the presence of high amount of NO, close to the real exhaust concentration, drastic changes in the catalytic performances were observed which diverge from those observed at much lower NO concentration. Such apparent controversy has been tentatively explained on the basis of extensive bulk and surface characterization.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation and characterization

Perovskite based catalysts $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) were synthesized according to a conventional sol-gel method involving a citrate route [13] using aqueous solutions of $La(NO_3)_3.6H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ and $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ with a molar citric acid/(La+Co+Fe) ratio of 1. The solid was obtained after evaporation, drying overnight at 90°C and calcination in air at 900°C for 8h. Specific surface area was calculated from nitrogen physisorption measurements at -196°C by using a FlowSorb III apparatus. Temperature-programmed reduction (H_2-TPR) was carried out in a Micromeritics Autochem II 2920 device with 5 vol.% H_2 in Ar and a gradual heating rate of 5°C/min.

Powder X-Ray diffraction (XRD) was performed at room temperature using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer working in Bragg-Brentano geometry and equipped with a LynxEye Super Speed detector. Data were collected with Cu Kα (λ = 0.154 nm) in the 10-100° 2θ range with a 0.02° 2θ step. The Fullprof Suite program [14,15] was used for Rietveld refinement. The Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function was chosen for peak profiles. LaB_6 was used as standard to derive the instrument resolution. An isotropic size parameter of Gaussian character was refined to take the contribution of sample in the broadening of Bragg peaks into account. Micro-Raman spectra were recorded on a Labram HR Jobin Yvon spectrometer using a frequency-doubled Nd:YAG laser corresponding to an excitation wavelength of 532 nm (laser power measured at the sample: 0.2 mW). A 100X microscope objective (Olympus) was used to focus the excitation beam and collect the scattered light. The latter was collected through a confocal hole (100 μm) and analyzed by a high resolution

spectrometer featuring a Peltier-cooled CCD. The silicon line at 520 cm^{-1} was used for calibration before each measurement.

Tof-SIMS analysis was carried out using a Tof-SIMS V instrument (ION-TOF GmbH Germany) equipped with a Bi liquid metal ion gun (LMIG). Pulsed Bi^{3+} primary ions were used for analysis (25 KV, 0.25 pA). Three surface spectra were taken for each sample over an area of 500 µm × 500 µm during 100 seconds. These experimental conditions allowed staying within the static SIMS since primary ion dose did not exceed 10^{12} ions/cm^2. Charging effects, due to the primary ion beam, were compensated using pulsed low energy electrons (20 eV). XPS experiments were performed on an AXIS Ultra DLD Kratos spectrometer equipped with a monochromatized aluminium source for excitation (150W) and charge compensation. The analyzer was operated in a constant pass energy mode (E_{pass} = 40 eV). All binding energies were referenced to the C 1s core level at 285 eV. Peak area was estimated after subtracting the background according to the procedure suggested by Shirley [16]. Special attention was paid to the quantification of surface Co and Fe concentration taking into account the Auger contributions from Fe and Co respectively. *Ex situ* Mössbauer spectra were recorded at room temperature using a ^{57}Co (Rh) source. Constant acceleration mode and transmission geometry were used during acquisition. Data fitting was performed with Lorentzian shape peaks and hyperfine parameters (hyperfine field (HF), isomer shift (IS), quadrupole splitting (QS)) were calculated with metallic iron as reference.

2.2. Catalytic activity measurements

Catalytic decomposition of N_2O was studied in a fixed-bed flow reactor using 0.7 g of catalyst with a total flow rate of 15 $L.h^{-1}$ within a temperature range 100-900°C (heating rate 2°C/min). The reaction mixture was composed of 0.1 vol.% N_2O, 0.5 or 5 vol.% NO, 6 vol.% O_2, 15 vol.% H_2O and balanced by He. After thermal ageing overnight at 900°C under reaction mixture and cooling down to room temperature, a second temperature-programmed reaction experiment was performed in similar conditions in order to evaluate the extent of deactivation. The outlet effluents were quantified with a NO_x analyzer (Thermo 42i-HL) using chemiluminescence detector for NO and NO_2 and a dispersive IR analyzer for N_2O detection (Emerson XStream). A μ-GC Varian 4900 chromatograph was also used to quantify N_2 formation.

3. Results

3.1. Catalytic performances in the decomposition of N_2O

Catalytic performances of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ were evaluated from temperature-programmed experiments. A first series of catalytic measurements was performed according to the procedure described in the experimental section. The simulated mixture was composed of 0.1 vol.% N_2O, 6 vol.% O_2 and 15 vol.% H_2O with low amount of 0.5 vol.% NO. A second series was performed in more realistic conditions with one order of magnitude higher NO concentration in order to check possible rate enhancement in NO conversion as previously demonstrated on $BaMnO_3$ based perovskites [17] and the occurrence of surface modifications which can originate such catalytic changes. Xia et al. [18] also found a beneficial effect of NO in the decomposition of N_2O on Fe/ZSM-5 promoting the release of oxygen at relatively low temperature. At that time, there is no real consensus on the impact of NO on the kinetic of N_2O decomposition.

3.1.1. In the presence of 0.5 vol.% NO

Temperature-programmed experiments in Fig. 1 reveal the occurrence of two major reactions. Below 600°C, a typical volcano-type curve is observable (see Fig. 1.A) characteristic of the oxidation of NO to NO_2 then becoming thermodynamically limited with a raise in temperature. Obviously, the extent of such reaction depends on the catalyst composition showing a rate enhancement in NO_2 production after Fe incorporation to $LaCoO_3$. The oxidation of NO to NO_2 has been previously studied on perovskite based materials [12,19] with similar trends after Ce incorporation to $LaCoO_3$ compared with those observed in this study. The authors suggested that adsorbed oxygen species on the surface might play an important role in the reaction with subsequent stabilization of strongly chemisorbed ad-NO_x species. Hence, it was postulated that Ce incorporation should weaken the thermal stability of nitrates then decomposing at lower temperature.

At T > 450°C, Fig. 1.B shows temperature-programmed experiments for the catalytic decomposition of N_2O on calcined samples. The nitrogen balance established at high temperature (T > 800°C) confirms an exclusive selectivity towards N_2O decomposition on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ with no NO loss. N_2O conversion curves clearly show the poorest catalytic performances of $LaFeO_3$. The following activity sequence can be qualitatively established based on the estimation of the light-off temperature (T_{50}) corresponding to 50% N_2O conversion reported in Table 1 : $LaFeO_3$ < $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ < $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ < $LaCoO_3$ < $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ = $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. This sequence clearly indicates that the activity is related to

the presence of cobalt. However, the incorporation of iron enhances the conversion on $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. Such a trend still remains on aged samples exposed overnight at 900°C under reaction mixture. It is worthwhile to mention that the extent of deactivation cannot be simply explained by a loss of specific surface area (SSA). On calcined samples, SSA remains quasi-unchanged according to the margin of error varying in the range 4.4-5.6 $m^{2.}g^{-1}$. Specific surface area on aged samples slightly decreases to ~ 3 $m^2.g^{-1}$ with negligible variations irrespective of the iron loading.

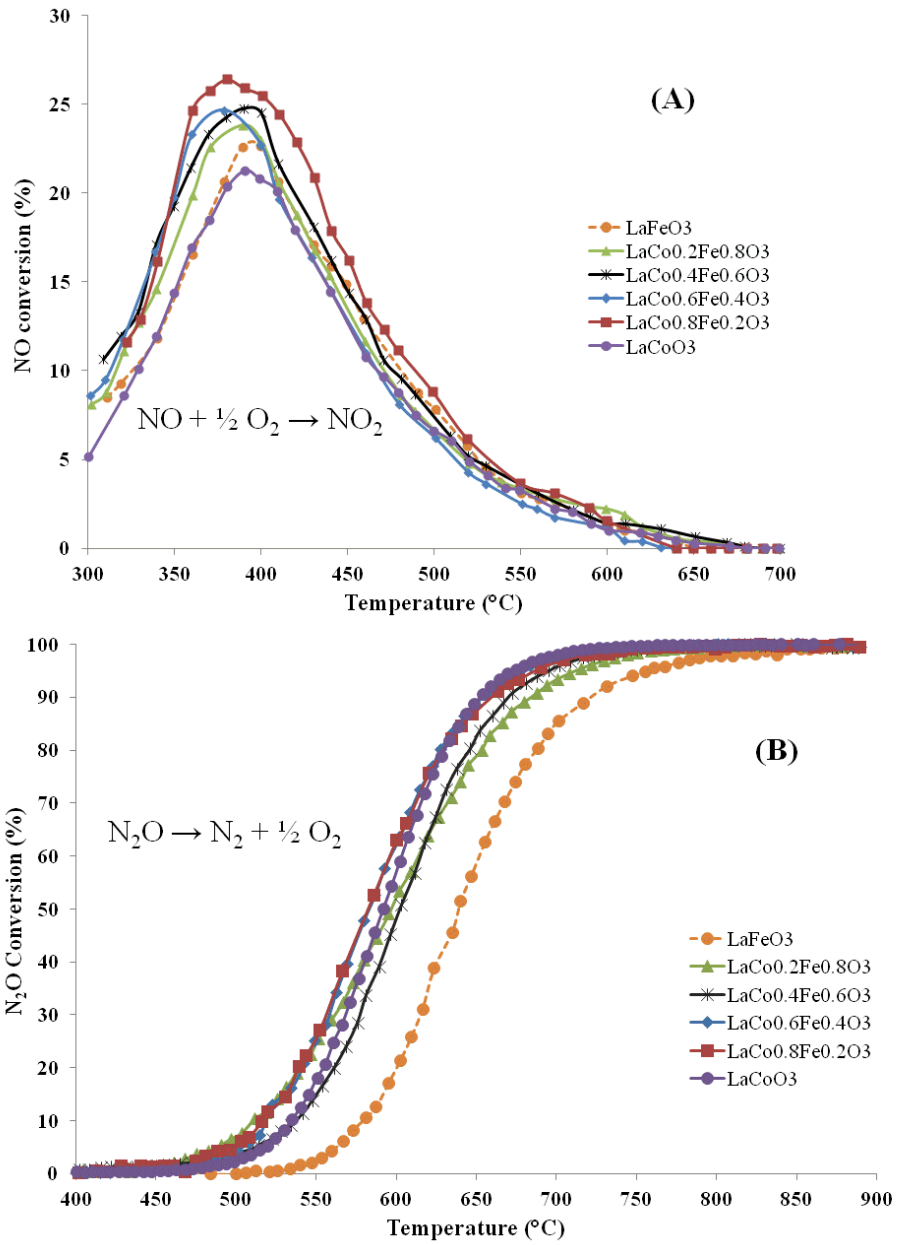


Fig. 1. NO conversion profile to NO_2 (A); N_2O decomposition profile to N_2 at high temperature during temperature-programmed experiments with 0.5 vol.% NO on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts.

Activation energy values reported in Table 1 have been estimated from the slope of the Arrhenius plots ln k vs. 1/T reported in Fig. 2. The rate constant values k have been calculated from Eq. (1) where X_{N_2O} stands for the conversion of N_2O, W the mass of catalyst and Q_0 the total flow rate. Eq. (1) is valid for a plug flow reactor and takes a first order kinetic reaction for N_2O decomposition into account [1]. This latter assumption has been verified in this present study on $LaCoO_3$ from steady state kinetic measurements (results not shown). The calculations of apparent activation energy (E_{app}) on calcined and aged samples take N_2O conversion X_{N_2O} in the range 5-20% into account corresponding to a low temperature range 475-600°C. Preliminary experiments and calculations confirmed the absence of external and internal diffusion limitations in this conversion and temperature range which emphasize the fact that these measurements were performed in chemical regime as earlier checked on the same variety of catalysts [20].

$$k = \frac{W}{Q_0} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{N_2O}}\right) \qquad (1)$$

Further comparisons in Table 1 show numerical solutions for E_{app} values of the same order of magnitude as those earlier reported [1]. The highest value calculated on $LaFeO_3$ can explain its lowest specific activity almost nil demonstrating the involvement of cobalt as active sites in the catalytic decomposition of N_2O. Obviously, the introduction of iron in the perovskite structure drastically decreases the apparent activation especially on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ which correctly explains the unexpected high intrinsic rate. However, a compensating effect is observed related to a sharp drop of the pre-exponential factor probably related to a significant lowering in the density of cobalt active sites for Fe-riched samples. This effect is noticeable on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ which largely contributes to lessen its specific activity. It is worthwhile to note that $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ behave differently towards deactivation depending on the Fe composition x. For Co-riched samples ($x \leq 0.4$), thermal ageing overnight at 900°C leads to a significant decrease of the apparent activation energy while numerical solutions provided for Fe-riched samples slightly vary likely within the margin of error. Regarding the pre-exponential factor, the same trends are noticeable with a compensating effect due to a sharp drop in the estimated values for $x \leq 0.4$. On the other hand, the numerical values remain quasi-unchanged compared to those calculated on calcined samples for $x > 0.4$. The intrinsic rate constants k have been estimated at 525°C and 900°C from the pre-exponential factors and the apparent activation energies calculated on calcined and aged samples (see Table 1). Hence,

predicted values at 900°C, corresponding to a complete N_2O conversion at typical running temperature, provide significant kinetic features related to the impact of deactivation for further tentative correlations with surface analyses. At T = 525°C, deactivation affects indifferently all the catalysts with no clear correlation with the Co content. On the other hand, predicted rate constants at 900°C on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ reveal different behavior depending on the Fe composition. For Co-riched catalysts ($x \leq 0.4$), a sharp decrease of k is remarkable becoming more than ~10 times lower than those recorded on the calcined samples. Interestingly, the values for k corresponding to $x > 0.4$ remains quasi-unchanged highlighting the greatest sensitivity of Co-riched catalysts to deactivation phenomena.

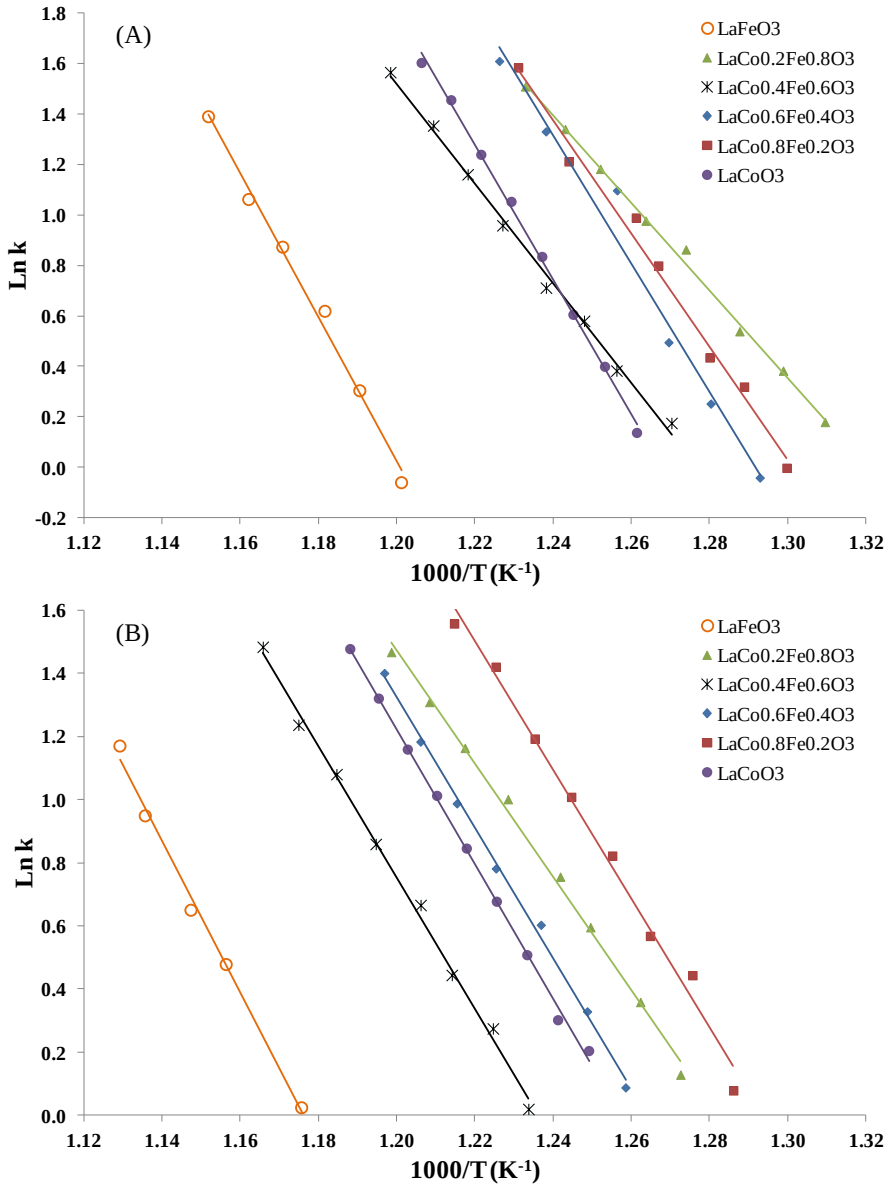


Fig. 2. Arrhenius plots ln k vs. 1/T for the decomposition of N_2O restricted to conversion in the range 5-20% during the temperature-programmed reaction with 0.1 vol.% N_2O, 0.5 vol.% NO, 6 vol.% O_2 and 15 vol.% H_2O on calcined (A) and aged (B) $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts.

Table 1: Catalytic performances in N_2O decomposition in the presence of 0.5 vol.% NO.

	T_{50}[a] (°C)		ΔT_{50} (°C)	Activation Energy (kJ/mol)		Pre-exponential factor		Specific rate[b] ($\times10^{-5}$ $mol.h^{-1}.g^{-1}$)		Intrinsic rate[c] ($\times10^{-2}$ $mol.h^{-1}.mol_{Co}^{-1}$)		Rate constant[d] ($\times10^{2}$ $L.h^{-1}.mol_{Co}^{-1}$)		Rate constant[e] ($\times10^{6}$ $L.h^{-1}.mol_{Co}^{-1}$)	
	calcined	aged		calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged
$LaCoO_3$	592	613	21	222	178	5.2×10^{14}	4.6×10^{11}	6.7	4.8	1.7	1.2	3.8	2.7	16.4	1.4
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	582	603	21	187	169	4.8×10^{12}	2.7×10^{11}	12.4	10.0	3.8	3.1	9.2	7.3	7.3	2.4
$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	582	617	35	211	172	1.8×10^{14}	2.2×10^{11}	13.4	5.3	5.5	2.2	13.2	4.9	28.7	2.0
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	602	632	30	164	173	8.6×10^{10}	1.5×10^{11}	6.7	2.9	4.1	1.8	9.5	4.0	2.6	1.8
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	597	628	31	144	149	8.7×10^{9}	9.6×10^{9}	13.4	7.2	16.3	8.7	39.3	20.3	4.1	2.7
$LaFeO_3$	638	673	35	237	200	7.5×10^{14}	2.0×10^{12}	0.5	-	-	-	-	-	-	-

Table 2: Catalytic performances in N_2O decomposition in the presence of 5 vol.% NO.

	T_{50}[a] (°C)		ΔT_{50} (°C)	Activation Energy (kJ/mol)		Pre-exponential factor		Specific rate[b] ($\times10^{-5}$ $mol.h^{-1}.g^{-1}$)		Intrinsic rate[c] ($\times10^{-2}$ $mol.h^{-1}.mol_{Co}^{-1}$)		Rate constant[d] ($\times10^{2}$ $L.h^{-1}.mol_{Co}^{-1}$)		Rate constant[e] ($\times10^{6}$ $L.h^{-1}.mol_{Co}^{-1}$)	
	calcined	aged		calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged
$LaCoO_3$	580	641	61	209	172	8.3×10^{13}	8.3×10^{10}	7.4	2.6	1.8	0.6	4.2	1.4	10.1	0.5
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	564	648	84	200	162	3.9×10^{13}	2.4×10^{10}	12.9	2.9	4.0	0.9	9.5	2.0	14.7	0.4
$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	588	635	47	201	148	3.4×10^{13}	4.6×10^{9}	10.0	4.2	4.1	1.7	9.6	3.9	14.9	0.5
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	616	650	34	167	155	1.2×10^{11}	7.7×10^{9}	6.5	3.2	4.0	1.9	9.2	4.4	2.7	0.6
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	626	666	40	148	141	6.5×10^{9}	1.3×10^{9}	6.2	3.4	7.6	4.1	17.5	9.3	2.1	0.8
$LaFeO_3$	680	707	27	196	179	8.7×10^{11}	5.3×10^{10}	-	-	-	-	-	-	-	-

[a] T_{50}: Temperature corresponding to 50% conversion of N_2O
[b] Specific rate was measured at 525°C and normalized by mass of catalyst.
[c] Intrinsic rate was measured at 525°C and normalized by mole of cobalt in the catalyst.
[d] Intrinsic reaction rate constant at 525°C
[e] Intrinsic reaction rate constant at 900°C was estimated according to the activation energy and the pre-exponential factor.

3.1.2. In the presence of 5 vol.% NO

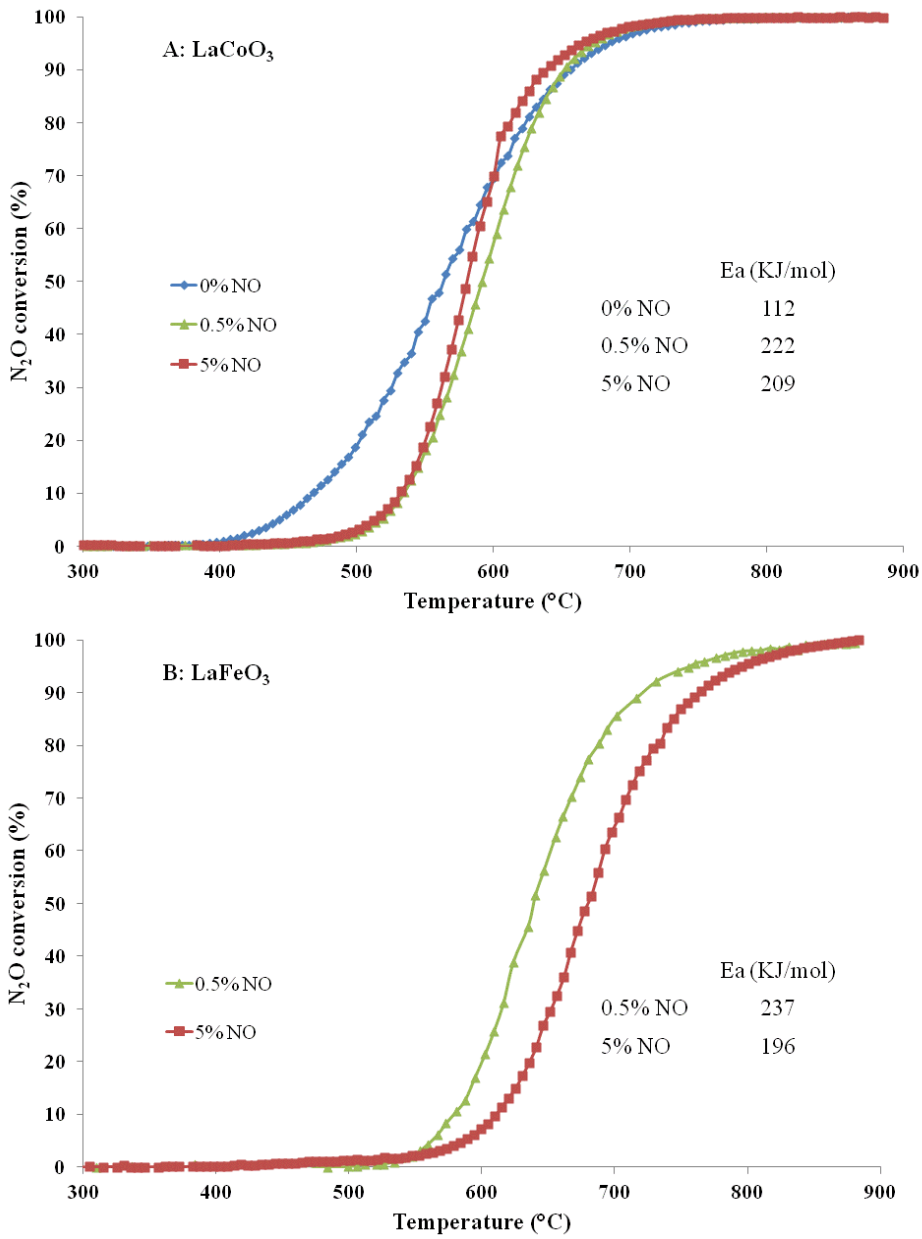


Fig. S1. Influence of NO concentration on the decomposition of N_2O respectively on calcined $LaCoO_3$ (A) and calcined $LaFeO_3$ (B).

The same methodology was implemented for characterizing the impact of higher NO concentration on the adsorptive properties of calcined and aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples in the decomposition of N_2O. Similarly, no detectable NO conversion was found at high temperature above 800°C which makes the prepared perovskite-based catalysts $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ suitable for the selected application in this study. Fig. S1 illustrates different impacts of NO concentration on the catalytic properties of calcined $LaCoO_3$ (A) and $LaFeO_3$ (B). It seems obvious that NO

inhibits the conversion of N_2O at low temperature on $LaCoO_3$. This behavior seems in correct agreement with previous observations relating this effect to a significant production of NO_2 in this temperature range with subsequent stabilization of strongly chemisorbed nitrate species [19]. On the other hand, the rate of N_2O conversion taking place on $LaCoO_3$ at higher temperature is insensitive to change in NO concentration from 0.5 to 5 vol.% except above the light-off temperature since a slight improvement is discernible. On the contrary, it is obvious that high NO concentration strongly inhibits N_2O conversion on $LaFeO_3$. Fig. S2 illustrates temperature-programmed N_2O conversion curves recorded on calcined and aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. Clearly the same tendency earlier depicted in the presence of 0.5 vol.% NO persists with better catalytic performances for Co-riched catalysts according to the following reactivity sequence established as previously from the estimated light-off temperatures in Table 2: $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ > $LaCoO_3$ > $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ > $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ > $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ > $LaFeO_3$. The specific rates calculated at lower temperature (T = 525°C) and conversion when mass transfer phenomena should not occur significantly are still in agreement with the above-mentioned sequence underlining the exaltation of Co catalytic properties after iron incorporation (see intrinsic rates in Table 2). However, it seems obvious that the presence of NO strongly enhances deactivation phenomena according to the ΔT_{50}. In order to get more obvious comparisons, pre-exponential factors and activation energies were calculated from the Arrhenius plots collected in Fig. 3 from Temperature-programmed conversions on calcined and aged catalysts (see Fig. S2). As a general trend, results reported in Table 2 reveal the same order of magnitude for activation energies on calcined samples in comparison with those previously obtained in the presence of 0.5 vol.% NO. However, further comparisons also show slightly lower values on aged catalysts. It is still noticeable that Fe incorporation induces lower apparent activation energies especially on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ as previously found with 0.5 vol.% NO. Similarly the compensating effect earlier described is still observed with a significant decrease of the pre-exponential factor related to an increase in the iron content. It is remarkable that the numerical values are substantially lower than those calculated on aged samples in the presence of 0.5 vol.% NO.

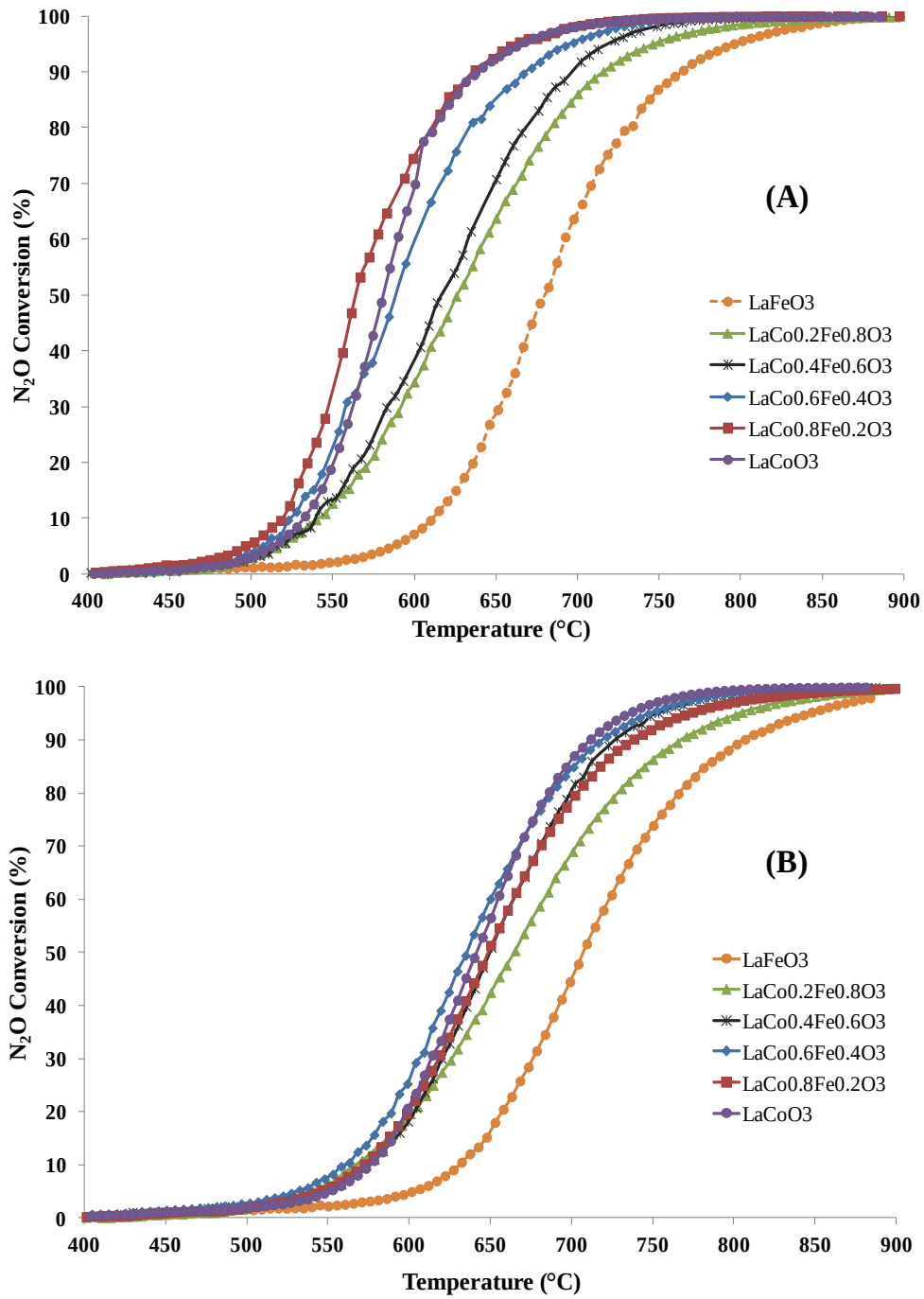


Fig. S2. Catalytic decomposition of N_2O during temperature-programmed experiments in the presence of 5 vol.% NO on calcined (A) and aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts (B).

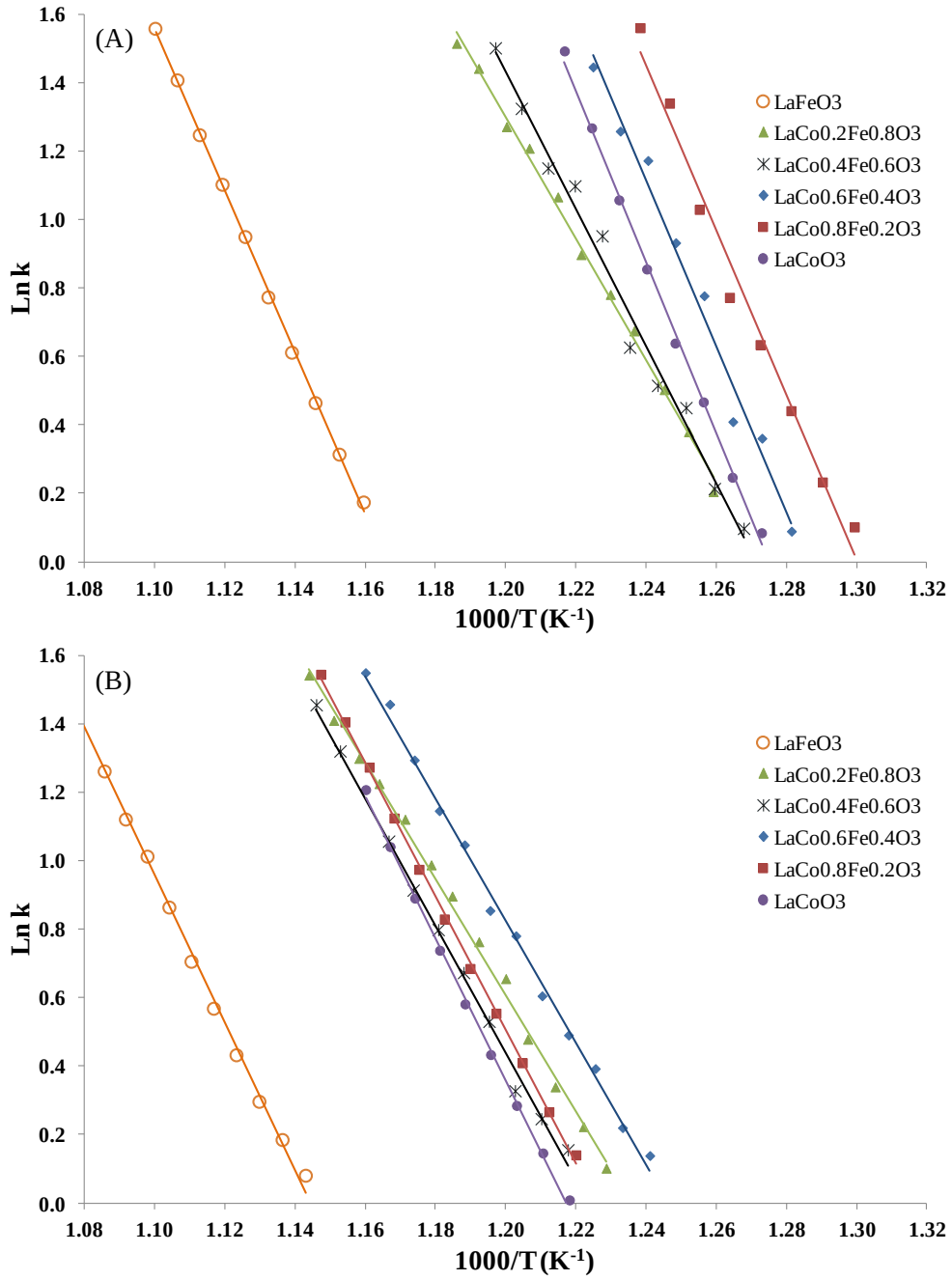


Fig. 3. Arrhenius plots ln k vs. 1/T for the decomposition of N_2O restricted to conversion in the range 5- 20% during the temperature-programmed reaction with 0.1 vol.% N_2O, 5 vol.% NO, 6 vol.% O_2 and 15 vol.% H_2O on calcined (A) and aged (B) $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts.

Now, the predicted intrinsic rate constants k at 525 and 900°C reveal different kinetic features than those discussed in the previous paragraph. As observed, thermal ageing with high NO concentration leads systematically to lower values for k calculated at 525°C compared with those obtained on calcined samples. This deviation accentuates for Co-riched samples. Similar tendencies are observable on k values calculated at 900°C on aged samples but in that case lower values are obtained on Co-riched samples corresponding to $x \leq 0.4$. The deviation attenuates for $x > 0.4$ but still characterizing for this range of Co composition a greater sensitivity to deactivation than that previously found with 0.5 vol.% NO.

3.2. Bulk and surface characterization of freshly-prepared $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$

3.2.1. X-Ray Diffraction measurements

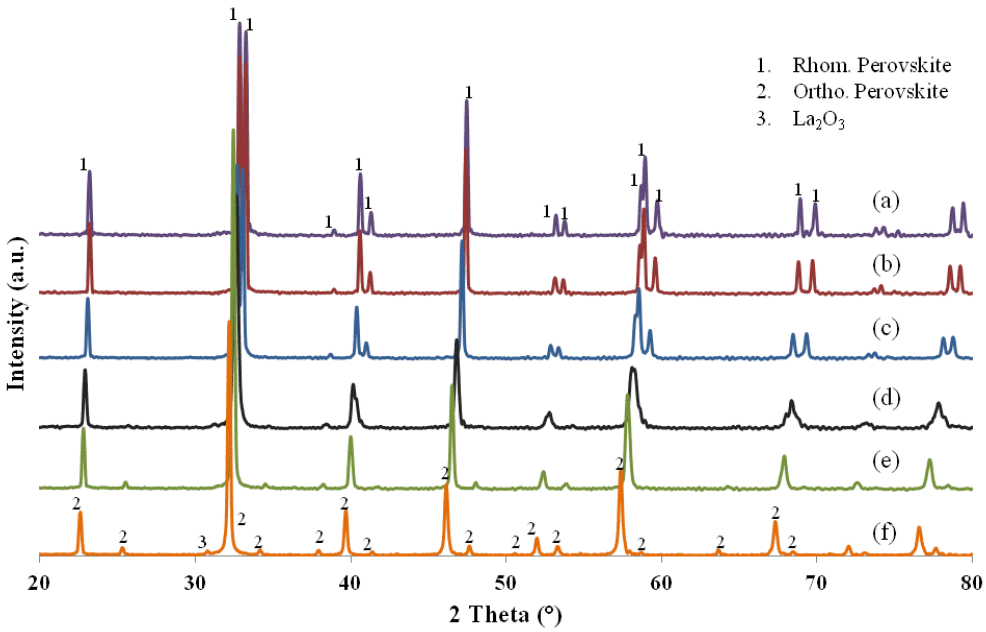


Fig. 4. XRD patterns of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4, (d) x=0.6, (e) x=0.8, (f) x=1.

Fig. 4 shows XRD patterns of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples calcined at 900°C. They are dominated by the characteristic X-ray lines ascribed to the perovskite phase with no detectable bulk cobalt and iron oxides. Slight segregation of monoclinic La_2O_3 was found on $LaFeO_3$ at $2\theta \approx 31°$. A transition from rhombohedral to orthorhombic structure was clearly evidenced for $x > 0.5$. This observation is in good agreement with previous findings [21]. Moreover, the substitution of cobalt by iron induces a continuous shift of the X-ray lines towards lower 2θ angles. This shift is almost linear as a function of Fe content x and could be explained by the

expansion of the unit cell after iron insertion. Further Rietveld refinement corroborates this explanation. As indicated in Table 3, the cell parameter *a* increases gradually from 5.380 Å for $LaCoO_3$ to 5.557 Å for $LaFeO_3$. Indeed, Fe^{3+} cation has a relatively larger ionic radii of 0.645 Å compared to Co^{3+} of 0.61 Å [22]. Therefore, the substitution of cobalt by iron in the B-site of perovskite would provoke the expansion of the unit cell. To summarize, XRD analysis confirms a preferential formation of bulk solid solutions rather than the segregation of the individual metal oxides for calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples. The average crystallite size was also estimated by Rietveld refinement taking into account a Gaussian character. Among calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids, $LaCoO_3$ has the largest crystallite size of approximate 75 nm nearly two times larger than $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ and $LaFeO_3$ (see Table 3).

Table 3: Structural and textural properties of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C.

	Structure*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	B-O bond length (Å)**	Crystallite size (nm)	SSA (m^2/g)
$LaCoO_3$	Rhom.	5.38(0)	-	-	60.8	2.69(0)	75	4.6
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	Rhom.	5.39(3)	-	-	60.7	2.69(7)	67	4.5
$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	Rhom.	5.41(9)	-	-	60.7	2.70(9)	53	5.4
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	Ortho.	5.46(6)	5.49(3)	7.76(8)	90	2.73(3)	31	5.6
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	Ortho.	5.50(3)	5.53(1)	7.80(6)	90	2.75(2)	48	4.6
$LaFeO_3$	Ortho.	5.55(7)	5.55(8)	7.85(5)	90	2.77(9)	34	4.4

*Rhom.: Rhombohedral perovskite phase a=b=c, α=β=γ;
Ortho.: Orthorhombic perovskite phase a≠b≠c, α=β=γ=90°.
B-O bond length was supposed to be half of the cell parameter **a according to their crystal structure.

3.2.2. Raman spectroscopic measurements

Raman spectra of calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ were recorded using an optical neutral density filter to minimize the power of the excitation beam and prevent sample damage. Increasing the laser power at the sample from 0.2 to 0.8 mW produced a significant sample modification featuring the rapid emergence of strong fluorescence processes. As shown in Fig. 5.A, the Raman spectrum of $LaFeO_3$ (f) obtained is quite similar to previous observations [23] and characterizes a distorted orthorhombic perovskite structure with 24 Raman active modes. On the other hand, the Raman spectrum of $LaCoO_3$ (a) consists of two intensive bands respectively at 148 and 400 cm^{-1}. Popa et al. [24] assigned them to E_g modes of rhombohedral perovskite. However, we cannot rule out the presence of La_2O_3 impurities, since the latter also have a Raman active mode at 400 cm^{-1} [25]. Moreover, traces of Co_3O_4 were also evidenced

on calcined $LaCoO_3$ by Raman spectroscopy (results not shown) despite a lack of detection by XRD. Clearly, slight segregation of La_2O_3 and Co_3O_4 takes place on $LaCoO_3$ after calcination at high temperature although rhombohedral perovskite is the main phase. Partially substituted solids $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ are quite different from $LaCoO_3$ and $LaFeO_3$. Instead of segregated La_2O_3 phase, two additional Raman bands at 561 and 694 cm^{-1} were observed on calcined $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. These bands cannot be attributed to any allotropic form of Fe_2O_3 nor to Fe_3O_4. Rousseau et al. [26] found almost the same Raman spectrum on $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and they roughly assigned the main band (~ 694 cm^{-1}) to the A_{2g} breathing mode derived from the R-3c space group of rhombohedral perovksite. However, their suggestion seems controversial, especially when taking into account the present Raman spectra obtained on a series of solid solutions $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. As illustrated in Fig. 5.A, the two bands mentioned above intensify and shift towards higher wavenumber as Fe content, *x*, decreases. Furthermore, a strong correlation between B-O bond length estimated from XRD refinement (Table 3) and the wavenumber of the main band is evidenced, as presented in Fig. 5.B. An attempt was done to fit that correlation with a linear regression. The Raman shift keeps linear up to $LaFeO_3$, which allows us to correlate the main band to the B-O bond. In fact, B-site cations are present as centre of octahedral BO_6 building blocks in perovskite-type oxides (ABO_3). Therefore, the substitution of iron by cobalt in the B-site would result in a shortening of B-O bond, consequently drive the Raman bands towards higher wavenumber. Although tentative, this assignment supported by XRD and rational structural considerations appears reasonable to explain the Raman features in $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solid solutions. One have to mention that Raman spectral features on perovskite based materials are relatively scarce due to strong fluorescence phenomena. To our knowledge, this interesting observation is firstly reported.

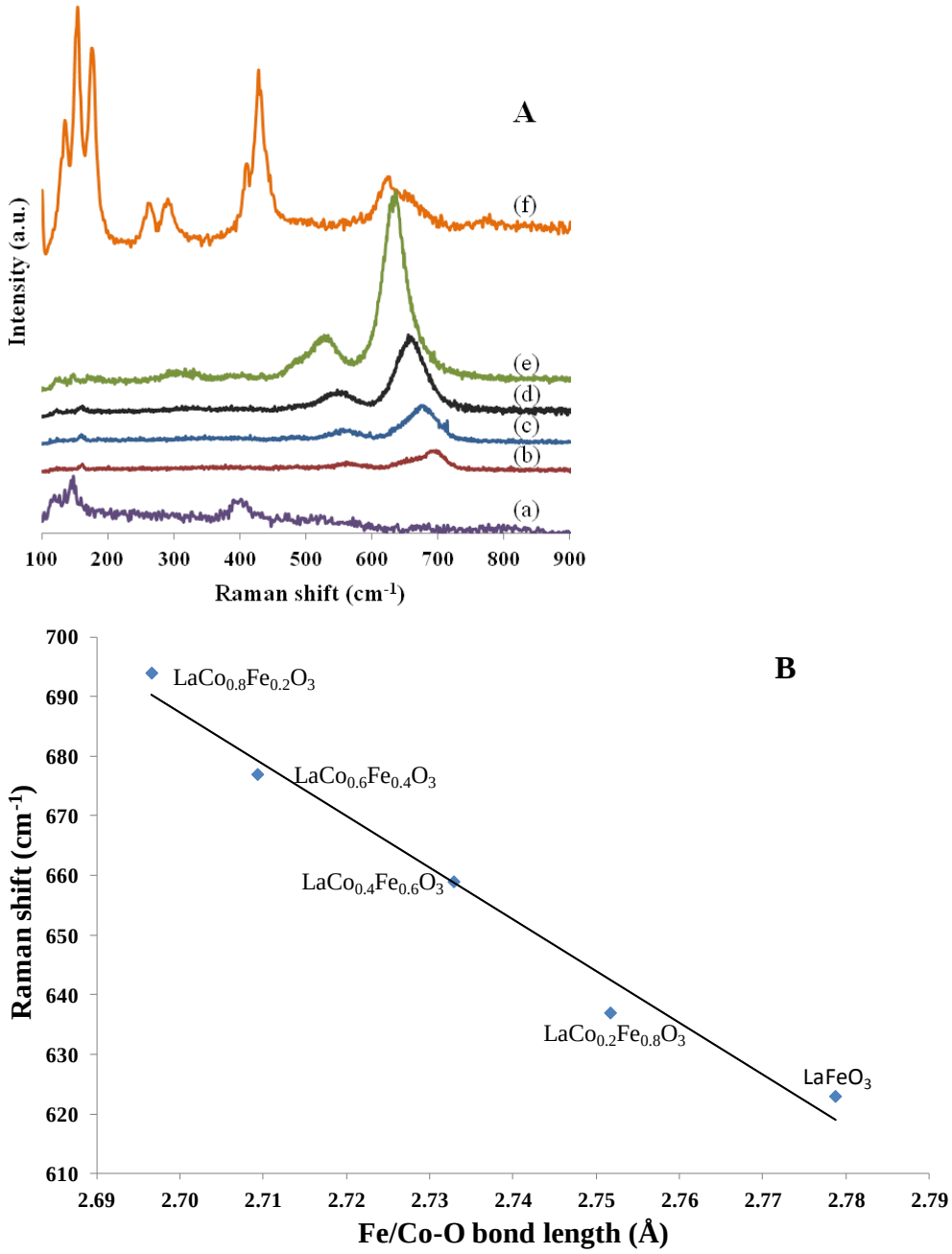


Fig. 5. Raman spectra recorded on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4, (d) x=0.6, (e) x=0.8, (f) x=1 (A). Raman shift of the main peak as a function of Fe/Co-O bond length (B).

3.2.3. H_2- temperature programmed reduction

Fig. 6 illustrates the H_2 consumption profiles vs. temperature recorded on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids. As shown in Fig. 6(f), the reduction of iron species takes place at high temperature on $LaFeO_3$. The introduction of cobalt in the perovskite generates an additional H_2 uptake at low temperature, underlining that cobalt species are more reducible than iron ones on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. Further calculations of atomic H/M (M = Co + Fe) ratios in the whole temperature range confirm that most of cobalt and iron species in the perovkite are in an oxidation state of +3. More precisely, the H_2 uptake in low temperature range between 250 and 450°C is associated to the reduction of Co^{3+} to Co^{2+} according to the H/M ratios equal to Co stoichiometry. While the H_2 uptake at high temperature above 500°C can be assigned to the subsequent reduction of Co^{2+} into Co^0 and the complete reduction of Fe^{3+} to Fe^0. This attribution is in good agreement with previous statements [27]. The reduction of Fe^{4+} to Fe^{3+} was previously reported by Ciambelli et al in substituted lanthanum orthoferrites at 355-385°C. [28]. This signal was not detected on $LaFeO_3$. Moreover, the reduction of Co^{3+} to Co^{2+} taking place in the same temperature range overlaps it and avoids further discussion related to the presence of Fe^{4+} species.

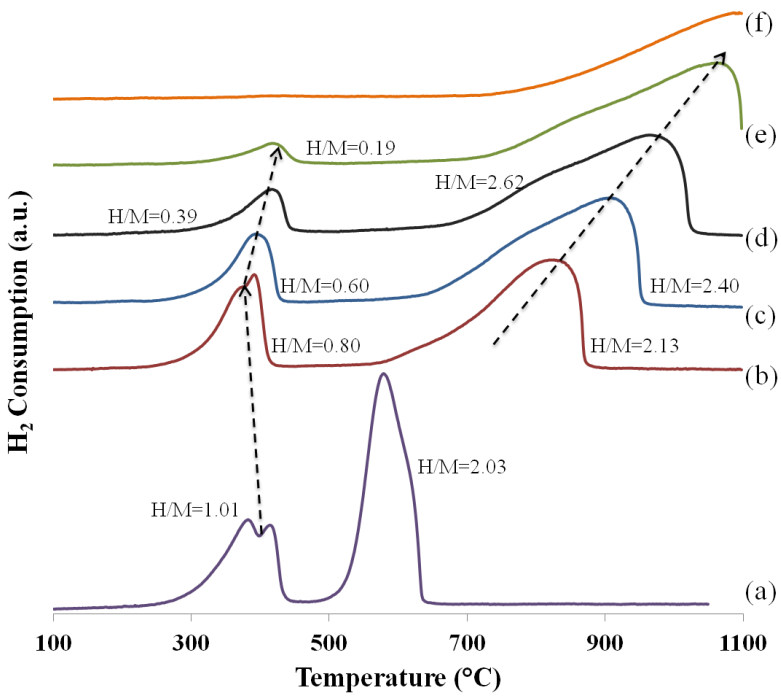


Fig. 6. H_2-TPR profiles of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4, (d) x=0.6, (e) x=0.8, (f) x=1.

The consequences of iron insertion on the reduction temperature were also investigated. As seen in Fig. 6, iron insertion improves the structural stability emphasized by shifting continuously the second reduction peak towards higher temperature. However, regarding the reduction at low temperature, different behaviors have been found according to the Fe content *x*. Slight iron insertion shifts this reduction peak towards lower temperature with the minima on $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. On the contrary, further iron insertion leads to an increase in reduction temperature. Indeed, the reducibility of materials can be somewhat correlated to its oxygen mobility which is supposed to be the predominant factor for N_2O decomposition. Therefore, an enhancement of oxygen mobility can be achieved by slight iron insertion.

3.2.4. Tof-SIMS analysis

Secondary Ion Mass Spectroscometry (SIMS) is by far the most sensitive surface technique. It provides unique information on the coordination of one element with others by the emission of molecular clusters. However, quantification of SIMS is quite complicate due to the matrix effect. In this study, hundreds of cluster ions were collected on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids. Special attention was paid to the evolution of $La_3Co_2O_6^+$, $La_3CoFeO_6^+$, $La_3Fe_2O_6^+$ clusters as a function of iron content in the perovskite. As summarized in Table S3, only $La_3Co_2O_6^+$ cluster was detected and analyzed on $LaCoO_3$. Iron insertion leads to the substitution of cobalt in the $La_3Co_2O_6^+$ and develops the consequent $La_3CoFeO_6^+$ and $La_3Fe_2O_6^+$ clusters on mixed $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids. This observation directly confirms a preferential formation of solid solutions with cobalt and iron atoms coexisting in the B-site of perovskite. Due to the same chemical environment of cobalt and iron elements, a semi-quantitative surface analysis can be achieved from the intensity of selected clusters ions (Table S3). Relative cobalt content calculated from Co^+ and Fe^+ clusters is in good agreement with the theoretical one taking into account the margin of error. Similar results can also be obtained from $La_3Co_2O_6^+$, $La_3CoFeO_6^+$ and $La_3Fe_2O_6^+$ clusters. However, slightly larger deviation was found on $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ and $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$, with calculated values of 0.50 and 0.32 respectively. This is perhaps due to a more complicate splitting of large clusters. The depth profiles of secondary ions Fe^+ and Co^+ were recorded on calcined $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (Fig. 7). As illustrated by the relative intensity $Fe^+/(Co^++Fe^+)$, slightly lower iron concentration was observed on the outer layer of solid and after several seconds' sputtering (> 60 s), the relative

intensity kept stable around its theoretical Fe content of 0.8, underlining an almost homogeneous distribution of cobalt and iron atoms in the bulk of perovskite.

Table S3: Tof-SIMS analysis of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C.

	$LaCoO_3$	$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	$LaFeO_3$
Theoretical Co content	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0
Co^+	151221	368807	156062	104297	62895	-
Fe^+	-	74161	114622	168825	208236	412054
$Co^+/(Co^++Fe^+)$	1.00	0.83	0.58	0.38	0.23	0.00
$La_3Co_2O_6^+$	4105	5162	2083	617	293	-
$La_3CoFeO_6^+$	-	2693	3299	2083	1443	-
$La_3Fe_2O_6^+$	-	455	2046	2487	3672	9044
Co/ (Co+Fe)[a]	1.00	0.78	0.50	0.32	0.19	0.00

[a] calculated from $(2 \times La_3Co_2O_6^+ + La_3CoFeO_6^+) / (2 \times La_3Co_2O_6^+ + 2 \times La_3CoFeO_6^+ + 2 \times La_3Fe_2O_6^+)$

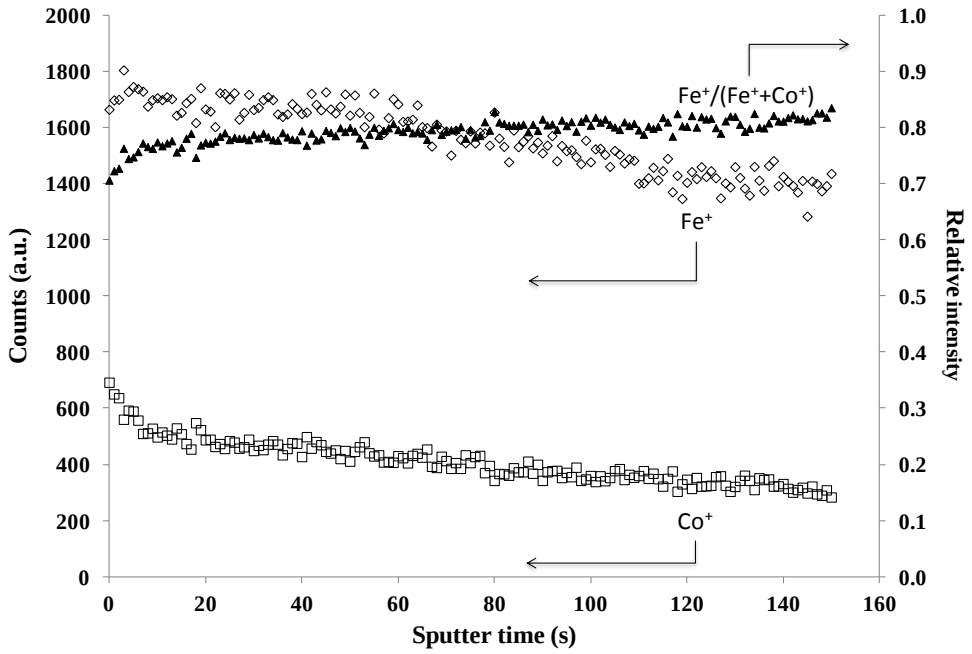


Fig. 7. Tof-SIMS depth profiles of secondary ions Fe^+ and Co^+ on calcined $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$.

3.2.5. X-ray photoelectron spectroscopy analysis

Analyzing the sample containing iron and cobalt species by XPS sometimes may be problematic, because the contributions of Fe and Co Auger peaks superimpose the characteristic Co 2p and Fe 2p photopeaks. This disruption is more pronounced on Fe 2p photopeaks. In this study, Fe and Co Auger peaks were recorded, respectively in Fig. 8.B(f) and Fig. 8.C(a), for further deconvolution of Co 2p and Fe 2p photopeaks.

Let us focus on the photopeaks of La 3d (Fig. 8.A). The main peak at ~ 883.7 eV on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids generally characterizes La^{3+} in the perovskite structure [29]. An additional contribution at 834.7 eV on $LaCoO_3$ is assigned to La_2O_3 as reported elsewhere [30]. This assignment is in good agreement with Raman observations as aforementioned. The profiles of Co 2p photopeak reveal typically the Co^{3+} spectral features with a shake-up structure at ~ 790 eV. However, Fe Auger peak prevents further analysis of Co^{2+} species by checking the satellite peak at ~ 787 eV especially on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. A slight shift of Co 2p photopeak towards lower binding energy was observed at high iron content as summarized in Table 4. According to Dacquin et al. [31], this shift can be associated to the presence of Co^{2+} species after iron insertion in the perovksite. The Fe 2p photopeaks are more disturbed by Co Auger peak. But an average oxidation state of +3 can be concluded based on the binding energy of Fe 2p3/2 photopeak after subtraction of Co Auger contribution. Regarding the O1s photopeak in Fig. 8.D, three types of oxygen were evidenced on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids. As reported elsewhere [32], the contribution between 528.8 and 529.3 eV can be ascribed to lattice oxygen O^{2-}, whereas the contribution at ~ 531.5 eV would correspond to adsorbed oxygen stabilized as CO_3^{2-}. OH^- and adsorbed molecular water is currently detected above 533.2 eV.

Table 4: XPS analysis of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C.

	Binding Energy (eV)		Surface composition[a]				
	O_{1s}	$Co_{2p5/2}$	O/La	Co/La[b]	Fe/La[b]	(Co+Fe)/La	Co/(Co+Fe)
$LaCoO_3$	528.8	779.8	3.30	0.58	-	0.58	1
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	529.1	779.9	3.51	0.56	0.11	0.66	0.84
$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	529.1	780.0	3.15	0.48	0.21	0.69	0.70
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	528.9	779.6	3.04	0.26	0.27	0.53	0.49
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	529.1	779.5	3.74	0.16	0.45	0.61	0.26
$LaFeO_3$	529.3	-	3.27	-	0.47	0.47	0

[a] Relative accuracy ~20%
[b] Surface composition was estimated after subtraction of Fe and Co Auger contributions.

Table 4 summarizes the surface composition estimated after subtraction of Fe and Co Auger contributions. La surface enrichment was found on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids as reported elsewhere [33]. The Co/La and Fe/La atomic ratios vary according to their bulk composition. Compared to $LaFeO_3$, Co-containing samples show relatively higher (Co+Fe) surface concentration. The Co/(Co+Fe) surface atomic ratios are slightly higher than theoretical values. This deviation seems in good agreement with the depth profiles of elements obtained from Tof–SIMS analysis.

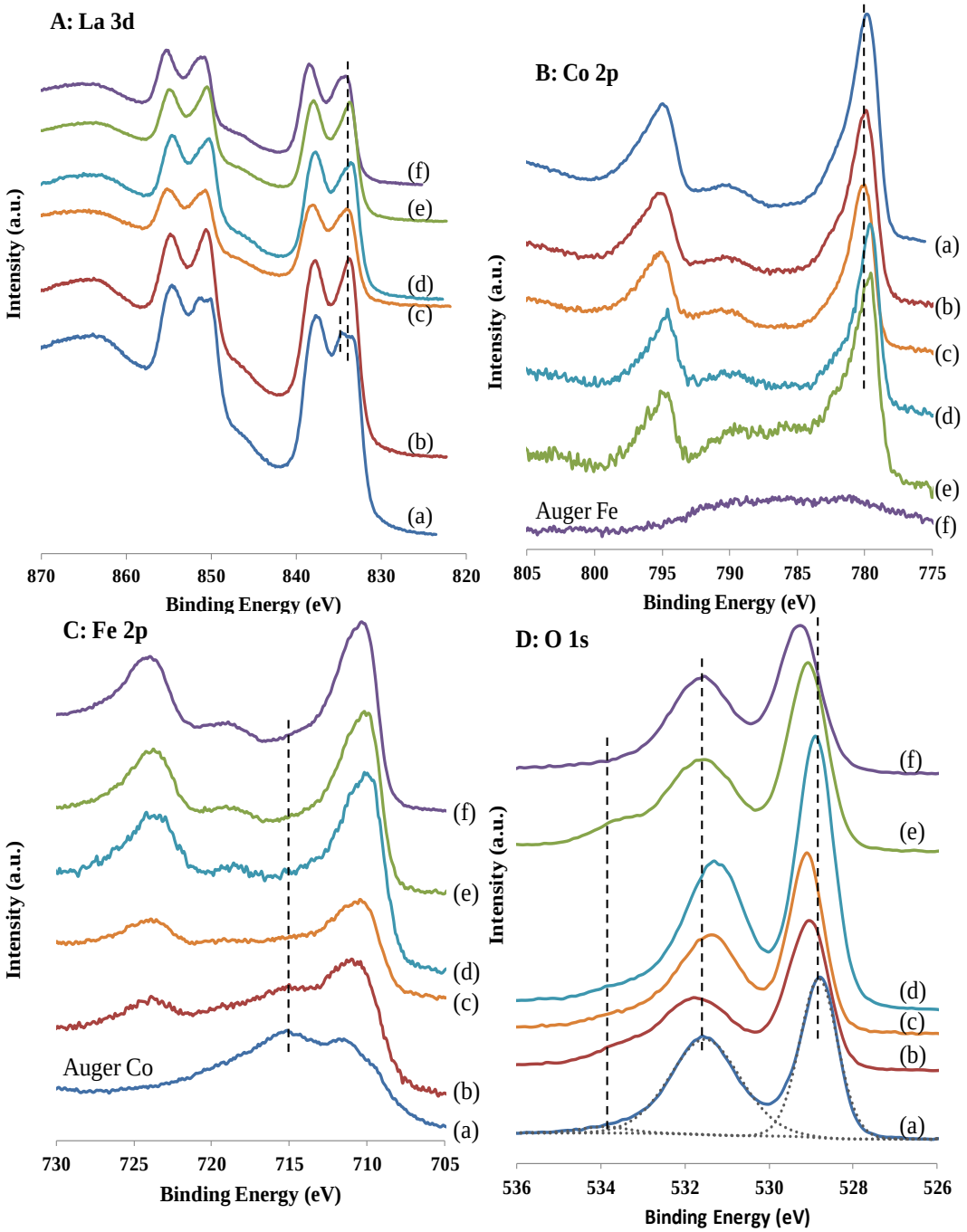


Fig. 8: XPS La 3d (A), Co 2p (B), Fe 2p (C) and O 1s (D) photopeaks recorded on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids calcined at 900°C (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4, (d) x=0.6, (e) x=0.8, (f) x=1.

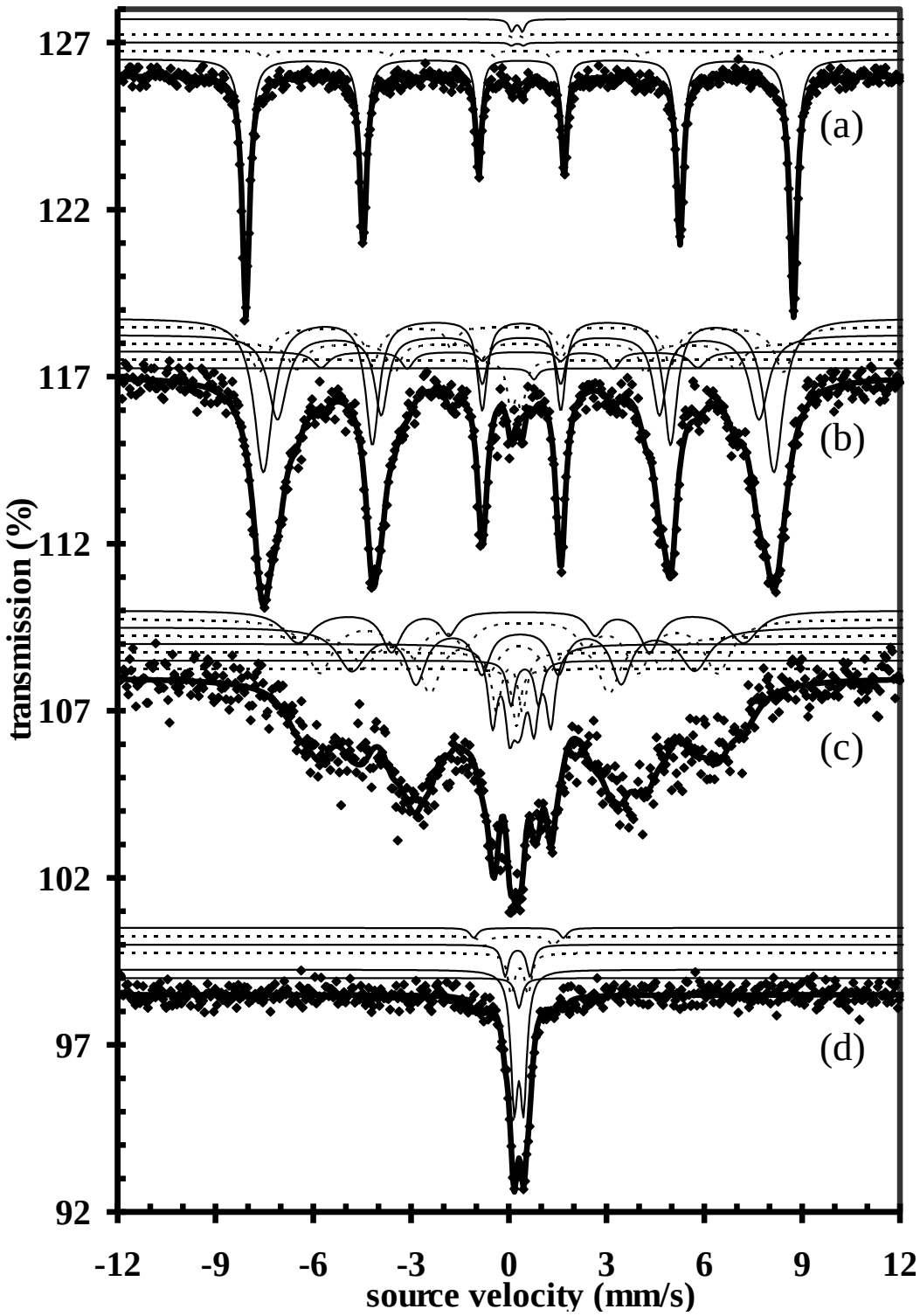


Fig. 9. Mössbauer spectra of calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids (a) x=1, (b) x=0.8, (c) x=0.6, (d) x=0.2 recorded at room temperature.

3.2.6. Mössbauer spectroscopy

As presented in Fig. 9, Mössbauer spectra of calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids recorded at room temperature reveal a progressive modification of magnetic properties as a function of the iron composition x (x=1, 0.8, 0.6 or 0.2). The hyperfine parameters and the quantification of each iron species are summarized in Table S4. The assignment of iron species refers to previous investigations [34,35].

The $LaFeO_3$ spectrum (Fig. 9(a)) shows the sextet characteristic of $LaFeO_3$ phase (HF=52.3 T) [36] and three small contributions which might be associated with residual iron oxides such as Fe_3O_4, γ-FeOOH or $Fe_{1-y}O$. These iron oxides were not detected by other techniques due to their low amounts; however, segregated La_2O_3 phase evidenced by XRD on $LaFeO_3$ might imply the presence of iron oxides. In $LaFeO_3$ phase, the sextet corresponds to Fe^{3+} ions in the octahedron's center surrounded by six O^{2-} ions on (0 0 1), (1 0 0) and (0 1 0) faces. Whereas La^{3+} ions occupy eight corners of the orthorhombic unit cell ($a \approx b < c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90°$).

Compared to $LaFeO_3$, a broadening of external lines of the spectrum was clearly evidenced on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ as illustrated in Fig. 9(b). This indicates the presence of Fe^{3+} ions with different surroundings. It originates from cobalt and iron random distribution over six nearest neighbor sites of an iron ion. As increasing Co^{3+} ions in the neighborhood of the Fe^{3+} ion, the hyperfine field decreases. Thus, the sites characterized by a hyperfine field of 50.1, 48.8 and 46 T could be related to Fe^{3+} ions in the octahedral sites with respectively 0, 1 and 2 Co^{3+} ions in its neighborhood. The experimental abundances deviate from more or less the theoretical values calculated according to the binomial distribution proposed by Russo et al. [37]. However, when considering the slight distortion of the octahedron caused by a longer c-axis, our results seem reasonable. More intense distortion might take place when three cobalt ions occupy the neighbor sites of an iron ion. The distortion leads to not only the formation of tetrahedral sites but also higher oxidation state $Fe^{(3+\delta)+}$ species according to previous assignments [34,35]. An additional contribution with remarkably different isomer shift (IS=0.036 mm/s) was also introduced to the spectrum fitting. This component has been attributed to Fe^{4+} ions and is consistent with the findings reported elsewhere [27,38]. As previous discussed from XPS data, Co^{2+} species might exist at high iron content. Therefore, the presence of Fe^{4+} ions can compensate the electronic disturbances caused by the reduction of Co^{3+} in the sample.

Further substitution of iron by cobalt leads to the transition from a magnetically ordered state to a spin-disordered state as illustrates in Fig. 9(c). Similar deconvolution can be achieved on $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$. The hyperfine fields of 42.6, 38, 32.8 and 5.6 T were attributed to Fe^{3+} ions in the octahedral sites with different Co^{3+} ion surroundings. Others are located either in distorted octahedral sites or tetrahedral sites if the distortion is more intense. $Fe^{(3+\delta)+}$ and Fe^{4+} species were also evidenced.

Table S4: Hyperfine parameters (hyperfine field (HF), isomer shift (IS), quadrupole splitting (QS) and relative abundance (A)) and iron site of calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ solids according to Mössbauer analysis at room temperature.

Calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$	Phase	Site	HF (T)	IS ($mm.s^{-1}$)	QS ($mm.s^{-1}$)	A (%)
$LaFeO_3$	Perov.	Fe^{3+}- oct.	52.3	0.364	-0.029	93.8
	Fe-O oxide	Fe^{3+}- tetra	48.8	0.252	0.082	3.6
		Fe^{3+}- tetra	-	0.201	0.481	0.6
		Fe^{3+}- tetra.	-	0.208	0.292	2.0
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	Perov.	Fe^{3+}- oct.	50.1	0.388	-0.002	13.3
		Fe^{3+}- oct.	48.8	0.346	-0.043	45.4
		Fe^{3+}- oct.	46.0	0.323	-0.032	26.0
		$Fe^{(3+\delta)+}$- tetra	41.9	0.282	-0.062	7.8
		Fe^{4+}	36.0	0.036	-0.015	4.6
	Fe-O oxide	Fe^{3+}- tetra	-	0.233	0.329	2.9
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	Perov.	Fe^{3+}- oct.	42.6	0.368	0.006	15.6
		Fe^{3+}- oct.	38.0	0.362	-0.059	23.3
		Fe^{3+}- oct.	32.8	0.373	0.071	22.3
		$Fe^{(3+\delta)+}$- tetra	28.7	0.244	-0.082	18.1
		Fe^{3+}- oct.	5.6	0.397	0	12.6
		Fe^{4+}	-	0.021	0.798	3.9
		Fe^{3+}- dist. oct.	-	0.491	0.846	2.5
	Fe-O oxide	Fe^{3+}- tetra	-	0.233	0	1.7
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	Perov.	Fe^{3+}- dist. oct	-	0.297	1.104	4.5
		Fe^{3+}- dist. oct	-	0.296	0.758	9.0
		Fe^{3+}- dist. oct.	-	0.312	0.536	13.2
		Fe^{3+}- dist. oct.	-	0.314	0.459	16.8
		Fe^{3+}- dist. oct.	-	0.316	0.273	44.8
		Fe^{3+}- oct.	-	0.316	0	11.9

3.3. Bulk and surface characterization of aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$

The catalysts after reaction were characterized by N_2 physisorption, XRD, XPS and Mössbauer spectroscopy. A decrease in specific surface area associated with an increase in crystallite size takes place on all the catalysts after test with 0.5 vol.% NO. Exposure to higher

NO concentration does not induce further changes in SSA and crystallite size which slightly varies (Table 5). XRD patterns recorded on the catalysts after ageing reveal the same phase with those already depicted on calcined samples with no detectable segregation of single metallic oxides. The cell parameters obtained from Rietveld refinement remain constant, underlining a general structural stability of perovskite-based materials under realistic conditions which highlight relative good thermal stability under wet atmosphere in the presence of 15 vol.% H_2O.

XPS and Mössbauer spectroscopy provide complementary information on the surface properties in particular the evolution of oxidation state of cobalt and iron species during the reaction. The evolution of iron species was further followed by Mössbauer spectroscopy during the reaction. As previously discussed, unusual oxidation state Fe^{4+} can exist on calcined $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ at high iron content. Table S5 summarizes the different iron species coexisting in the catalysts after reaction with 0.5 vol.% and 5 vol.% NO. Based on these results, a successive degradation of Fe^{4+} to Fe^{3+} via $Fe^{(3+\delta)+}$ under reaction mixture is highlighted.

Fig. 10 exemplifies XPS spectra recorded on the catalysts $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ after reaction in the presence of 0.5 vol.% and 5 vol.% NO and further compared with spectra earlier discussed on calcined samples. Particular attention was paid to the characteristic Co 2p, La 3d and Fe 2p photopeaks. Fig. 10.A on $LaCoO_3$ emphasized previous observations related to the appearance of the higher B.E. contribution on the La 3d5/2 core level at 835.5 eV which intensifies after reaction especially in the presence of 5 vol.% NO. This observation reflects the preferential formation of $La(OH)_3$ as reported elsewhere [30]. On the other hand, the predominant contribution at 883.7 eV characterizing La^{3+} species stabilized inside the perovskite structure is preserved showing the greatest stability of $LaFeO_3$ species avoiding significant surface segregation (Fig. 10.F). Now regarding the Co 2p core level on $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$, no significant change is discernible on calcined and aged samples submitted to 0.5 vol.% NO. On the other hand, significant perturbations take place when samples are submitted to higher NO concentration related to a significant increase of the shakeup structure at 797 eV characterizing the presence of Co^{2+}. This trend seems more visible for x = 0.8 which suggests for this composition a preferential surface segregation of $La(OH)_3$ and Co_3O_4 phases. Parallel to those observations the N1s core level has been analyzed showing the development of two predominant contributions at 404 and 407 eV ascribed to nitrogen stabilized as nitrites and nitrates respectively. It seems obvious that a greater stabilization, reflected by the quantification of the atomic N/La ratio (see Table 6), takes place on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ correlative

to the segregation of the single La and Co oxides suggested by the examination of the La 3d and Co 2p photopeaks.

Table 5: Specific surface area and crystallite size of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts after reaction in the presence of 0.5 vol.% and 5 vol.% NO.

	SSA (m^2/g)			Crystallite size[a] (nm)		
	Calcined	0.5 vol.% NO	5 vol.% NO	Calcined	0.5 vol.% NO	5 vol.% NO
$LaCoO_3$	4.6	2.9	2.8	75	102	108
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	4.5	2.4	2.7	67	84	55
$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	5.4	3.0	2.6	53	70	68
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	5.6	3.9	2.9	31	34	34
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	4.6	2.9	3.1	48	57	58
$LaFeO_3$	4.4	2.5	2.2	34	69	62

[a] Crystallite size was estimated by Rietveld refinement.

Table S5: Mössbauer quantification, at room temperature, of iron species on the catalysts $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ after reaction in the presence of 0.5 vol.% and 5 vol.% NO.

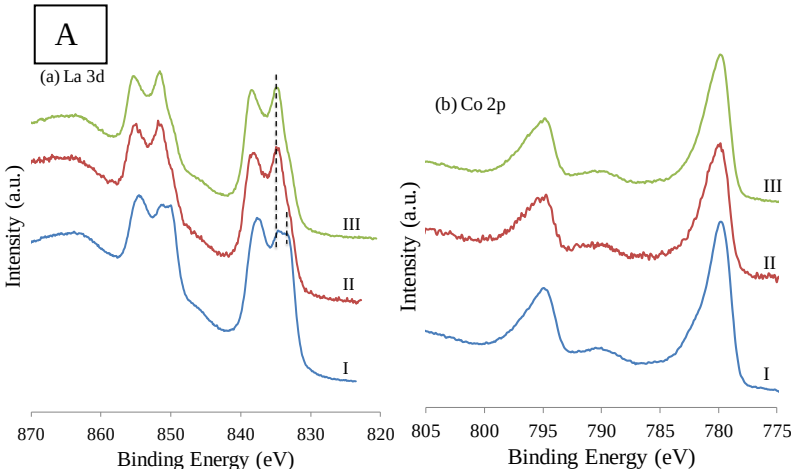
(%)	Calcined				0.5 vol.% NO				5 vol.% NO			
	Fe^{3+}	$Fe^{(3+\delta)+}$	Fe^{4+}	Fe-O oxide	Fe^{3+}	$Fe^{(3+\delta)+}$	Fe^{4+}	Fe-O oxide	Fe^{3+}	$Fe^{(3+\delta)+}$	Fe^{4+}	Fe-O oxide
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	100	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	84.7	7.8	4.6	2.9	89.2	5.6	2.2	3.0	84.4	10.5	0	5.1
$LaFeO_3$	93.8	0	0	6.2	96.6	0	0	3.4	91.8	0	0	8.2

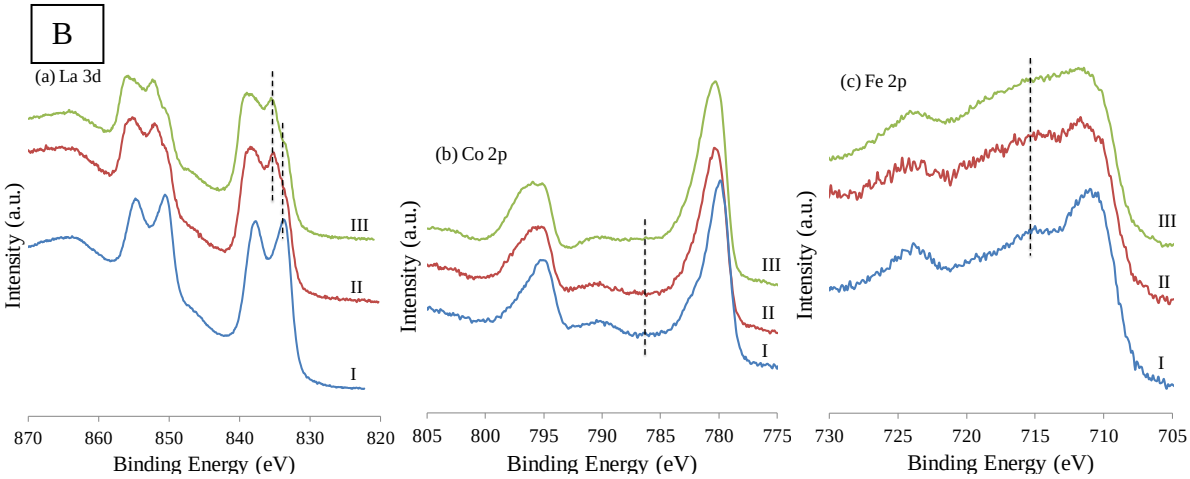
Table 6: XPS analysis of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts after reaction in the presence of 0.5 vol.% and 5 vol.% NO.

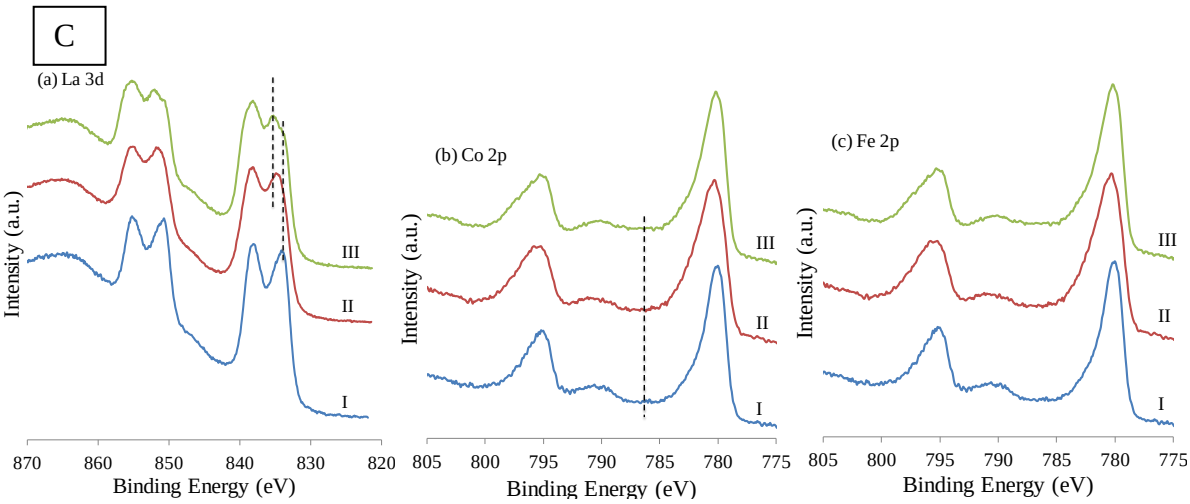
	Calcined[a]			Reaction with 0.5% NO[a]				Reaction with 5% NO[a]			
	O/La	Co/La	Fe/La	O/La	Co/La	Fe/La	N/La	O/La	Co/La	Fe/La	N/La
$LaCoO_3$	3.30	0.58	-	4.72	0.67	-	0.59	4.35	0.61	-	0.43
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	3.51	0.56	0.11	4.99	0.63	0.09	0.77	6.08	0.81	0.13	0.97
$LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	3.15	0.48	0.21	3.21	0.36	0.19	0.08	4.91	0.47	0.24	0.57
$LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	3.04	0.26	0.27	3.12	0.27	0.31	0.18	4.17	0.33	0.38	0.42
$LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	3.74	0.16	0.45	3.94	0.13	0.39	0.13	6.58	0.15	0.43	1.40
$LaFeO_3$	3.27	-	0.47	3.09	-	0.44	0.12	3.87	-	0.57	0.45

[a] Relative accuracy ~20%

[b.] Atomic Co/La and Fe/La ratios were estimated after subtraction of Fe and Co Auger contributions.


A
(a) La 3d
(b) Co 2p
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
III
II
I
870
860
850
840
830
820
805
800
795
790
785
780
775


B
(a) La 3d
(b) Co 2p
(c) Fe 2p
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
III
II
I
870
860
850
840
830
820
805
800
795
790
785
780
775
730
725
720
715
710
705


C
(a) La 3d
(b) Co 2p
(c) Fe 2p
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
III
II
I
870
860
850
840
830
820
805
800
795
790
785
780
775

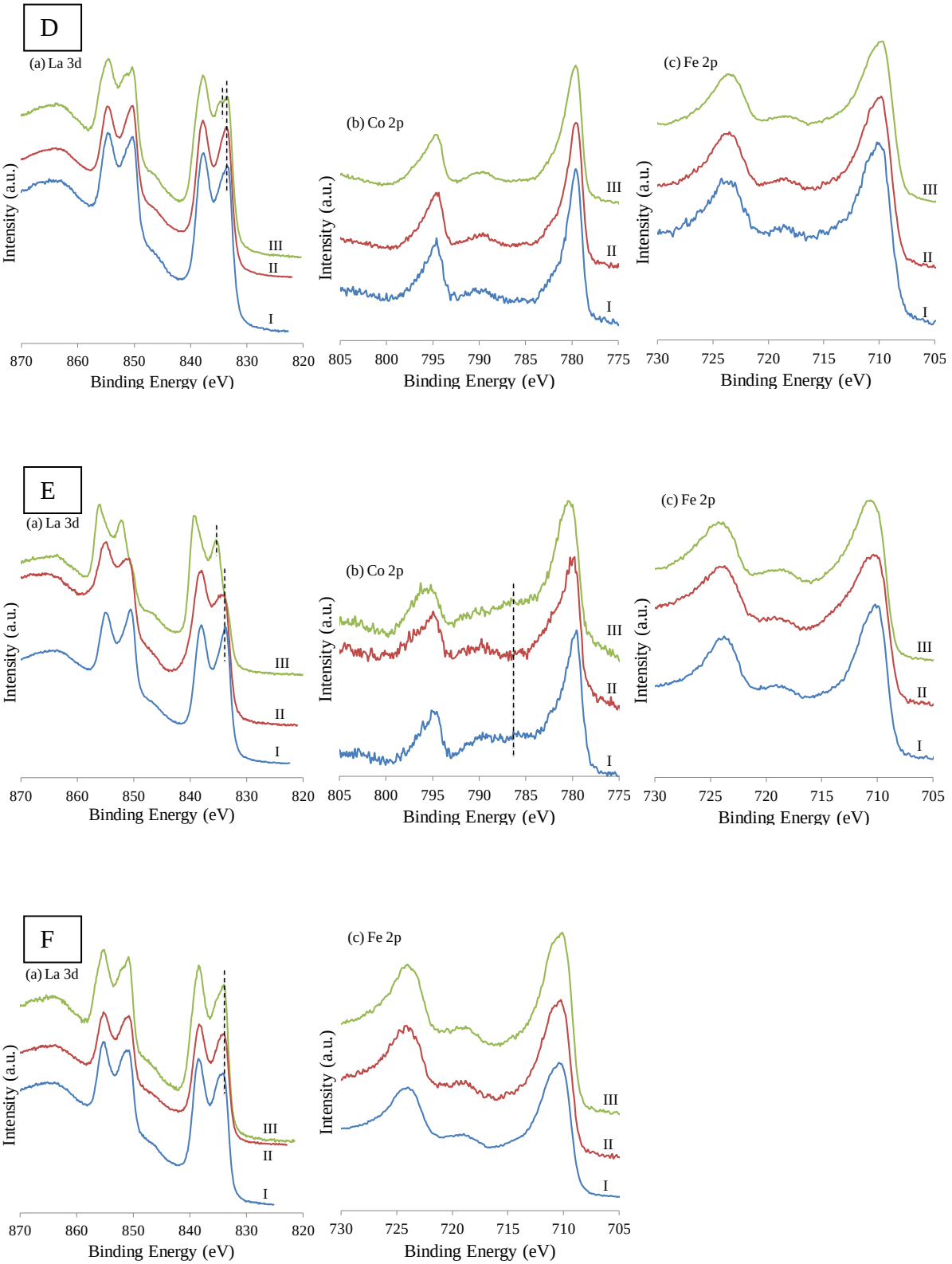


Fig. 10. XPS spectra of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts (A) x=0, (B) x=0.2, (C) x=0.4, (D) x=0.6, (E) x=0.8, (F) x=1. Photopeaks of La 3d (a), Co 2p (b), Fe 2p (c) at different steps: (I) calcined catalysts, (II) after reaction with 0.5 vol.% NO, (III) after reaction with 5 vol.% NO.

4. Discussion

The purpose of this study was focused on the impact of NO concentration on the catalytic behavior in terms of activity and stability of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ perovskites in the decomposition of N_2O at moderate and high temperature. Particular attention was paid to the impact of thermal ageing overnight in reactive conditions at 900°C on the catalytic properties at the two selected temperatures (T = 525 and 900°C). Realistic conditions were selected for lab-scale measurements in the presence of 15 vol.% H_2O and 5 vol.% NO contrarily to most of previous investigations which usually report experimental data generally obtained in mild conditions which are not easily transferable for further practical developments [7,39,40]. According to these realistic experimental conditions, it was found that different reversible/irreversible deactivation processes alter differently the catalytic properties of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ depending on the selected temperatures supported by the calculation of kinetic parameters.

As reported elsewhere, N_2O decomposition is usually recognized to be sensitive to oxygen mobility. By way of illustration, Ivanov et al. [41] observed that the increased rate values on $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ compared to $LaMnO_3$ are related to a faster pathway for oxygen transfer through the creation of oxygen vacancy in the perovskite lattice to compensate the reduced cation charge. Nitadori et al. [42] proposed that the oxygen desorption is always accompanied with the reduction of B-site elements. In this case, the reducibility of materials can be somewhat correlated to its oxygen mobility which determinates the reaction rate of N_2O decomposition. Hence, H_2-TPR experiments reported in Fig. 6 clearly show the reduction of Co^{3+} to Co^{2+} shifting to lower temperature after iron incorporation (x = 0.2 and 0.4) emphasizing a strong correlation between oxygen mobility and catalytic activity as earlier reported but it is also worthwhile to note that those correlations were usually established in the absence of inhibiting effects due to the presence of H_2O, oxygen and especially NO.

4.1. Tentative correlations between bulk and surface properties with intrinsic catalytic properties

Explanations are sometimes ambiguous taking a wide panel of structural and electronic factors into account for explaining changes in catalytic properties. For instance, the coordination of transition metals may also induce changes in catalytic properties with longer B-O bond originating weaker bond strength. However, sometimes no correlation can be established especially on $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ structure when oxygen is co-feeded with N_2O [43]. Returning to bulk characterization of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$, the examination of XRD patterns reveals

a continuous modification from rhombohedral structure for x = 0 ($LaCoO_3$) towards orthorhombic structure for x = 1 ($LaFeO_3$). Iron insertion in the framework of $LaCoO_3$ leads to an expansion of the unit cell volume and a subsequent weakening of the B-O bond as shown in Table 3 which agrees with Temperature-programmed reaction experiments. It is noticeable that thermal ageing does not alter the structural properties with no detectable bulk segregation. Raman spectroscopy also provides original results with spectral features correlated to structural parameters emphasizing the formation of solid solutions. Tentative correlations with the intrinsic rate constants calculated at 525°C in Tables 1 and 2 expressed by per mole of Co atoms can be achieved. This rough rate calculation accounts for Tof-SIMS and XPS measurements which do not evidence significant deviation between bulk and surface Co and Fe compositions and taking into account the negligible activity of $LaFeO_3$. These comparisons in Fig. 11 do not reveal a linear correlation between k and the B-O bond length but discontinuities usually observed for $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ irrespective of the NO concentration either on calcined or aged samples which emphasize the fact that an optimal atomic Co/Fe ratio is probably needed.

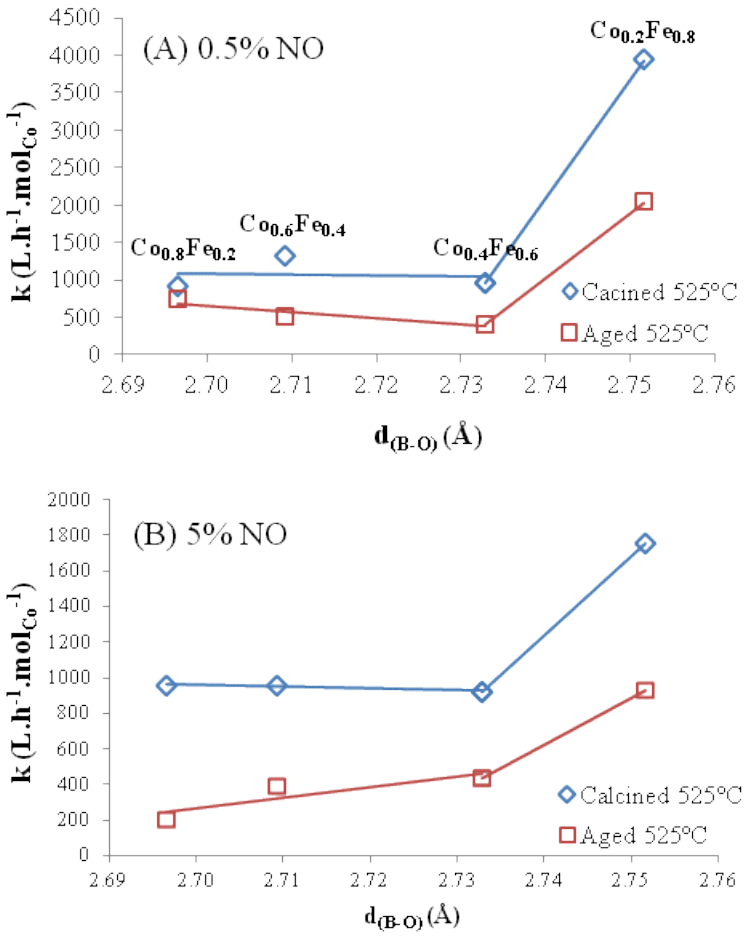


Fig. 11. Correlation between the intrinsic rate constants calculated at 525°C on calcined and aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts vs. the B-O bond length with B = Co or Fe.

Electronic properties of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ were investigated by XPS and Mössbauer spectroscopy combined with H_2-TPR. They underline the oxidation state of +3 for most of cobalt and iron species in the calcined catalysts. At high iron content, the binding energy of Co $2p_{3/2}$ slightly shifts to lower values, indicating the presence of Co^{2+}. The electronic disturbance caused by the reduction of Co^{3+} is likely compensated by the unusual high oxidation state of iron as Fe^{4+} in agreement with Mössbauer spectroscopic observations. In parallel, the creation of oxygen vacancies probably occurs. In a first approach, it is obvious that the detection of Fe^{4+} could be a reliable parameter which would contribute to the highest intrinsic activity of $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. However, at low temperature (T = 525°C), the presence of NO, H_2O and oxygen must be taken into account because they compete for adsorption and likely originate new reaction pathways for N_2O decomposition. As exemplified, NO should play a specific role associated with a significant production of NO_2 that is accelerated on Co-riched samples. It is interesting to note that temperature-programmed reaction experiments on $LaCoO_3$ reveal a rate enhancement above the light-off temperature with a rise in NO concentration (Fig. S1). Previous investigations highlight the beneficial effect of NO enhancing the desorption of oxygen commonly recognized as rate determining step and lowering the apparent activation energy of N_2O decomposition [18]. Such observation has also been reported by Smeets et al. [44] who suggested that the acceleration of oxygen recombination provides an alternative route for oxygen migration via gas-phase NO_2 on Cu/zeolite based catalysts. Again, they observed a significant decrease of the apparent activation energy especially at low Cu loading. Differences also arose in the pre-exponential factor as a function of Cu loading explained by the dependence on the distance between two Cu-O centers to accelerate the recombination of atomic oxygen species. All these trends agree with our observations on the apparent activation energies and pre-exponential values reported in Tables 1 and 2 especially on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ with low pre-exponential value related to the distance between Co cations and in parallel low apparent activation energy pointing out a compensating effect usually observed irrespective of the NO partial pressure and the degree of deactivation. Again, the effect of Fe increasing the mobility of surface oxygen species is underlined but further stabilization of nitrates species evidenced on all the catalysts may strongly inhibits the rate of N_2O decomposition at low temperature. This correctly explains the lower values for the pre-exponential factors estimated in the presence of 5 vol.% NO compared with those calculated with 0.5 vol.% NO which is ascribed to higher ad-NO_x coverage with an increasing NO partial pressure. The beneficial effect of NO capable to restore active sites through the removal of hydroxyl groups at the catalyst surface [18,45]

seems also in contradiction with XPS observation since the examination of the La 3d core level clearly underlines the growth of $La(OH)_3$ with an increase in NO concentration (see Fig. 10) which highlights surface segregation of Co_3O_4 especially on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$.

4.2. Influence of NO in the extent of deactivation and related impact on the catalytic properties for N_2O decomposition at 900°C

As above-mentioned, the most significant parameter which alters the kinetic behavior of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ at 525°C is essentially related to the accumulation of nitrates. This effect is accentuated with an increase in NO concentration. The loss of activity does not seem related to the specific surface area and previous correlations did not reveal the involvement of the bulk properties which can be easily explained by the fact that the stabilization of ad-NO_x species blocks the oxygen mobility. On the other hand, this constraint should not occur at high temperature due to the fact that NO_2 formation is thermodynamically unfavorable. Further comparisons in Fig. 12 do not reveal any correlation between the intrinsic rate constant and the B-O bond length. On the contrary, a sharp decrease of predicted values of k on calcined sample at 900°C is observed for $x > 0.4$ while on aged sample k values remain unchanged. First, these tendency reveals an optimal activity on calcined samples with a diffuse maximum activity for $x = 0.2$-0.4. However, surface reconstructions taking place during thermal ageing lead to average catalytic properties. Interestingly the catalytic behavior of $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ differs from the temperature range considered in this study. While calcined $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ seems the most interesting at 525°C in terms of activity, further increase in temperature at 900°C emphasizes a lesser activity compared to $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ for which the intrinsic rate constant becomes higher on calcined samples at 900°C which highlights the fact that the specific activity in N_2O decomposition of both catalysts should be higher at 900°C than that of $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. As a matter of fact, those observations can be compared with XPS analysis which underlines significant perturbations on the Co 2p photopeak ascribed to an extensive formation of Co^{2+}. Hence, a preferential surface segregation of Co_3O_4 would occur on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ while this process would occur more slowly on $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ and especially on $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ for which the highest predicted intrinsic rate constant have been obtained for calcined sample. In fact, this tendency suggests a volcano-type influence in the decomposition of N_2O as earlier discussed essentially on zirconia-doped catalysts [46]. For materials exhibiting high anionic conductivity, above a critical concentration of defects then structural reconstructions might take place leading to more ordered structures less active towards the decomposition of N_2O. As a matter of fact, the presence and the disappearance of

Fe^{4+} especially for Fe-riched perovskites might reflect the high oxygen mobility of those materials and then evidencing their poorer stability through the stabilization of less active Co_3O_4 on $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ at 900°C.

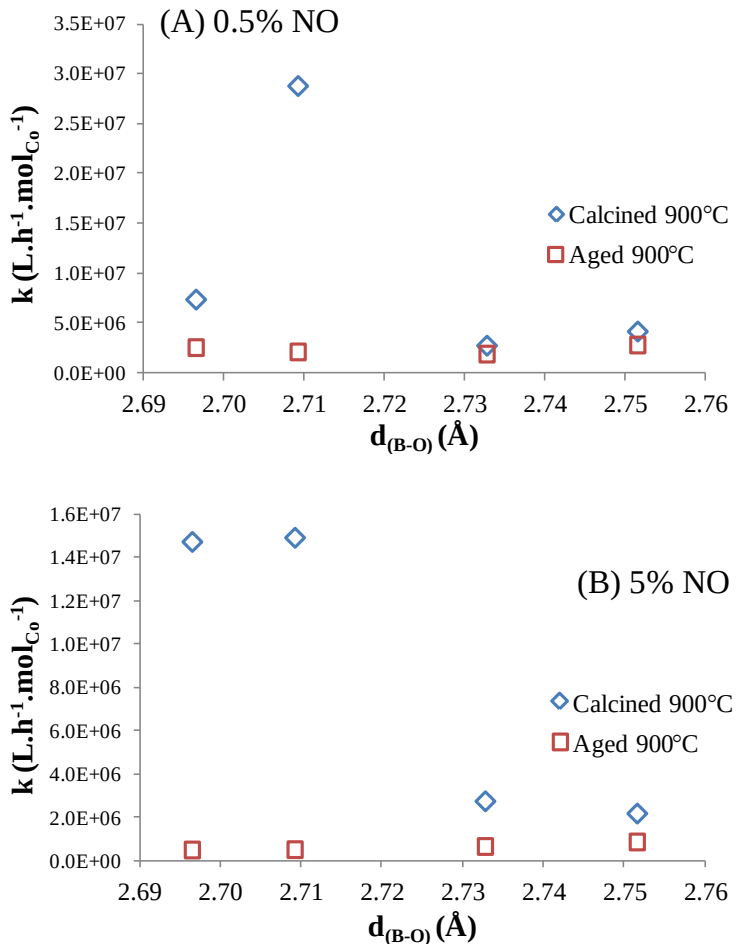


Fig. 12. Correlation between the intrinsic rate constants calculated at 900°C on calcined and aged $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ catalysts vs. the B-O bond length with B = Co or Fe.

5. Conclusion

This investigation was focused on the high temperature N_2O decomposition on perovskite-based materials. Particular attention was paid on the impact of NO concentration close to the real composition of the exhaust gas coming from ammonia burner in nitric acid plants. This solution can be cost effective because of the thermal stability of the solids investigated with improved structural properties of $LaCoO_3$ due to iron insertion and their remarkable selectivity. Indeed, no NO loss was observed especially at high NO concentration which might favor its decomposition. XRD and Raman spectroscopy highlighted the formation of solid solutions preserved after ageing in the presence of 0.1 vol.% N_2O, 5 vol.%

NO, 6 vol.% O_2 and 15 vol.% H_2O. Catalytic properties have been examined at 525°C and 900°C on the basis of calculated kinetic parameters which showed the best compromise between intrinsic activity and stability for $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ at low temperature. On the other hand, surface segregation of Co_3O_4 occurs with a rise in temperature limiting its potentialities contrarily to $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. All these observations emphasize a volcano-type behavior where the oxygen mobility and related anionic conductivity is the driving force in determining the catalytic properties. Iron insertion favors those properties but for Fe-riched samples the destabilization of the structure induces surface reconstructions leading to the ultimate formation of Co_3O_4 that inhibits the decomposition at high temperature especially at high NO concentration which accentuates this structural destabilization.

Acknowledgements

The laboratory participates in the Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI) which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Région Nord Pas-de-Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, the CNRS and European Fund for Regional Development (FEDER) ». We gratefully acknowledge the IRENI and the ADEME for financial support through a PhD fellowship (Y. Wu). The FEDER, the CNRS, the Région Nord Pas-de-Calais and the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche are also acknowledged for fundings of X-ray diffractometers. We also thank Pr. Rose-Noelle Vannier for XRD refinement.

References

[1] F. Kapteijn, J.A. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.

[2] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, X. Xu, J.A. Moulijn, Catal. Today 76 (2002) 325.

[3] S. Alini, F. Basile, S. Blasioli, C. Rinaldi, A. Vaccari, Appl. Catal. B 70 (2007) 323.

[4] B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, J.B. Butete, S. Kieger, Appl. Catal. B 27 (2000) 193.

[5] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schoffel, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 44 (2003) 117.

[6] P. Granger, P. Esteves, S. Kieger, L. Navascues, G. Leclercq, Appl. Catal. B 62 (2006) 236.

[7] F.J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López-Granados, F. Kapteijn, J.L.G. Fierro, J. Catal. 239 (2006) 340.

[8] P. Esteves, Y. Wu, C. Dujardin, M.K. Dongare, P. Granger, Catal. Today 176 (2011) 453.

[9] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, Catal. Today 137 (2008) 403.

[10] J. Pérez-Ramirez, M. Santiago, Chem. Commun. (2007) 619.

[11] M.A. Pena, J.L. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.

[12] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Appl. Catal. B 91 (2009) 596.

[13] I. Twagirashema, M. Engelmann-Pirez, M. Frere, L. Burylo, L. Gengembre, C. Dujardin, P. Granger, Catal. Today 119 (2007) 100.

[14] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55.

[15] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter 26 (2001) 12-19.

[16] D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.

[17] H. Iwakuni, Y. Shinmyou, H. Yano, H. Matsumoto, T. Ishihara, Appl. Catal. B 74 (2007) 299.

[18] H. Xia, K. Sun, Z. Liu, Z. Feng, P. Ying, C. Li, J. Catal. 270 (2010) 103.

[19] Y. Wen, C. Zhang, H. He, Y. Yu, Y. Teraoka, Catal. Today 126 (2007) 405.

[20] Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger, Appl. Catal. B 125 (2012) 149.

[21] L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, Catal. Today 85 (2003) 207.

[22] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.

[23] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, Solid State Ion. 154 (2002) 437.

[24] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, Solid State Ion. 154 (2002) 135.

[25] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, Appl. Catal. A 263 (2004) 91.

[26] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume, P. Vernoux, Appl. Catal. B 88 (2009) 438.

[27] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Ruiz, L.E. Cadus, J. Catal. 240 (2006) 245.

[28] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, Appl. Catal. B 33 (2001) 193.

[29] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 69.

[30] M.F. Sunding, K.Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 184 (2011) 399.

[31] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, J. Catal. 253 (2008) 37.

[32] S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.

[33] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadus, J. Catal. 231 (2005) 232.

[34] I.D. Fawcett, G.M. Veith, M. Greenblatt, M. Croft, I. Nowik, Solid State Sci. 2 (2000) 821.

[35] P.S. Beurmann, V. Thangadurai, W. Weppner, J. Solid State Chem. 174 (2003) 392.

[36] K. Swierczek, J. Marzec, D. Palubiak, W. Zajac, J. Molenda, Solid State Ion. 177 (2006) 1811.

[37] U. Russo, L. Nodari, M. Faticanti, V. Kuncser, G. Filoti, Solid State Ion. 176 (2005) 97.

[38] R.R. Kondakindi, A. Kundu, K. Karan, B.A. Peppley, A. Qi, C. Thurgood, P. Schurer, Appl. Catal. A 390 (2010) 271.

[39] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.C. Groen, A. Doménech, G. Mul and J.A. Moulijn, J. Catal. 214 (2003) 33.

[40] A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 244 (2006) 102.

[41] D.V. Ivanov, E.M. Sadovskaya, L.G. Pinaeva, L.A. Isupova, J. Catal. 267 (2009) 5.

[42] T. Nitadori, M.Misono, J. Catal. 93 (1985) 459.

[43] J. Christopher, C.S. Swamy, J. Mol. Catal. 62 (1990) 69.

[44] P.J. Smeets, B.F. Sels, R.M. van Teeffelen, H. Leeman, E.J.M. Hensen, J. Catal. 256 (2008) 183.

[45] P.K. Roy, R. Prins, G.D. Pirngruber, Appl. Catal. B 80 (2008) 226.

[46] G. Centi, S. Perathoner, Z.S. Rak, Appl. Catal. B 41 (2003) 143.

CHAPITRE IV : L'optimisation de la composition de surface à partir de perovskites non-stœchiométriques : Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O

Sommaire

Introduction 111
En résumé : Les faits marquants de cette étude 113

Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N_2O from nitric acid plants 115
1. Introduction 115
2. Experimental 117
3. Results and discussion 118
3.1. Evaluation of catalytic properties from temperature-programmed experiments. 118
3.2. Deactivation during long term catalytic measurements 124
3.3. Surface and bulk properties of stoichiometric $LaCoO_3$ solids 125
3.4. Surface and bulk properties of non stoichiometric $La_{1-x}CoO_3$ and $LaCo_{1-y}O_3$ solids 130
3.5. Surface and bulk properties of stoichiometric and non-stoichiometric $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids 131
3.6. Characterization of aged catalysts 134
3.7. Nature of active sites for N_2O catalytic decomposition on perovskite 137
4. Conclusion 138

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'effet bénéfique de l'incorporation de fer dans la structure $LaCoO_3$. Globalement, l'activité est reliée à la densité de cobalt accessible en surface. Toutefois, l'incorporation de fer induit un effet de synergie sur l'activité en conversion de N_2O caractérisé par un abaissement important des énergies d'activation. Parmi les compositions étudiées, $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ semble présenter le meilleur compromis. Après vieillissement, son activité demeure supérieure aux autres systèmes malgré des changements de propriétés de surface notables: perte de surface active, variation de composition et d'environnement chimique du cobalt. En effet, dans les conditions de la réaction à 900°C sous atmosphère humide, la surface n'est pas stable et se reconstruit. L'analyse de surface par XPS permet d'analyser l'étendue de ces reconstructions de surface et de constater initialement la présence systématique pour toutes les compositions d'un enrichissement de surface en lanthane. Par ailleurs, le vieillissement thermique entraîne des modifications de surface visualisées par les variations du rapport Co/Fe pouvant être attribuées à une ségrégation partielle de Co_3O_4 et surtout La_2O_3. La ségrégation de La_2O_3 et/ou Co_3O_4 à la surface de la perovskite peut modifier la mobilité des espèces *oxygène* du réseau, la conductivité anionique du matériau et, par conséquent, les propriétés catalytiques en conversion de N_2O. Différentes stratégies ont été jusqu'à présent proposées pour améliorer la stabilité des perovskites. Celles-ci consistent à substituer partiellement La par Ce et Sr en site A de la perovskite. Toutefois, la maîtrise des propriétés de surface des perovskites en particulier de leur composition est toujours à l'heure actuelle un verrou scientifique. Nous n'adopterons pas cette approche dans la poursuite de ce travail. L'objectif sera ici d'optimiser la composition massique des solides de façon à retrouver une concentration en lanthane plus faible avant et après vieillissement.

Ce chapitre est donc dédié à l'optimisation de la composition de surface en cobalt des perovskites $LaCoO_3$ et $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$. L'impact de différents rapports non-stœchiométriques B/A (B = Co et/ou Fe, A = La) a été étudié. Outre l'ajustement de la composition de surface, un autre avantage associé au développement de perovskites non-stœchiométriques réside dans le contrôle de leurs propriétés conductrices associées à la création de lacunes anioniques/cationiques. Dans ce chapitre, nous avons d'abord étudié une série de catalyseurs $La_{1-y}Co_{1-x}O_3$. Une attention particulière a été portée sur les conséquences du vieillissement sous mélange réactionnel sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O.

L'analyse par XPS permet d'étudier les reconstructions de surface lors du vieillissement. A partir de cette étude, nous pouvons donc proposer une méthode alternative pour améliorer la stabilité thermique et limiter la ségrégation en lanthane qui ne consiste pas à substituer le cation en site A de la perovskite. Cette méthode a ensuite été appliquée aux solides $La_{1-y}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.

En résumé : Les faits marquants de cette étude

Différents solides $La_{1-y}Co_{1-x}O_3$ et $La_{1-y}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ préparés par voie *« sol-gel »* puis calcinés à 900°C ont été étudiés. Leurs performances catalytiques ont été évaluées selon le même protocole décrit au chapitre II au cours d'expériences en température-programmée dans un mélange réactionnel contenant 0,1% N_2O, 5% NO, 6% O_2 et 15% de vapeur d'eau dilués dans l'hélium. L'effet du vieillissement est également examiné après exposition une nuit à 900°C sous mélange réactionnel. Les propriétés des catalyseurs sont ici comparées à 525 et 575°C montrant comme précédemment un effet inhibiteur prédominant à basse température dû vraisemblablement à l'accumulation de nitrates/nitrites chimisorbés. En revanche, cet effet ne devrait pas prévaloir au-delà de 800°C.

L'estimation des vitesses spécifiques aux deux températures considérées, montre initialement un comportement comparable pour les solides $La_{0.8}CoO_3$ et $LaCo_{0.8}O_3$. En revanche, leur résistance à la désactivation diffère, celle-ci intervenant plus rapidement sur $LaCo_{0.8}O_3$, comparé à $La_{0.8}CoO_3$. L'estimation des activités intrinsèques montre que le vieillissement altère la qualité du site actif indépendamment de la composition du solide à relier sans doute à une extraction partielle du cobalt et du lanthane de la structure pour ségréger en surface sous la forme CoO_x et LaO_x sur lesquels les NO_x vont fortement s'adsorber. D'une manière générale, l'activité n'est pas reliée à la surface spécifique. En effet, l'enrichissement en lanthane observé sur $LaCo_{0.8}O_3$ explique sans doute sa plus grande surface spécifique. Toutefois, elle n'est pas accompagnée d'un gain d'activité au contraire une perte d'activité est observée à 525 et 575°C. L'étude de la réductibilité des solides ne permet pas d'observer un accroissement notable de la mobilité des solides non-stœchiométriques en particulier pour $La_{0.8}CoO_3$. Sur ce dernier solide, on observe néanmoins une consommation supplémentaire d'hydrogène aux faibles températures qui pourrait être attribuée à la réduction d'espèces CoO_x extra-réseau. Dans le domaine de température de l'étude, cette observation semblerait en bon accord avec les énergies d'activation apparentes mesurées demeurant comparables sur $LaCoO_3$ après vieillissement, augmentant sur les solides enrichis en lanthane et, au contraire, diminuant significativement sur les solides déficitaires en lanthane. Les mêmes tendances ont été précédemment observées sur $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ où le fer présente la particularité d'augmenter la réductibilité du solide. Les meilleures caractéristiques en termes d'activité spécifique et intrinsèque sont observées sur ce catalyseur à basse température. Son comportement est sans doute à rapprocher de celui observé sur $La_{0.8}CoO_3$. Un accroissement

de la mobilité pourrait déstabiliser sa structure et occasionner de la même façon que sur les solides enrichis en fer des reconstructions de surface s'accompagnant d'une extraction partielle de cobalt présentant des propriétés catalytiques supérieures à celles du cobalt inclus dans la structure.

La seconde partie est consacrée à l'étude de structures $La_{1-y}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ non-stœchiométriques pour des compositions en lanthane 1-y = 0.8, 0.9, 1. Les propriétés du catalyseur de référence $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ étudiées dans le Chapitre III montrent une activité supérieure à l'état frais malgré une désactivation importante au cours du vieillissement. Dans le cas des solides $La_{1-y}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$, les effets conjugués d'une sous-stœchiométrie en lanthane et d'une substitution partielle de Co par Fe vont amplifier les phénomènes observés précédemment associés à la ségrégation de CoO_x. Corrélativement, une diminution du rapport atomique Co/La après vieillissement suggère une agglomération de la phase CoO_x en particulier sur $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. La perte de dispersion et d'interaction avec le support perovskite pourrait expliquer des activités plus faibles et une augmentation de l'énergie d'activation apparente devenant supérieure à celle mesurée sur $La_{0.8}CoO_3$ après vieillissement. En fait, un meilleur contrôle des propriétés de surface est obtenu sur $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Toutefois à l'état frais, les performances demeurent légèrement en deçà de celles obtenues pour $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ montrant qu'aux basses températures, la stratégie consistant à augmenter la mobilité ionique en substituant partiellement le cobalt dans des composés déficitaires en lanthane n'offre pas de gain de performances justifiant une telle démarche. En revanche, l'analyse structurale par diffraction des rayons X produit des informations importantes qui peuvent être mises à profit à haute température. Après vieillissement, on n'observe plus la détection des cristallites CoO_x détectées après calcination. Ceci signifie une re-dispersion de ces espèces au cours du vieillissement. Des essais de vieillissement supplémentaire sur des échelles de temps plus longues (3 jours) montrent une meilleure stabilité par rapport à $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.

Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N_2O from nitric acid plants

Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, P. Granger

Univ. Lille Nord de France, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide–UCCS, CNRS UMR 8181, USTL, Cité Scientifique, Bâtiment C3, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

---

Abstract:

Catalytic activity for the N2O decomposition into N_2 was investigated on perovskite-based materials in the presence of 5 vol% NO, 6 vol% O_2 and 15 vol% H_2O. This feed is typical of industrial conditions for nitric acid plants operating at high temperature (850–900°C). The catalytic properties were found to be sensitive to the surface composition as revealed by XRD and XPS. Surface reconstructions on La and Co deficient perovskites induced surface La or Co enrichment. The latter governed the catalytic properties at medium and high temperature and was related to change in oxygen mobility. The presence of water was found as an outstanding parameter to speed up structural changes at the surface. However the presence of water had globally a negative impact in the catalytic activity in N_2O decomposition. Surface changes which determined the extent of deactivation were more accentuated on Co-deficient perovskites due to La_2O_3 segregation. Higher resistance to deactivation was obtained on La-deficient perovskites such as $La_{0.8}CoO_3$ and $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Surface reconstruction was evidenced at high temperature in severe reaction conditions.

Keywords: Perovskite, LaCoO3, N2O decomposition, High temperature resistance, XPS

---

1. Introduction

There is a growing interest to minimize the emissions of nitrous oxide (N_2O) as side-product from nitric acid plants. Nitrous oxide has a global warming potential of approximately 310 times higher than that of CO_2 [1,2]. Different strategies are already

implemented at industrial scale but they are still suffering from significant drawbacks. The latter are essentially associated with a poor selectivity and sometimes a short lifetime in particular when the catalytic process is inserted in the ammonia burner. Bulk or supported mixed metal oxides and metal-loaded zeolites are developed for catalytic N_2O decomposition in nitric acid plants ($Co_2AlO_4/_{CeO2}$ by Yara International, CuO/Al_2O_3 by BASF, $La_{0.8}Ce_{0.2}CoO_3$ by Johnson Matthey and FeZSM-5 by Uhde) [1]. Recently alternative catalytic formulations were evaluated under model reaction mixture for N_2O decomposition, such as yttrium-doped zirconia [3], ceria-zirconia [4], $AB_{1-x}B'_xO_3$ perovskites with A = La or Ca, B = Mn or Fe, and B' = Cu or Ni [5], metal-substituted hexaaluminates [6], Fe_2O_3/Al_2O_3 [7] and mayenite [8].

Previous *in-situ* XRD measurements performed in our laboratory in wet atmosphere (3 vol% H_2O) at high temperature revealed the excellent thermal stability of perovskite based catalysts. This makes them suitable materials for high temperature applications especially the decomposition of nitrous oxides from nitric acid plants [9]. However, the influence of the surface composition and subsequent surface reconstructions related to the segregation of lanthanum and cobalt oxide Co_3O_4 are not clearly elucidated even though they can significantly alter the catalytic properties of $LaCoO_3$ in the decomposition of nitrous oxide. Indeed, X-ray photoelectron spectroscopy measurements usually highlight a surface atomic ratio of Co/La <1 thus reflecting a surface enrichment in lanthanum [10,11].

A possible support effect related to the presence of segregated amorphous phase at the surface of perovskite can either promote or inhibit the activity of the active phase during the catalytic decomposition of N_2O at high temperature. Higher catalytic performances are expected in the case of more crystalline surface despite the strong decrease of specific surface area. Another possibility is the segregation of lanthanum or cobalt oxide at the surface of perovskite which induces a strong support interaction. Moreover the segregation can also have a promoting/inhibiting effect towards the catalytic decomposition of nitrous oxide.

Non-stoichiometric perovskite-based catalysts have been examined in this study. The aim was to investigate induced effects of segregated oxides on perovskite with regard to the catalytic properties. Moreover, an additional aspect of practical interest was taken into account since no NO decomposition should occur to pre-serve the cost-efficiency of those typical industrial plants. To that end, the catalyst selectivity of high temperature N_2O abatement process was studied.

2. Experimental

Three series of stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts ($LaCo_{1-y}O_3$, $La_{1-x}CoO_3$ and $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) were synthesized according to a conventional sol–gel method involving a citrate route [12]. Precursors thus obtained were dried overnight at 80°C and then calcined in air at 600°C or 900°C for 8 h.

Specific surface areas were determined by N_2 physisorption at 77 K with Quantasorb Quantachrome device with suitable weight for low specific area materials. Powder X-ray diffraction (XRD) was performed at room temperature (RT) using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer working in Bragg–Brentano geometry and equipped with a LynxEye Super Speed detector. Data were collected with Cu Kα (λ = 0.154 nm) in the 10–100° 2θ range with a 0.02° 2θ step. The Fullprof Suite program [13] was used for Rietveld refinement. The Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function was chosen for the peak profiles. LaB_6 was used as standard to derive the instrument resolution. An isotropic size parameter of Gaussian character was refined to take into account the contribution of sample in the broadening of Bragg peaks.

XPS experiments were performed using an AXIS Ultra DLD Kratos spectrometer equipped with a monochromatised aluminium source (150 W) and charge compensation gun. The analyzer was operated in a constant pass energy mode (E_{pass} = 40 eV). All binding energies were referenced to the C 1s core level at 285 eV. The peak areas were estimated after subtracting backgrounds according to the procedure suggested by Shirley [14]. A special attention was required for the estimate of surface atomic Co/La and Fe/La ratios after the subtraction of the Auger contributions from Fe and Co respectively.

H_2-temperature-programmed reduction experiments (H_2-TPR) were carried out in a Micromeritics Autochem II 2920 with 5 vol% H_2 in Ar and a gradual heating rate of 5°C/min.

Catalytic decomposition of N_2O was studied in a fixed-bed flow reactor in temperature-programmed conditions (20–900°C, 2°C/min) using 0.7 g of catalyst. The total flow rate was adjusted to 15 L h^{-1} in order to get a gas hourly space velocity of approximately 30,000 h^{-1}. The reactant mixture was composed of 0.1 vol% N_2O, 5 vol% NO, 6 vol% O_2, 15 vol% H_2O and balanced by He. A second catalytic test was performed after ageing overnight at 900°C under reactant mixture (labeled as ageing procedure) in order to characterize the stability of our catalysts. The concentration of N_2O was followed with a dispersive IR analyser for N_2O detection (Emerson XStream). Part of effluents was then diluted eleven-fold by means of mass flow controllers before quantification of NO and NO_2 with a NO_x analyzer

(Thermo 42i-HL) using chemiluminescence detection. N_2O conversion was calculated according to equation (1) with $F_{N2O,inlet}$ and $F_{N2O,outlet}$ standing for respectively inlet and outlet molar flow of N_2O.

$$X_{N_2O} = \frac{F_{N_2O,inlet} - F_{N_2O,outlet}}{F_{N_2O,inlet}} \qquad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Evaluation of catalytic properties from temperature-programmed experiments

The catalytic activity for the N_2O decomposition into N_2 has been evaluated in the presence of 5 vol.% NO, 6 vol.% O_2 and 15 vol.% H_2O. This feed is a typical composition of a gas leaving industrial ammonia burner from nitric acid plants operating at high temperature. It is worthwhile to note that, up to now, most of the catalytic tests earlier reported in the literature were achieved at lab-scale far from real exhaust gas composition [1,4]. For example, low NO_x concentration can be considered as favorable conditions. Moreover at high temperature operating conditions, NO_x conversion must be avoided to preserve high yields of nitric acid. In our operating conditions, it was found that no NO conversion occurs above 600°C for all tested samples. This emphasizes the high selectivity of perovskite-based materials for such type of application thus opening practical interests. Below that temperature, significant oxidation of NO to NO_2 takes places (results not shown). The conversion of N_2O usually starts significantly above 500°C when the production of NO_2 becomes thermodynamically unfavored. Furthermore the desorption/decomposition of those ad-NO_x species takes place as reported elsewhere [15]. Fig. 1 compares temperature programmed-conversion curves recorded for the decomposition of N_2O on calcined samples (A) and on overnight aged catalysts (B). Qualitative comparisons can be achieved by examining the shift observed on the light-off curves towards higher temperature which highlights a detrimental effect on the catalytic performance. Based on such comparisons, a beneficial effect of Fe incorporation is discernible on calcined stoichiometric samples whereas the reverse tendency seems to be observed on La-deficient based perovskites. This detrimental effect accentuates with a gradual decrease in La concentration on fresh catalyst.

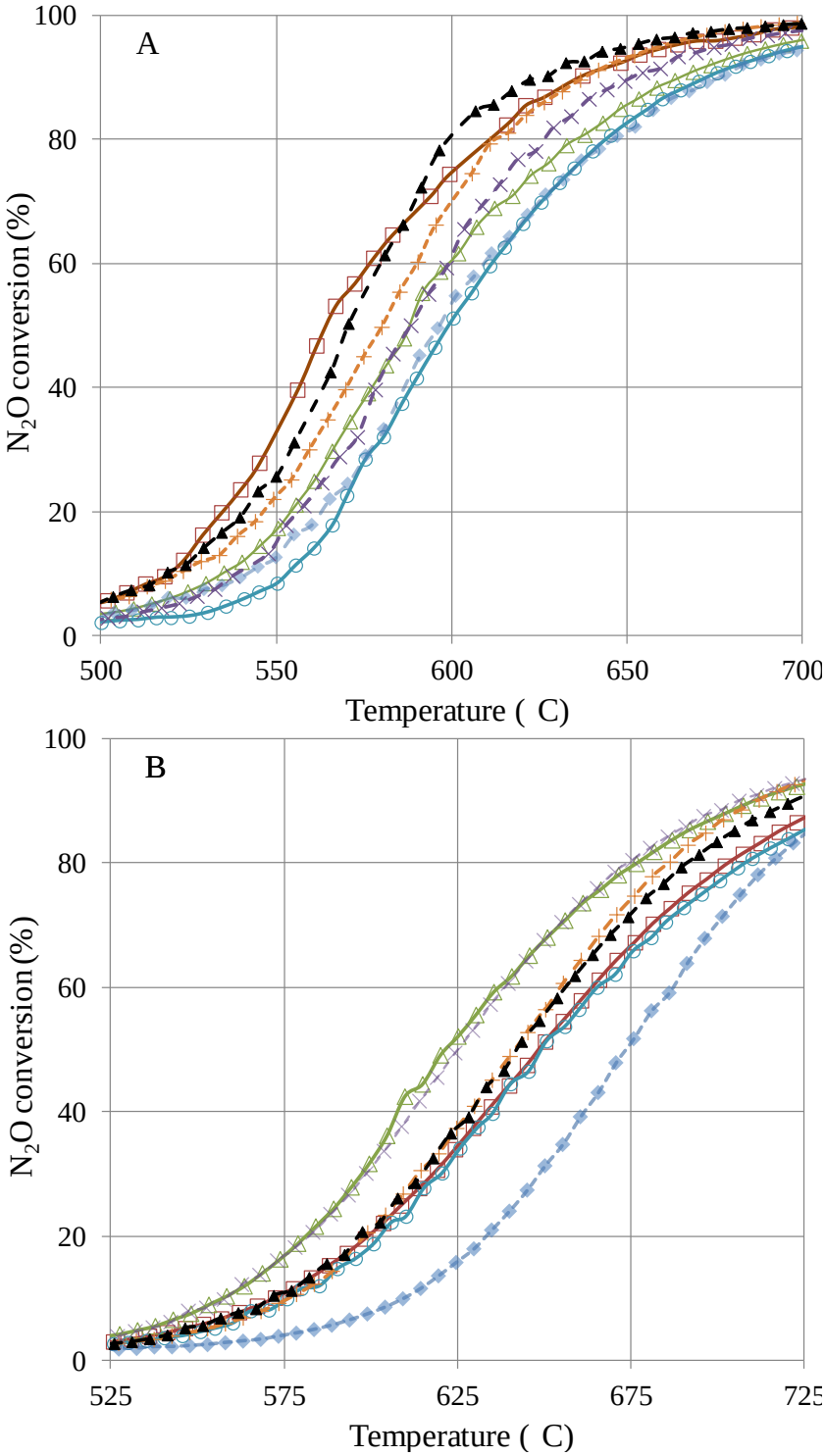


Fig. 1: Comparison of N_2O conversion during the temperature-programmed reaction under He+0.1% N_2O+5% NO+6% O_2+15% H_2O of calcined sample (A) at 600°C: $LaCoO_3$ (▲) and at 900°C: $LaCoO_3$ (+), $LaCo_{0.8}O_3$ (♦), $La_{0.8}CoO_3$ (x), $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (□), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (Δ) and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (○) and after ageing thermal treatment at 900°C (B).

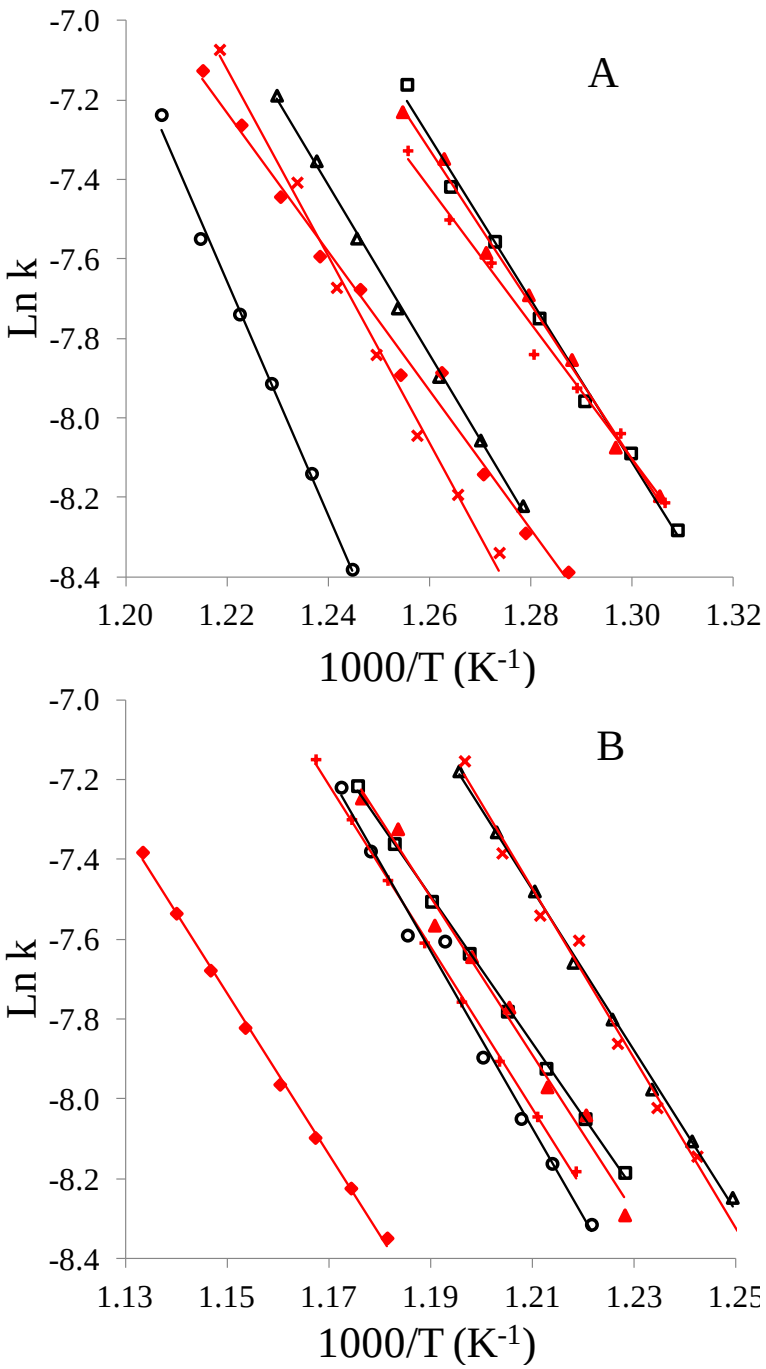


Fig. 2: Arrhenius plot over the N_2O conversion range from 4% to 12% during the temperature-programmed reaction under He+0.1% N_2O+5% NO+6% O_2+15% H_2O of calcined sample (A) at 600°C: $LaCoO_3$ (▲) and at 900°C: $LaCoO_3$ (+), $LaCo_{0.8}O_3$ (♦), $La_{0.8}CoO_3$ (x), $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (□), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (Δ) and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (○) and after ageing thermal treatment at 900°C (B).

Table 1: Catalytic performances of $La_{1-x}Co_{1-y}O_3$ and $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids in N_2O decomposition.

Theoretical composition	$T_{calcination}$ (°C)	T_{50}[a] (°C)		Apparent activation energy (kJ/mol)		Specific reaction rate ($mol.s^{-1}.g^{-1}$)[b]		Intrinsic reaction rate ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)[b]	
		Calcined	Aged	Calcined	Aged	Calcined	Aged	Calcined	Aged
$LaCoO_3$	600°C	570	642	162	164	3.7×10^{-8}	2.5×10^{-8}	2.5×10^{-9}	1.2×10^{-8}
$LaCoO_3$	900°C	580	642	142	168	3.3×10^{-8}	2.3×10^{-8}	7.1×10^{-9}	0.8×10^{-8}
$LaCo_{0.8}O_3$	900°C	596	673	145	167	1.9×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.6×10^{-9}	0.7×10^{-8}
$La_{0.8}CoO_3$	900°C	588	625	195	177	2.0×10^{-8}	3.8×10^{-8}	8.4×10^{-9}	2.4×10^{-8}
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900°C	563	648	170	153	4.3×10^{-8}	2.5×10^{-8}	9.6×10^{-9}	0.9×10^{-8}
$La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900°C	588	622	178	167	2.4×10^{-8}	3.9×10^{-8}	9.4×10^{-9}	2.1×10^{-8}
$La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900°C	599	649	245	184	1.1×10^{-8}	2.3×10^{-8}	5.2×10^{-9}	1.4×10^{-8}

[a] Temperature corresponding to 50% N_2O conversion.
[b] Measured at 535°C for calcined catalysts and 575°C for aged catalysts.

Additional information can be further related to changes in surface properties. Arrhenius plots were calculated from N_2O conversion obtained during temperature-programmed experiments on catalysts calcined at 600°C or 900°C firstly (Fig. 2a) and on the same catalysts aged overnight under reaction conditions at 900°C secondly (Fig. 2b). Activation energy values reported in Table 1 have been calculated from the slope of the Arrhenius plots. Rate constants calculated from Eq. (2) were used where W stands for the mass of catalyst, Q_0 the total flow rate and k the rate constant. Eq. (2) is established for a plug flow reactor and takes into account a first order kinetic reaction for N_2O decomposition as reported elsewhere [19] and also verified in this study on $LaCoO_3$. TPR conversions (X_{N2O}) considered in these calculations were in the range 4–12%.

$$k = \frac{Q_0}{W} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{N_2O}}\right) \qquad (2)$$

The specific reaction rate was calculated according to Eq. (3). $F_{N2O,inlet}$ stands for the molar flow rate for N_2O at the inlet of the reactor.

$$r = k \frac{F_{N_2O,inlet}(1 - X_{N_2O})}{Q_0} \qquad (3)$$

Internal diffusion should not occur significantly in this conversion range according to the estimate of the effectiveness factor η in our experimental conditions. The effectiveness factor η was estimated based on the calculation of the Weitz modulus given by Eq. (4). This corresponds to the modified criteria $\phi^2\eta$ related to none isothermal reactions and taking into account any apparent reaction order values.

$$\phi^2\eta = R^2 \frac{r\,\rho_p}{C\,D_e} \qquad (4)$$

R represents the radius of the grain ~7.5×10^{-5} m, r the specific reaction rate at 600°C, ρ_p the catalyst density (6.4×10^5 g m^{-3}), C the inlet concentration of gaseous N_2O (0.04 mol m^{-3}), D_e the effective diffusion coefficient (~1.1×10^{-4} m^2 s^{-1}) in a Knudsen regime [16]. The estimates for the Weisz modulus ϕ remained very low (~1.2×10^{-5}) and corresponded to numerical solutions for η very close to the unity. The occurrence of heat transfer was also evaluated on the basis of the calculation of the Prater number β_1 ~2.2×10^{-5} taking into account a thermal conductivity coefficient λ_e of approximately 17.0 W m^{-1} K^{-1} [17]. Accordingly, the maximum deviation in temperature between the core and the surface of the grain should not exceed 0.02°C in this present study [18]. Based on these calculations, the estimates of the apparent activation energy collected in Table 1 are of the same order of

magnitude than those already reported over mixed oxides [19]. This trend underlines the absence of significant external diffusion. Furthermore it emphasizes the fact that these measurements were achieved in chemical regimes with the absence of significant heat and mass transfer phenomena. Specific rates calculated on freshly-prepared catalysts at 535°C and aged samples at 575°C reported in Table 1 are also compared. The specific reaction rate values are smaller than that obtained under He + N_2O reported by Kondratenko et al. [20] or Perez-Alonso et al. [21]. Strong inhibition by O_2, NO and H_2O can explain the smaller values obtained in the present study. At low temperature, it was earlier found that the stabilization of strongly chemisorbed nitrate species likely block the oxygen mobility and subsequent N_2O decomposition [22]. This effect has been verified on $LaCoO_3$ calcined at 900°C from steady state kinetics measurements at 490°C (conversion 2–5%). A negative apparent order with respect to the partial pressure of NO, O_2 and H_2O of approximately −0.2, −0.2 and −0.5 was thus highlighted.

More obvious comparisons can be obtained from the intrinsic rate values expressed per m^2 which led to the highest value on $La_{0.8}CoO_3$ calcined at 900°C. The decrease of intrinsic reaction rate after ageing was less significant on $La_{0.8}CoO_3$ than on aged $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.8}O_3$.

Parallel to these observations significant deviations are observable on the apparent activation energy with a significant decrease on $La_{0.8}CoO_3$ after ageing whereas the reverse trend is seen for $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.8}O_3$.

Interestingly, a beneficial effect of Fe incorporation was only noticeable on stoichiometric samples whereas the reverse tendency was observed on La-deficient based perovskites. As observed, the detrimental effect accentuates with a gradual decrease in La content.

Possible segregation of cobalt on calcined $La_{0.8}CoO_3$ and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ was related to a drastic increase in the apparent activation energy of the calcined samples. After ageing, deactivation of all the catalysts was observed with a shift of light-off curves towards higher temperature. Specific and intrinsic activities also decreased while a decrease in E_{app} was observed highlighting a compensation effect except on La-enriched samples. The decrease in E_{app} was less accentuated on $La_{0.8}CoO_3$ and on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ which underlines a slower deactivation.

Deactivation led to a significant loss of activity but the reactivity sequence previously established on the calcined samples differed from that obtained on aged samples. Clearly the highest intrinsic activity was observed on $La_{0.8}CoO_3$. Further iron incorporation provided

synergy effects on specific reaction rate. On the contrary, a slight detrimental effect was discernible when examining the specific and intrinsic rates on $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ even if a decrease in the apparent activation energy was noticeable. This effect is attenuated on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ but still persists in lower extent with the same trend on E_{app}. Hence, remarkable catalytic activities were shown for $La_{0.8}CoO_3$ and $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ after an ageing procedure. Specific surface composition could be expected for slightly La-deficient perovskites.

3.2. Deactivation during long term catalytic measurements

Catalytic activity was followed after ageing procedure during 3 days under reaction mixture on $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. The temperature profile is presented in Fig. 3. N_2O conversion was complete during ageing procedure at 900°C on both samples. For a better assessment of the stability, the N_2O conversion was compared at 632°C in order to evaluate the extent of deactivation during a long term ageing at 900°C. After overnight ageing, the reconstruction of the surface was supposed to be almost complete. The N_2O conversion at 632°C is 54% after overnight ageing and 43% after the additional 3 days of ageing on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. The change of temperature to balance the decrease of N_2O conversion was calculated with the apparent activation energy previously estimated on aged catalyst. In order to reach the same conversion (54%), the temperature should be increased from 632°C to 641°C which corresponds to a shift of 9°C. Previous shift of temperature observed during first ageing procedure was 34°C (Table 1). The decrease of deactivation from 34°C to 9°C clearly underlined the stabilization of catalytic properties in reaction conditions. Obviously, the deactivation of catalysts took place in the first few hours in reaction conditions. Then the stabilization of catalytic properties was obtained. The complete N_2O catalytic conversion around 900°C was then expected to be maintained for a long time in such severe conditions.

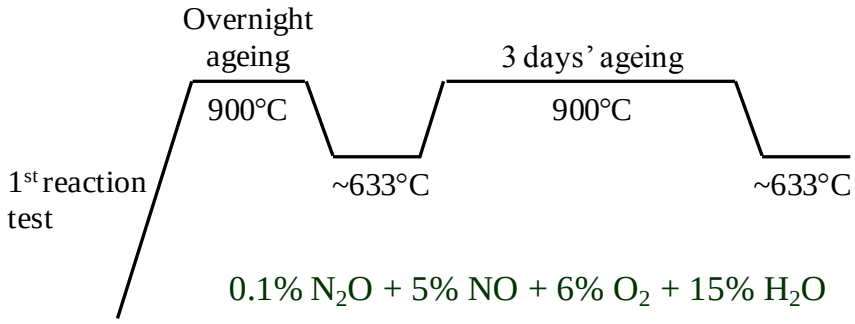


Fig. 3: Temperature profile used for the stability tests of catalytic performances on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$.

A similar procedure was performed on stoichiometric $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and the N_2O conversion at 635°C were respectively 45% after overnight ageing and 37% after the additional 3 days ageing. The lower conversion level is in agreement with previous catalytic measurements. The calculation of corresponding ΔT to reach 45% conversion is 9°C after 3 days ageing when determined with previously calculated apparent activation energy. This value is smaller than that obtained during the first ageing procedure (85°C, Table 1) underlining the progressive stabilization of perovskite. Clearly, the lower lanthanum content between $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ prevents the deactivation of catalytic performances at high temperature in reaction conditions.

3.3. Surface and bulk properties of stoichiometric $LaCoO_3$ solids

XRD patterns recorded on the $LaCoO_3$ solids put into evidence the rhombohedral perovskite structure for both calcination temperatures (Fig. 4A and B, XRD patterns (a) currently identified by the appearance of a doublet at 2θ = 32.8–33.2° on the main X-ray lines. An increase of calcination temperature to 900°C led to an increase of the crystallite size associated to a sharp decrease of the specific surface area from 15 m^2/g to 4.6 m^2/g (Table 2). Such structural features are of great importance for high temperature catalytic applications since intrafacial mechanism involving oxygen lattice usually prevails. In this present study the oxygen mobility and related formation of oxygen defects would govern the catalytic properties in N_2O decomposition as earlier discussed [9]. Accordingly, Royer et al. [23] suggested a simple model for depicting the morphology of perovskites and the formation of agglomerates concluding that the oxygen mobility is enhanced on the small crystallites. However, it was earlier stated that oxygen availability is also facilitated by a faster diffusion process along the grain boundaries. A rough estimation of theoretical surface S_{th} from the crystallite size in Table 2 can be compared with the BET surface S_{BET} calculated from nitrogen physisorption. The S_{th}/S_{BET} ratio corresponds to the fraction of surface lost by agglomeration between crystal domains as earlier explained [24]. Variations observed on S_{th}/S_{BET} ratio reported in Table 2 essentially show that the loss of specific surface area with a raise in calcination temperature is due to the growth of the perovskite crystallites. Similar trend takes place when calcined $LaCoO_3$ at 600°C is aged under reactive conditions at 900°C in wet atmosphere with a significant increase in the crystal size domain. These results underline the decrease of catalytic performances when sintering occurs during reaction or after calcination at high temperature.

Table 2: Structural and textural properties of $La_{1-x}CoO_3$, $LaCo_{1-y}O_3$ and $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids.

Theoretical composition	$T_{calcination}$ (°C)	Structure[a]		S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)		Crystallite size (nm)		S_{th} ($m^2.g^{-1}$)[b]		S_{th}/S_{BET}	
		Calcined	Aged	Calcined	Aged	Calcined	Aged	Calcined	Aged	Calcined	Aged
$LaCoO_3$	600	R	R	15	2.0	14.4	94.5	57.2	8.7	3.8	4.4
	900	R	R	4.6	2.8	63.2	104.6	13.0	7.9	2.8	2.8
$LaCo_{0.8}O_3$	600	R+La_2O_3	-	18.7	-	11.2	-	73.5	-	3.9	-
	900	R+La_2O_3	R+$La(OH)_3$	11.9	1.3	34.1	44.2	24.1	18.6	2.0	14.3
$LaCo_{0.6}O_3$	600	R+La_2O_3	-	21.2	-	6.5	-	126.6	-	6.0	-
$La_{0.8}CoO_3$	900	R+Co_3O_4	R+Co_3O_4+CoO	2.4	1.6	119.5	132.9	6.9	6.2	2.9	3.9
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900	R	R	4.5	2.7	67.0	55.5	12.3	14.8	2.7	5.5
$La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900	R+Co_3O_4	R	2.5	1.9	98.5	94.4	8.4	8.7	3.3	4.6
$La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900	R+Co_3O_4	R+Co_3O_4+CoO	2.2	1.6	72.4	70.9	11.4	11.6	5.2	7.3

[a] R: rhombohedral perovskite phase.

[b] S_{th}, specific surface area calculated assuming cubic particles of size D_p (crystallite size from Rietveld refinement) and a density (ρ) of $LaCoO_3$ equal to 7.29 g/cm^3, $S_{th}=6/(\rho*D_p)$.

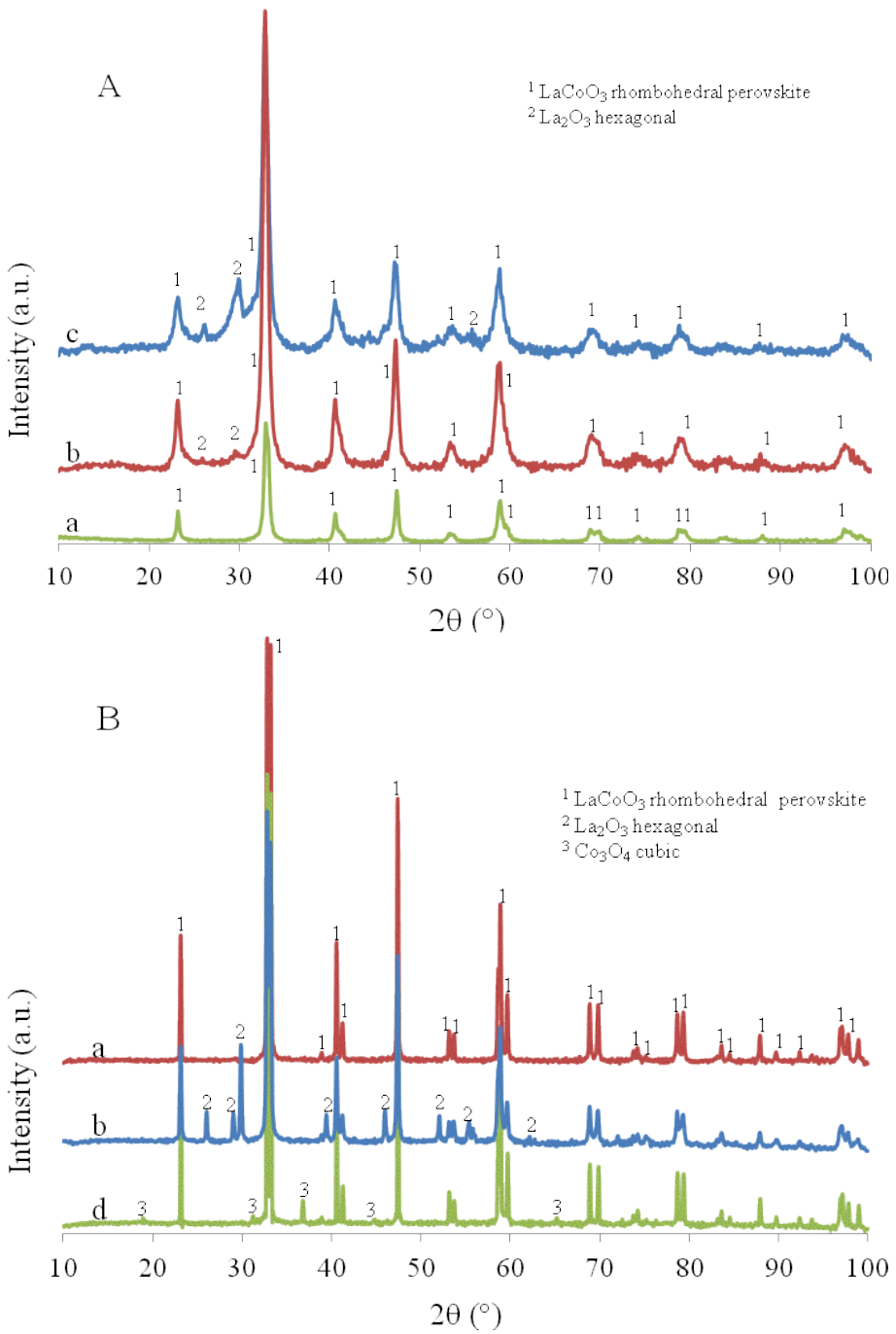


Fig. 4: XRD patterns of $LaCoO_3$ (a), $LaCo_{0.8}O_3$ (b), $LaCo_{0.6}O_3$ (c) and $La_{0.8}CoO_3$ (d) samples after calcination at 600°C (A) or 900°C (B).

The reducibility of Co based species has been examined from H_2-temperature-programmed reduction experiments. Such experiments usually highlight the mobility and the reactivity of surface and bulk oxygen species from the perovskite ascribed to the strength of the Co-O bond depending on the chemical environment. Clearly, the reducibility of $LaCoO_3$ is influenced by the calcination temperature (Fig. 5). The typical profile related to H_2 consumption exhibits two temperature domains corresponding to the reduction of Co^{3+} into

Co^{2+} around 250–450°C and the subsequent reduction of Co^{2+} into Co_0 above 500°C. This two-steps reduction process is in agreement with the values calculated for the atomic H/Co ratio from H_2 uptakes of respectively ~1 and ~2 according to the margin of error [9]. As observed, the maximum of both reduction peaks of $LaCoO_3$ is shifted to higher temperature when the perovskite is calcined at 900°C. This is in agreement with previous observations reported by Royer et al. [24]. The latter underlined a densification with an increase in calcination temperature which induces a lowering of the free surface between the crystallites. However, in our case the crystallite growth after calcination at 900°C is likely the most significant property associated to a higher resistance to diffusion on larger crystallites further explaining the shift of the reduction processes to higher temperature.

In parallel to modifications in structural properties according to the calcination temperature, significant changes in surface composition might take place as illustrated by Chiarello et al. [25]. These authors observed the preservation of the perovskite $LaCoO_3$ structure up to 600°C and then partial segregation of Co_3O_4 at 800°C. Surface compositions as well as oxidation states of elements have been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The detail of XPS photopeaks are presented in the supporting information which can be downloaded. XPS spectra (Fig. S1) confirm the theoretical oxidation state of La^{3+}, Co^{3+} as well as lattice oxygen O^{2-} from $LaCoO_3$. Contributions from hydroxyl groups and carbonate species which can be formed after storage in air are also clearly evidenced.

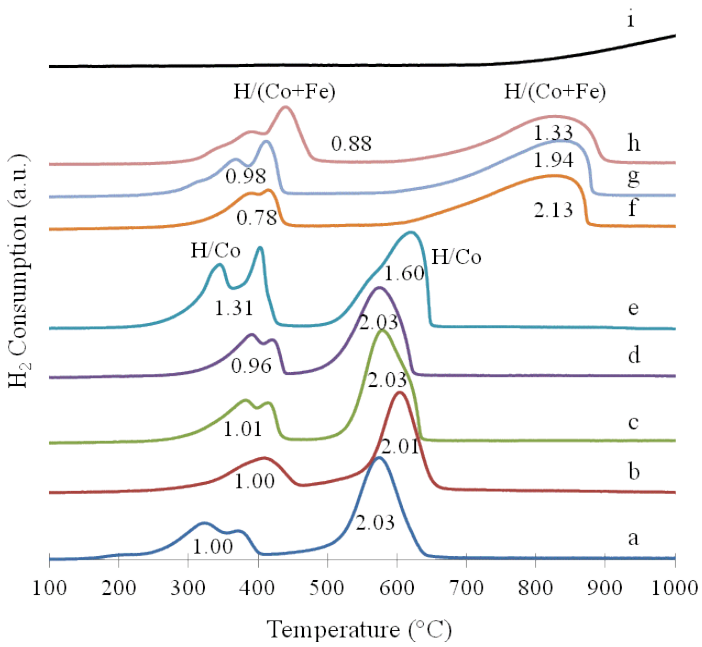


Fig. 5: H_2-TPR profiles of samples calcined at 600°C: $LaCoO_3$ (a), $LaCo_{0.8}O_3$ (b), and samples calcined at 900°C: $LaCoO_3$ (c), $LaCo_{0.8}O_3$ (d), $La_{0.8}CoO_3$ (e), $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (f), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (g), $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (h) and $LaFeO_3$ (i). H/Co or H/(Co+Fe) atomic ratio calculated from H_2 consumption and Co, Fe loadings.

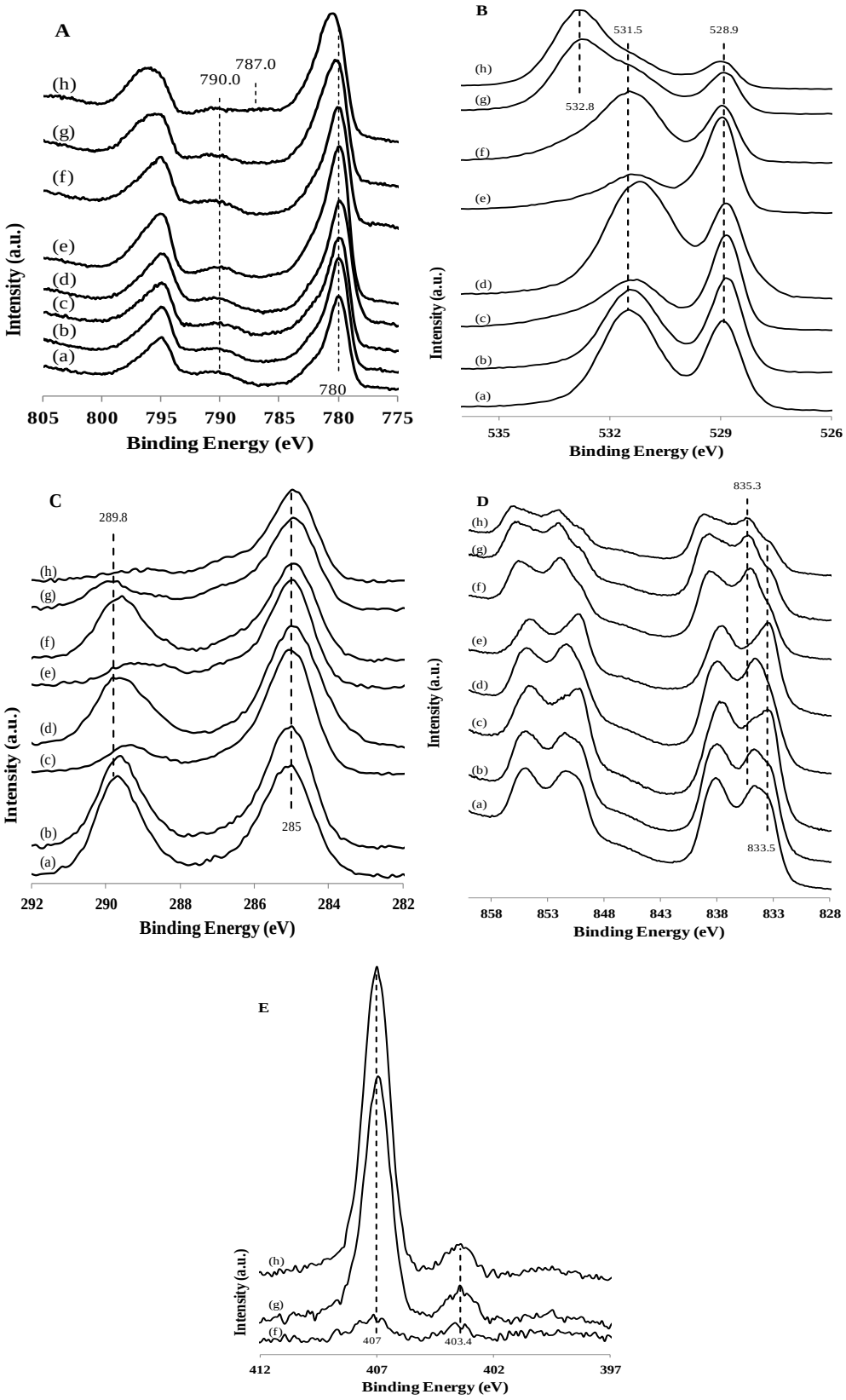


Fig. S1: Co 2p (A), O 1s (B), C 1s (C), La 3d (D), N 1s (E) photopeaks of catalysts calcined at 600°C: $LaCo_{0.6}O_3$ (a), $LaCo_{0.8}O_3$ (b), and calcined at 900°C: $LaCoO_3$ (c), $LaCo_{0.8}O_3$ (d), $La_{0.8}CoO_3$ (e) and after catalytic measurements with ageing: $LaCoO_3$ (f), $LaCo_{0.8}O_3$ (g), $La_{0.8}CoO_3$ (h).

3.4. Surface and bulk properties of non stoichiometric $La_{1-x}CoO_3$ and $LaCo_{1-y}O_3$ solids

Two series of perovskite-based solids were synthesized with a non-stoichiometry on either A-site (i.e. $La_{1-x}CoO_3$) or B-site (i.e. $LaCo_{1-y}O_3$) and then calcined at either 600°C or 900°C. XRD patterns clearly underline that perovskite structure is the main crystalline phase whatever the deficiency on A or B element as compared to the stoichiometric $LaCoO_3$ reference (Fig. 4).

After calcination of $La_{0.8}CoO_3$ at 900°C, bulk Co_3O_4 species are detected coexisting with the rhombohedral $LaCoO_3$ perovskite structure as reported elsewhere [25]. On the contrary, a slight segregation of La_2O_3 characterised by X-ray lines at 2θ = 26.1, 29.0 and 29.9° is shown on $LaCo_{0.8}O_3$ solid after calcination at 600°C which intensifies on $LaCo_{0.6}O_3$. It is noteworthy that this tendency for La_2O_3 segregation is even more marked after calcination at 900°C as shown in Fig. 4B (XRD pattern b). Similar tendencies previously established on stoichiometric samples characterize A-and B-deficient perovskites with a strong detrimental effect of the calcination temperature on the specific surface area ascribed to a significant crystallite growth. Agglomeration processes prevail during ageing under reactive atmosphere at 900°C particularly on $LaCo_{0.8}O_3$. In that case the comparison of the S_{th}/S_{BET} ratio and crystallite size suggests that the loss of specific surface area is not only provoked by a densification of the perovskite crystallites. In fact, the influence of segregated phase such as La_2O_3 is not taken into account in the geometrical model for S_{th} calculation. As a matter of fact, partial segregation of monometallic oxides out of the perovskite structure strongly influences the specific surface area S_{BET} (Table 2). A subsequent increase of the specific surface area of $LaCo_{1-y}O_3$ series calcined at 600°C suggests that La_2O_3 segregation mainly contributes to the continuous development of the surface up to 21.2 m^2/g. Clearly, the extraction of oxidic La species and further segregation of La_2O_3 outside the rhombohedral perovskite is accentuated after calcination at 900°C. Moreover it is essentially responsible of the quite high value of specific surface area of 11.9 m^2/g obtained for $LaCo_{0.8}O_3$ even if La_2O_3 is not the main crystalline phase.

H_2-TPR curves recorded on non-stoichiometric samples are reported in Fig. 5. As compared to $LaCoO_3$, the reduction processes on $LaCo_{0.8}O_3$ are delayed to higher temperatures on the calcined samples at 600°C (see Fig. 5b). The decrease in reducibility can be explained from excess lanthanum which likely agglomerates at the surface and then limits the accessibility to perovskite surface. On the other hand, the H_2-TPR profile of non-stoichiometric $LaCo_{0.8}O_3$ perovskite calcined at 900°C is similar to the stoichiometric one

with comparable values for the atomic H/Co ratio. This is in agreement with the cobalt content and a successive two-step reduction processes of Co^{3+} to Co^{2+} and then to Co^0 for $LaCo_{0.8}O_3$.

A different behavior is observed on $La_{0.8}CoO_3$ calcined at 900°C with the presence of two distinct peaks at low temperature and a relative increase in intensity of the lowest temperature H_2 uptake (Fig. 5e). This could reflect an enhancement of the Co_3O_4 segregation which is more reducible than Co species from perovskite lattice. The complete reduction of Co_3O_4 into Co^0 proceeds at low temperature starting at 350°C (with theoretical H/Co = 0.53) with two reduction peaks according to the literature [26]. Such behaviour can explain the higher H/Co value observed at low temperature. The partial reduction of Co^{3+} inside the perovskite structure into Co^{2+} (with theoretical H/Co = 0.8) is observed afterwards. Further reduction of Co^{2+} to Co^0 (H/Co = 1.62) at high temperature also exhibits a complex feature with the presence of a shoulder near 550°C and a main peak at 620°C. The formation of cobalt or lanthanum oxide segregated at the surface of perovskite which was previously evidenced leads to a decrease of catalytic performances.

Despite the typical spectral features related to the perovskite systems, excess of lanthanum on $LaCo_{1-y}O_3$ samples leads to an extensive formation of carbonates at the surface as revealed by XPS (Fig. S1). On the other hand, the formation of carbonate is strongly attenuated on $La_{0.8}CoO_3$ catalyst. The occurrence of carbonate species accumulated at the surface could limit the accessibility of active sites or limit the oxygen mobility. In the series of $La_{1-x}Co_{1-y}O_3$ catalysts, $LaCo_{0.8}O_3$ which presented a higher carbonate related signal also exhibits poorest catalytic performances after calcination.

3.5. Surface and bulk properties of stoichiometric and non-stoichiometric $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids

As found, sintering processes usually arise during thermal treatments at high temperature on calcined samples at 900°C and particularly under reaction conditions in wet conditions. Such trends earlier evidenced [11,27,28] induce a significant loss of specific surface area which can be equally explained on the basis of our results by a crystallite growth and agglomeration processes due to partial extraction of monometallic Co and/or La respectively on A and B-deficient perovskites. It was found that those phenomena alter the reducibility in connection to oxygen mobility. Subsequent incorporation of iron in $LaCoO_3$ based perovskite has been earlier investigated essentially for combustion applications [11]

and for the Fischer–Tropsch synthesis [29]. Partial substitution of perovskite would enhance the formation of anionic vacancies and unusual oxidation state for the cations located in the B-site [30]. Hence, in order to improve the resistance of the perovskite towards sintering processes, the partial substitution of cobalt by iron has been investigated with the synthesis of $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solid. A solid solution is obtained for $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ with a rhombohedral perovskite structure (Fig. 6). Similar specific surface area with that of $LaCoO_3$ is also obtained (Table 2). The progressive decrease in lanthanum content in Fe-modified perovskite induces a segregation of cobalt oxide Co_3O_4 and a correlative decrease in specific surface area. Let us note that Fe incorporation has no significant effect on the crystallite growth which does not vary significantly. On the other hand, it is worthwhile to note that further densification proceeds more significantly on non-stoichiometric $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ perovskite. Hence, more extensive extraction of Co_3O_4 is likely responsible of the gradual decrease of the specific surface area.

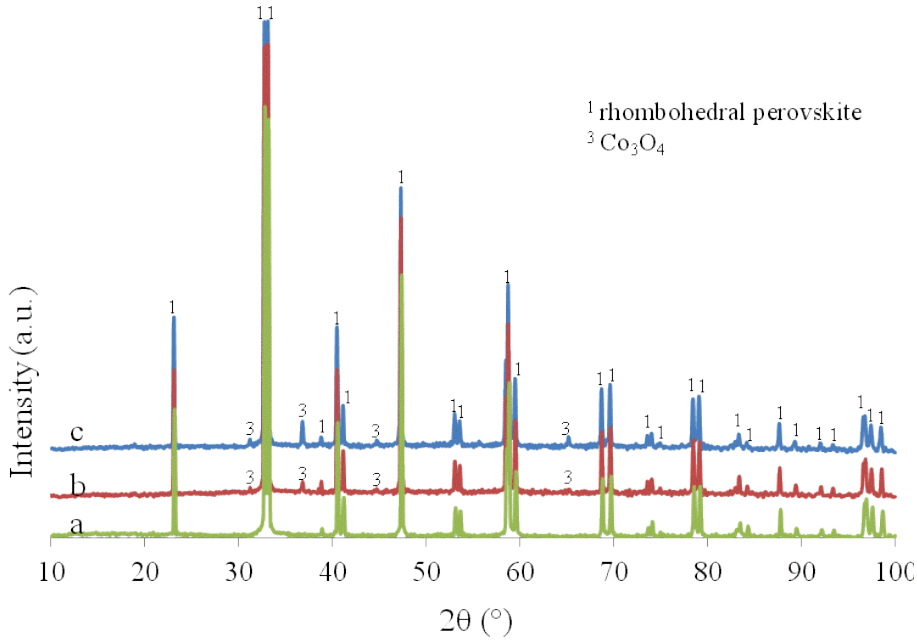


Fig. 6: XRD patterns of $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (a), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (b) and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (c) samples after calcination at 900°C.

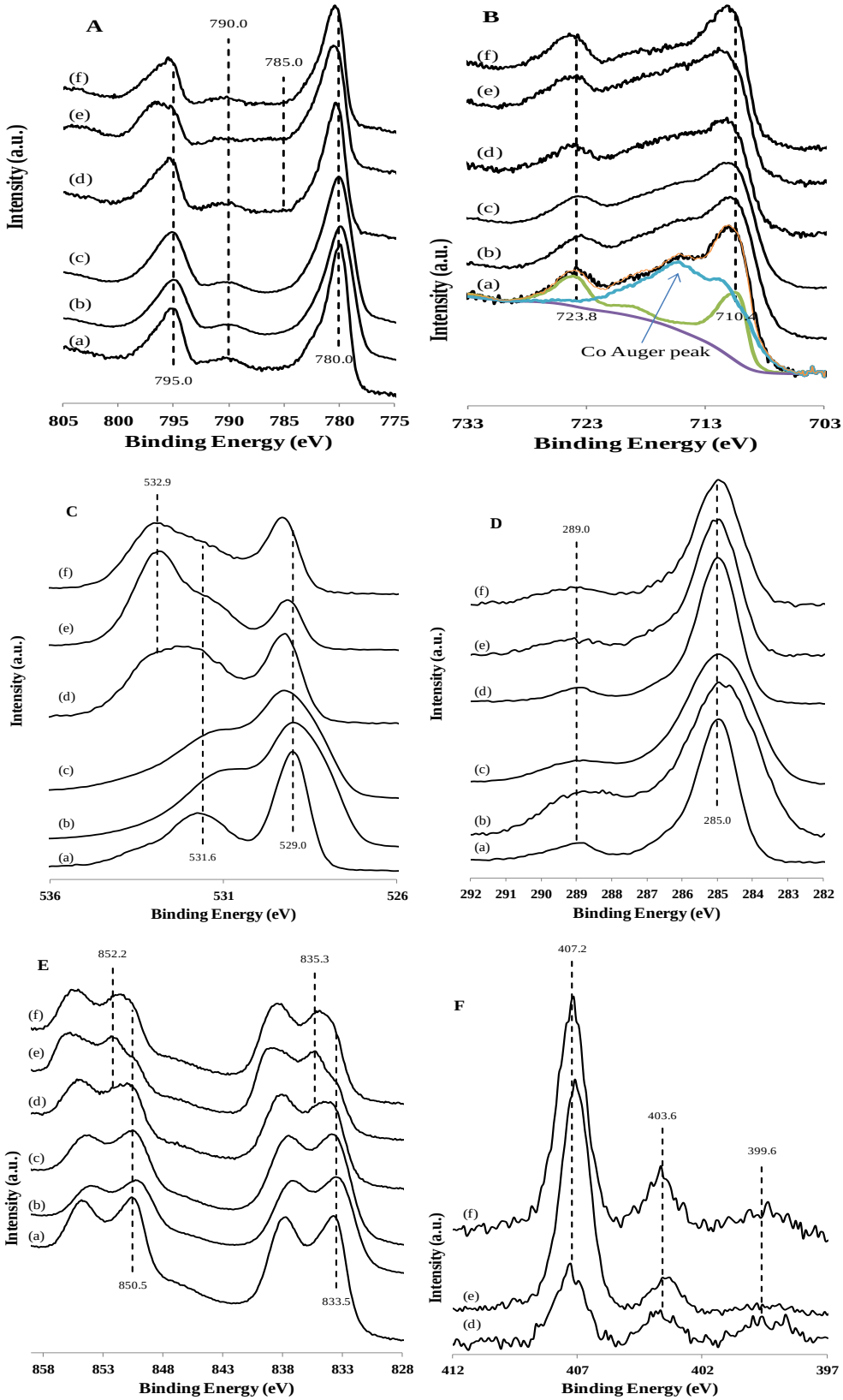


Fig. S2: Co 2p (A), Fe 2p (B), O 1s (C), C 1s (D), La 3d (E), N 1s (F) photopeaks of catalysts calcined at 900°C: $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (a), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (b) and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (c), and after catalytic measurements with ageing: $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (d), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (e) and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (f).

The reducibility of this series of catalysts is compared by using H_2-temperature-programmed reduction (Fig. 5). The reduction of Co^{3+} into Co^{2+} is also observed at low temperature after the addition of iron. However the reduction of Co^{2+} into Co^0 becomes strongly delayed at high temperature, thus underlining the stabilization of the perovskite structure in the presence of iron. The reducibility is not significantly affected by the lanthanum's non-stoichiometry. Atomic H/(Co+Fe) ratio are in agreement with the overall reduction of oxidic cobalt and iron species into Co^0 and Fe^0 respectively during H_2-TPR. This observation emphasizes a strong enhancement of the reducibility of iron after Co incorporation as compared to the H_2-TPR curve recorded on $LaFeO_3$ (Fig. 5i). In this latter case no significant H_2 uptake is discernible. Such tendencies have been reported elsewhere [11,31] showing only the reduction of Fe^{4+} to Fe^{3+} at moderate temperature that would correspond to free iron oxide outside the perovskite structure. We did not observe the segregation of bulk detectable oxidic iron species which could be observed on highly Fe loaded perovskite exhibiting an orthorhombic structure. The atomic H/Co ratio observed at low temperature on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ is in agreement with the complete reduction of Co^{3+} to Co^0 from Co_3O_4 and Co^{3+} to Co^{2+} from perovskite (theoretical value H/Co = 0.97). At higher temperature, the atomic H/Co ratio corresponds to the reduction of Co^{2+} to Co^0 and Fe^{3+} to Fe^0 from perovskite (theoretical value H/(Co+Fe) = 2.0).

Oxidation states of elements of $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ catalysts obtained from XPS measurements (Fig. S2) are in agreement with the perovskite structure and the progressive formation of Co^{2+} from Co_3O_4 segregation. The most important information is related to the progressive decrease of carbonate species content as the lanthanum content in the formulation decreases.

3.6. Characterization of aged catalysts

In order to explain surface reconstructions that might occur during ageing under reactive conditions, bulk and surface characterization were achieved on aged samples. First aspect which can involve deactivation is related to the sintering of solid generally associated with decrease of specific surface area as earlier discussed. The presence of water is found as outstanding parameter in determining the extent of surface reconstruction taking place at 900°C under reactive conditions. Characterization of aged catalysts confirms strong decrease of specific surface area after catalytic measurements of $LaCoO_3$, $La_{0.8}CoO_3$ and $LaCo_{0.8}O_3$ solids. The most important decrease arises for $LaCo_{0.8}O_3$. XRD pattern of aged $LaCo_{0.8}O_3$

catalyst puts into evidence the transformation of segregated La_2O_3 into $La(OH)_3$ (Fig. 7) accompanied by an increase in the crystallite size from 34.1 to 44.2 nm. The comparison of the ratio S_{th}/S_{BET} also reveals a more extensive agglomeration lowering the accessible surface. A correlative decrease in the oxygen mobility could explain comparable intrinsic activities recorded on aged $LaCo_{0.8}O_3$ and $LaCoO_3$. This is in agreement with the decrease of specific surface area associated to the disappearance of the La_2O_3 phase. The decrease of specific surface area is slightly limited for the other solids. The highest values (2.8 m^2/g and 2.7 m^2/g) observed for stoichiometric $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ respectively cannot explain the catalytic activity suggested from the evolution of specific and intrinsic activities on aged samples (Table 1).

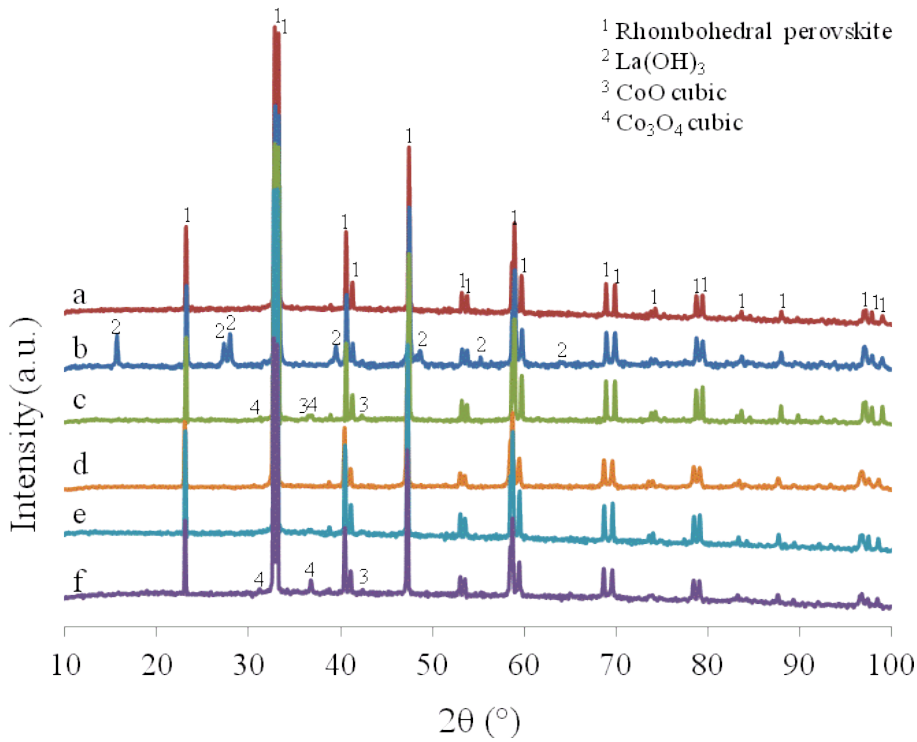


Fig. 7: XRD pattern of $LaCoO_3$ (a), $LaCo_{0.8}O_3$ (b), $La_{0.8}CoO_3$ (c), $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (d), $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (e) and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (f) catalysts calcined at 900°C after the catalytic measurements.

Thermal treatment under reaction conditions with steam demonstrates the importance of the stabilization of the catalyst to its definitive arrangement. This resulted in a "positive ageing" which was previously evidenced for combustion reactions [11]. After ageing, higher reaction rates were observed at 575°C for non-stoichiometric $La_{0.8}CoO_3$ and $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids despite their lower specific surface areas as compared to the corresponding stoichiometric catalysts (Tables 1 and 2). Aged $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ catalyst exhibits typical

rhombohedral perovskite structure without any detectable segregation (Fig. 7 XRD pattern (d)). Surprisingly the partial segregation of Co_3O_4 previously observed on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ is no longer detected after ageing. This suggests the occurrence of reverse process with partial incorporation of segregated cobalt oxide taking place in wet atmosphere in the presence of 15 vol% H_2O. This observation points out the beneficial effect of water with reconstruction more readily between Co_3O_4 and $La(OH)_3$ rather than La_2O_3. The reconstruction of stoichiometric perovskite in lean conditions was previously underlined by several authors [12,32]. The insertion of cobalt in the framework of perovskite at high temperature in the presence of steam could suggest that lanthanum should not be present in stoichiometric amount. On the other hand in stoichiometric compositions, the occurrence of surface enrichment with lanthanum could inhibit the intrinsic activity of perovskite even if the apparent specific surface area appears higher due to lanthanum excess at the surface.

XPS spectral features (Fig. S1) of stoichiometric $LaCoO_3$ remained unchanged, as compared to calcined ones, except for La 3d, O 1s and N 1s photopeaks. Nitrate and nitrite adsorbed species are stabilized at the surface of catalyst during reaction or during the cooling. Most significant changes on non-stoichiometric aged $LaCo_{0.8}O_3$ catalyst are related to the formation of $La(OH)_3$ previously identified on XRD pattern. Other changes are connected to the decrease of carbonate surface species and the important increase of nitrate species at the surface of the catalyst. Similarly to $LaCo_{0.8}O_3$, nitrate adsorbed species accumulated at the surface of $La_{0.8}CoO_3$ catalyst after ageing.

Table 3: XPS measurements of $La_{1-x}CoO_3$, $LaCo_{1-y}O_3$, and $La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solids.

Theoretical composition	$T_{calcination}$ (°C)	Surface atomic ratio[a]							
		Calcined				After catalytic measurements			
		Co/La[b]	Fe/La[b]	O/La	N/La	Co/La[b]	Fe/La[b]	O/La	N/La
$LaCoO_3$	900	0.50	-	3.11	-	0.30	-	3.12	0.08
$LaCo_{0.8}O_3$	900	0.29	-	2.83	-	0.55	-	4.72	0.69
$La_{0.8}CoO_3$	900	0.90	-	3.06	-	0.89	-	5.93	1.19
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900	0.56	0.10	3.46	-	0.83	0.12	5.40	0.39
$La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900	0.67	0.12	3.55	-	0.79	0.14	5.67	0.79
$La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	900	0.78	0.14	4.07	-	0.54	0.16	4.37	0.52

[a] Accuracy ~20%.
[b] Atomic ratio calculated after subtraction of Co and Fe Auger contribution.

The Co/La atomic ratio less than 1 (Table 3) clearly highlights a surface enrichment in lanthanum. This can inhibit the catalytic activity after ageing since La_2O_3 can be hydrolyzed in presence of high amounts of steam. Highest Co/La as well as N/La atomic ratios are

obtained on aged $La_{0.8}CoO_3$. Clearly, these values are much higher than for the stoichiometric $LaCoO_3$ catalyst.

Despite the main contribution from Co^{3+} in $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$, the occurrence of contribution from Co^{2+} is highlighted on aged $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ and $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (Fig. S2). Nitrate and nitrite adsorbed species are also detected after ageing.

Quantitative information for aged catalysts is collected in Table 3. The cobalt and iron surface concentration is enhanced on aged $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Surface reconstruction is also put into evidence with the increase of Co/La and Fe/La atomic ratios after ageing on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. This is in agreement with previous XRD patterns which suggested surface reconstructions occurring during thermal ageing on $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ solid.

Most active catalyst after ageing procedure ($La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) exhibited intermediate surface Co and Fe concentrations and highest amount of adsorbed nitrate/nitrite species.

3.7. Nature of active sites for N_2O catalytic decomposition on perovskite

In the present study, we observed that N_2O decomposition at high temperature is sensible to the composition of the surface. Several mechanisms are proposed in the literature for the catalytic decomposition of N_2O at medium or high temperature on oxide catalysts [19,33,34]. The interaction of N_2O with the active sites, followed by its dissociation gives rise to N_2 molecule and surface oxygen. The recombination of surface oxygen to gaseous oxygen is generally considered as rate determining step of the reaction mechanism. The nature of active site depends on the nature of the catalyst and the range of temperature. The occurrence of cationic mechanism involving Co^{3+}/Co^{2+} redox system should be strongly related to the surface concentration and the chemical environment of cobalt species [33]. After calcination the surface atomic ratios Co/La are respectively 0.50 and 0.45 for $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. This is in agreement with the lower cobalt loading on $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. However, higher specific rates are observed on partly substituted perovskite catalyst (Table 1). Clearly, this present study exemplifies the absence of direct relation between cobalt surface concentrations and catalytic performances due to the fact that several types of surface cobalt and lanthanum species are evidenced in the present study. During cooling after the second catalytic test, the formation of nitrate/nitrite is evidenced with XPS measurements. In fact nitrate and nitrite species can be considered as indirect probe molecules that reveal the presence of accessible Co^{3+} at the surface. Above 600°C, such ad-NO_x species desorb and minimize inhibiting effects on the rate of N_2O decomposition that usually takes place at lower temperature.

Highest values for the surface atomic ratio N/La are obtained for aged $La_{0.8}CoO_3$ and $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. These values are in agreement with the lower enrichment in lanthanum for the non-stoichiometric samples.

Another remark concerns the influence of specific surface area that is also not directly related to the catalytic activity. For example, non stoichiometric $La_{0.8}CoO_3$ exhibits lower specific surface area than $LaCoO_3$ after ageing but higher specific reaction rate. Similar trend can be obtained for $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ versus $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Lanthanum enrichment is responsible for the lower reaction rates on stoichiometric samples.

The following remarks suggest the involvement of oxygen atom as O_2^- or O_2^{2-} [35] which can interact with N_2O for the catalytic decomposition of N_2O at high temperature on perovskite-based materials. The O_2 desorption through recombination of surface peroxide ions (O_2^{2-}) or oxygen ion (O_2^-) can limit the reaction at high temperature. The optimization of oxygen mobility can be a key point for further improvements of catalytic performances related to perovskite.

The partial substitution of lanthanum by cerium ($La_{0.8}Ce_{0.2}CoO_3$) proposed by Johnson Matthey company [36] is an alternative solution in order to promote catalytic activity. The combination of cerium substitution and optimization of surface lanthanum concentration proposed in present study can lead to improved catalytic performances as well as thermal stability. The deposition of perovskite onto solids with higher specific surface area than perovskite themselves can also be an alternative strategy for nitric acid plants applications. Higher thermal stability of modified perovskite can also be implemented for N_2O abatement technology in flue-gases of fluidized-bed combustors as alternative candidate of steam-activated FeZSM-5 zeolite which exhibits interesting catalytic activity [37].

4. Conclusion

Three series of catalyst based on perovskite structure were investigated for the catalytic decomposition of N_2O in the presence of 5% NO, 6% O_2 and 15% H_2O at high temperature (850–900°C). A special attention was paid to the consequences of non-stoichiometric synthesis with stoichiometric $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ as references. After calcination, stoichiometric $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ exhibited highest reaction rates. The lowest reaction rates measured on non-stoichiometric freshly calcined solids for the N_2O decomposition were related to the preferential segregation of Co_3O_4 for $La_{1-x}CoO_3$ and

$La_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ catalysts or La_2O_3 for $LaCo_{1-y}O_3$ catalysts. Accumulation of carbonate species at the surface of catalyst could also have limited the accessibility to the active site.

Overnight ageing led to detrimental effect on catalytic performances which was related to the modification of the surface of perovskite in the presence of water.

Furthermore, the extent of deactivation was significantly decreased on non-stoichiometric $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ after overnight ageing or long term ageing procedure as compared to the stoichiometric $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ sample. Among the series of catalysts investigated in this study, the reaction rates of $La_{0.8}CoO_3$ and $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ were found to be the highest after ageing procedure. The surface enrichment in lanthanum led to detrimental effect on catalytic performances which was minimized on non-stoichiometric catalysts. The optimization of oxygen mobility could improve the catalytic performances.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the Institut de Recherche en Environnement Industriel and the ADEME for a PhD fellowship (Y. Wu). The laboratory participates in the Institut de Recherche en ENvironnement Industriel (IRENI) which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Région Nord Pas-de-Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, the CNRS and European Fund for Regional Development (FEDER).

We also acknowledge Olivier Gardoll and Laurence Burylo for H_2-TPR, and XRD measurements respectively. We also acknowledge Martine Trentesaux and Dr Anne-Sophie Mamede for fruitful discussions dealing with XPS measurements and Pr R.N. Vannier for XRD refinements.

References

[1] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schoffel, J.A. Moulijn, Applied Catalysis B 44 (2003) 117.

[2] P. Granger, V.I. Parvulescu, Chemical Reviews 111 (2011) 3155.

[3] P. Granger, P. Esteves, S. Kieger, L. Navascues, G. Leclercq, Applied Catalysis B 62 (2006) 236.

[4] P. Esteves, Y. Wu, C. Dujardin, M.K. Dongare, P. Granger, Catalysis Today 176 (2011) 453.

[5] S. Alini, F. Basile, S. Blasioli, C. Rinaldi, A. Vaccari, Applied Catalysis B 70 (2007) 323.

[6] J. Pérez-Ramirez, M. Santiago, Chemical Communications (2007) 619.

[7] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, Catalysis Today 137 (2008) 403.

[8] M. Ruszak, M. Inger, S. Witkowski, M. Wilk, A. Kotarba, Z. Sokja, Catalysis Letters 126 (2008) 72.

[9] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, Applied Catalysis B 91 (2009) 596.

[10] C. Dujardin, I. Twagirashema, P. Granger, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 17183.

[11] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Ruiz, L.E. Cadús, Journal of Catalysis 240 (2006) 245.

[12] I. Twagirashema, M. Engelmann-Pirez, M. Frere, L. Burylo, L. Gengembre, C. Dujardin, P. Granger, Catalysis Today 119 (2007) 100.

[13] J. Rodriguez-Carjaval, Physica B 192 (1993) 55; J. Rodriguez-Carvajal, Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter, 26, 2001, pp. 12–19.

[14] D.A. Shirley, Physical Review B 5 (1972) 4709.

[15] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, Catalysis Today 137 (2008) 390.

[16] P. Trambouze, H. Van Landeghem, J.P. Wauquier, Les Réacteurs Chimiques, Conception, Calcul, Mise en Œuvre, Technip, Paris, 1984.

[17] C.G.S. Pillai, A.M. George, International Journal of Thermophysics 4 (2) (1983) 183.

[18] J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Yacquin, B. Juquin, C. Marsilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, Catalyse de Contact, Technip, Paris, 1978, 53.

[19] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Applied Catalysis B 9 (1996) 25.

[20] E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Santiago, J. Pérez-Ramirez, Applied Catalysis B 99 (2010) 66.

[21] F.J. Pérez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López-Granados, F. Kapteijn, J.L.G. Fierro, Journal of Catalysis 239 (2006) 340.

[22] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, Journal of Catalysis 253 (2008) 37.

[23] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, Journal of Catalysis 234 (2005) 364.

[24] S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, Applied Catalysis A 282 (2005) 273.

[25] G.L. Chiarello, J.D. Grunwaldt, D. Ferri, F. Krumeich, C. Oliva, L. Forni, A. Baiker, Journal of Catalysis 252 (2007) 127.

[26] M.M. Yung, E.M. Holmgreen, U.S. Ozkan, Journal of Catalysis 247 (2007) 356.

[27] C. Batiot-Dupeyrat, F. Martinez-Ortega, M. Ganne, J.M. Tatibouët, Applied Catalysis A 206 (2001) 205.

[28] M.F.M. Zwinkels, S. Druesne, E. Björnbom, P.G. Menon, S.G. Järås, Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (1998) 391.

[29] L. Bedel, A.C. Roger, J.L. Rehspringer, Y. Zimmermann, A. Kiennemann, Journal of Catalysis 235 (2005) 279.

[30] H. Dai, H. He, P. Li, L. Gao, C. Au, Catalysis Today 90 (2004) 231.

[31] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, Applied Catalysis B 33 (2001) 193.

[32] H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata, J. Mizuki, Catalysis Today 117 (2006) 321.

[33] P. Pietrzyk, F. Zasada, W. Piskorz, A. Kotarba, Z. Sojka, Catalysis Today 119 (2007) 219.

[34] L. Obalova, V. Fila, Applied Catalysis B 70 (2007) 353.

[35] M. Nakamura, H. Mitsuhashi, N. Takezawa, Journal of Catalysis 138 (1992) 686.

[36] S.A. Axon, D.R. Coupland, J.R. Foy, J. Ridland, I.C. Wishart, International Patent WO 2004/096703 A2 (2004).

[37] M. Santiago, M.A.G. Hevia, J. Pérez-Ramirez, Applied Catalysis B 90 (2009) 83.

CHAPITRE V : Catalyseurs à base de perovskite supportés sur des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Sommaire

V.1. Introduction 145

V.2. Etude des supports commerciaux de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 147

V.2.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs avant et après tests 147

(1) Physisorption d'azote 147

(2) Spectroscopie Raman 151

(3) Diffraction des rayons X (DRX) 152

(4) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 155

(5) Réduction en température programmée (H_2-TPR) 159

(6) Désorption d'oxygène en température programmée (O_2-TPD) 160

V.2.2. Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O 162

V.3. Dépôt de la phase perovskite sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 167

V.4. Conclusion 171

V.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les catalyseurs massiques à base de perovksite pour la décomposition de N_2O. Des résultats intéressants ont été obtenus sur les perovskites déficitaires en lanthane montrant une meilleure résistance à la désactivation en conditions réactionnelles à haute température. Cependant, un inconvénient majeur résulte de leur faible surface spécifique inférieure à 5 m^2/g pour les catalyseurs frais calcinés à 900°C. Même si la surface spécifique n'est pas un facteur déterminant pour le développement de l'activité pour des catalyseurs massiques fonctionnant à très haute température, le dépôt sur un support de grande surface spécifique de petites particules de perovskite fortement dispersées et surtout résistantes au frittage thermique constitue un enjeu scientifique important. D'un point de vue conceptuel, cette démarche peu apparaître singulière s'agissant de tenter de stabiliser un système thermodynamiquement instable à haute température. Toutefois, la réductibilité des supports $Ce_xZr_{1-x}O_2$ et leur aptitude à générer des interactions fortes contrairement aux autres supports conventionnels tels que l'alumine pourrait être mise à profit dans cette approche.

Par ailleurs, en conditions industrielles, pour lesquelles des conversions élevées sont généralement obtenues, on est généralement confronté à la diffusion intra-granulaire qui réduit l'efficacité du catalyseur. Dans ce cas, le développement de supports mésoporeux peut apporter un gain d'efficacité à conditions que la structure poreuse soit conservée dans nos conditions opératoires et que les interactions entre le support et la perovskite dispersée soient suffisamment importante pour éviter une trop forte agglomération réduisant l'accessibilité du réseau poreux. Cette partie est par conséquent exploratoire compte tenu des difficultés associées à la spécificité de l'application considérée qui requiert des températures élevées.

Jusqu'à présent, différents protocoles de synthèse ont été développées afin d'obtenir de grandes surfaces de perovskites [1,2]. Néanmoins, cette surface spécifique obtenue à basse température ne peut pas supporter le vieillissement à haute température en présence d'une quantité importante de vapeur d'eau [2]. Ce type d'environnement est supposé favoriser le frittage thermique des matériaux. Une méthode alternative consiste à déposer la phase perovskite sur un support thermiquement stable avec une grande surface spécifique. De cette façon, on pourrait mettre à profit l'activité intrinsèque de la perovskite et accroître considérablement la densité de sites actifs sur un support de grande surface spécifique.

Plusieurs supports peuvent être envisagés dans ce but. Parmi ceux-ci, les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ se distinguent combinant une grande surface et une bonne mobilité en oxygène. Les travaux précédents menés au laboratoire [3] ont montré que l'incorporation du zirconium dans le réseau cristallin de la cérine induit des déformations importantes qui entraîne un affaiblissement de la liaison Ce-O et permet donc d'améliorer la mobilité d'oxygène du matériau. Alini et coll. [4] ont étudié les perovskites supportées sur les oxydes mixtes CeO_2-ZrO_2 pour la décomposition de N_2O issu des usines d'acide adipique. Ces auteurs ont montré que les catalyseurs supportés sont plus actifs que les perovskites massiques grâce à l'amélioration de la mobilité d'oxygène induite par l'effet du support.

Une approche semblable peut être envisagée pour la décomposition de N_2O dans les ateliers de production d'acide nitrique. Au cours du dépôt de perovskite sur cérine-zircone, deux aspects doivent être pris en considération: (1) la dispersion des particules de perovskite sur le support; (2) l'interaction entre les particules de perovskite et le support en particulier pour les applications à haute température. Récemment, Bonne et coll. [5] ont développé une méthode *d'auto-combustion* pour déposer une phase perovskite dans la structure mésoporeuse de la silice SBA-15. Par rapport à une méthode classique dite *sol-gel* [4], cette approche permet d'améliorer la dispersion de la perovskite sous forme de particules de petites tailles qui sont supposées avoir une activité plus élevée.

Dans ce chapitre, nous avons d'abord étudié une série de supports commerciaux à base de cérine-zircone. Après caractérisation physico-chimique et évaluation des performances catalytiques, un support sera sélectionné pour ensuite y déposer la phase perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Des caractérisations supplémentaires ont été réalisées pour étudier la nature de l'interaction entre les particules de perovskite et le support. Il s'agit ici d'examiner si la combinaison des propriétés intrinsèques du support et de la phase active en termes de mobilité des oxygènes s'accompagne d'un gain significatif d'activité en conversion de N_2O.

V.2. Etude des supports commerciaux de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Les supports de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ sont commercialisés par la société Rhodia. Cinq supports ont été étudiés de composition variable en cérium (x). La nomenclature des supports qui sera adoptée par la suite est détaillée dans le Tableau V.1. Tout d'abord, nous avons vérifié la composition chimique de ces supports par analyse élémentaire ICP-AES. Les résultats sont regroupés dans le Tableau V.1. Leurs performances catalytiques en décomposition de N_2O ont été évaluées par réaction en température programmée jusqu'à 900°C dans un mélange réaliste contenant 0,1 vol% N_2O, 5 vol.% NO, 6 vol.% O_2 et 15 vol.% H_2O. Les catalyseurs avant et après réaction ont été caractérisés par physisorption d'azote, spectroscopie Raman, DRX, XPS, H_2-TPR et O_2-TPD.

Tableau V.1: Composition chimique des supports de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Nomenclature	Composition chimique
CZ1090	$Ce_{0.08}Zr_{0.92}O_2$
CZ2080	$Ce_{0.16}Zr_{0.84}O_2$
CZ5050	$Ce_{0.42}Zr_{0.58}O_2$
CZ7030	$Ce_{0.61}Zr_{0.39}O_2$
CZ8515	$Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$

V.2.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs avant et après tests

(1) Physisorption d'azote

Les propriétés texturales des supports sont analysées par physisorption d'azote à -196°C. Les surfaces spécifiques sont calculées à l'aide de l'équation Brunauer–Emmet–Teller. La distribution de la taille des pores est déterminée à partir de la méthode BJH.

Les courbes d'adsorption-désorption des supports frais (Figure V.1.) sont apparentées au type IV selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming et Teller) [6]. Elles correspondent à des matériaux mésoporeux dont les pores possèdent des diamètres compris entre 2 nm et 50 nm. Ce type d'isotherme est très répandu et s'accompagne d'un phénomène d'hystérésis. L'allure des courbes d'hystérésis peut être directement liée à la forme des pores ou à leur structuration. Les courbes d'hystérésis de CZ1090, CZ2080 et CZ5050 présentent un palier à pression relative élevée. Correspondant au type H1, CZ1090 et CZ5050 présentent les branches d'adsorption et de désorption quasiment parallèles, caractérisant la présence de pores cylindriques. La courbe d'hystérésis observée sur CZ2080 correspond au type H2,

caractérisant la présence de pores en forme de bouteille et/ou de formes différentes interconnectés. La courbe d'hystérésis de type H3 est la plus représentative pour CZ7030 qui ne correspond pas à une mésoporosité bien définie mais plutôt à des agrégats et/ou des particules structurées sous forme de plaquettes ou de feuillets, gonflant sous l'effet de la condensation capillaire. Dans le cas CZ8515, la courbe d'hystérésis est attribuée au type H4, traduisant une forte microporosité des particules sous forme de feuillets.

La Figure V.1.B représente la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. L'examen des profils montre ces supports sont essentiellement mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 30 nm. Il semble qu'une augmentation de la teneur en cérium conduit à la diminution de la taille des pores. Par rapport aux autres échantillons, CZ7030 présente une distribution de taille de pores très large en bon accord avec sa courbe d'hystérésis caractérisant une mésoporosité complexe.

La texture de ces matériaux a également été étudiée après réaction à 900°C sous atmosphère humide. L'allure des courbes d'hystérésis est profondément modifiée notamment pour les supports CZ5050 et CZ8515 (Figure V.2). En effet, on observe des formes d'hystérésis caractéristiques d'un type H1 avec les branches d'adsorption-désorption parallèles correspondantes aux pores cylindriques. Le vieillissement sous mélange réactionnel à haute température entraîne donc une diminution importante de la surface spécifique BET (Tableau V.2). Cette tendance est plus marquée sur CZ2080 et CZ8515 soulignant un frittage plus important au cours de la réaction. Par ailleurs, on constate une diminution globale du volume des pores et une augmentation de la taille des pores sur tous les échantillons après réaction.

Tableau V.2: Propriétés texturales des supports de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avant et après test.

	BET Surface Area (m^2/g)		Pore Volume (cm^3/g)		Pore Size (nm)	
	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged
CZ1090	72	30	0.33	0.27	14.1	33.1
CZ2080	196	27	0.34	0.24	6.1	28.5
CZ5050	81	33	0.21	0.17	7.9	18.3
CZ7030	127	38	0.33	0.25	9.9	25.2
CZ8515	193	17	0.17	0.10	3.8	15.2

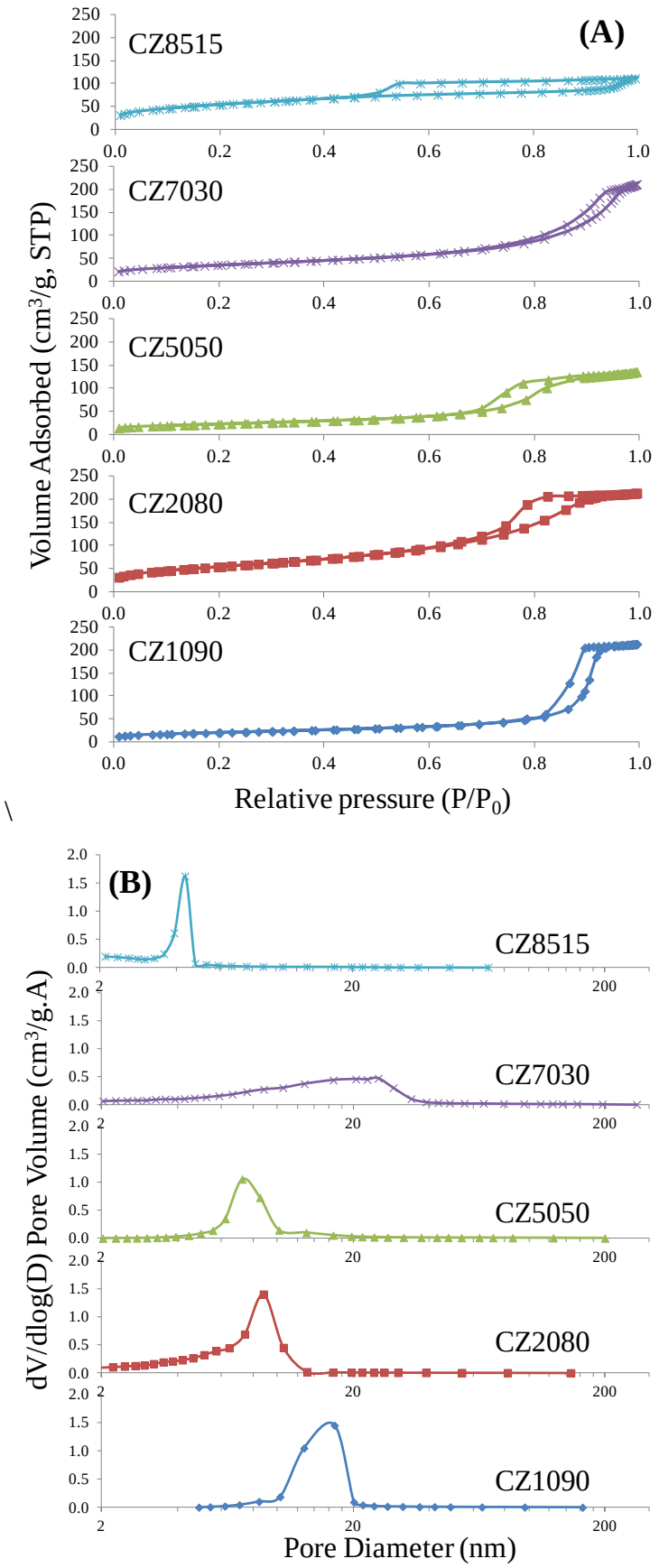


Figure V.1: Etude des propriétés texturales des supports frais par physisorption d'azote: (A) courbes d'adsorption/désorption ; (B) distributions de la taille des pores.

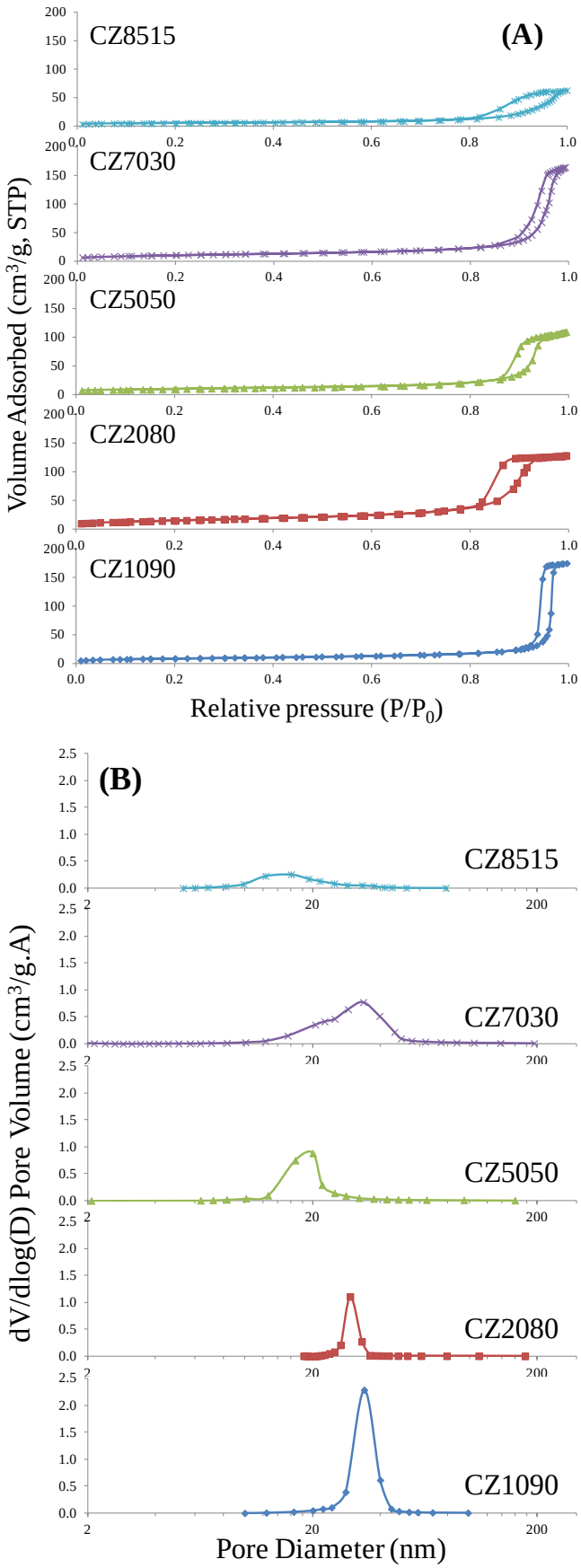


Figure V.2: Etude des propriétés texturales des supports vieillis après test par physisorption d'azote : (A) courbes d'adsorption-désorption ; (B) distributions de la taille des pores.

(2) Spectroscopie Raman

Les propriétés structurales des supports sont d'abord étudiées par spectroscopie Raman. Les spectres Raman des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$, reportés sur la Figure V.3 présentent différentes caractéristiques spectrales selon leur composition. Le spectre enregistré sur CZ1090 caractérise la présence de deux types de phases cristallines. Son spectre est essentiellement dominé par les raies à 627, 610, 553, 535, 496, 473, 383, 339, 331, 306, 187, 177 cm^{-1} associées à la phase monoclinique de la zircone qui présente 18 modes actifs Raman (9Ag+9Bg) correspondant au groupe d'espace $P2_1/c$ [7]. La présence d'une phase quadratique est suspectée avec l'apparition de raies supplémentaires à 145 et 262 cm^{-1} [8]. Les spectres obtenus sur CZ2080 sont moins bien résolus présentant 5 raies Raman caractérisant une phase quadratique. Une augmentation progressive de la teneur en cérium s'accompagne du développement d'une raie très intense entre 466 et 476 cm^{-1} associée au mode actif Raman (F2g), et caractéristique de la phase cubique de la cérine [9,10]. Ces échantillons présentent également des raies larges de faible intensité situées à 621 et 305 cm^{-1} et associées à la présence d'une phase quadratique.

Les échantillons après réaction ont été également caractérisés par spectroscopie Raman. Deux changements majeurs sont observables: (i) Pour les échantillons enrichis en zirconium, la phase quadratique se développe au détriment de la phase monoclinique. La phase monoclinique précédemment observée sur CZ2080 disparait après réaction; (ii) Pour les échantillons enrichis en cérium, par exemple CZ8515, la transformation de la phase quadratique en phase cubique est mise en évidence. Notons qu'aucune modification significative n'est observée sur les spectres Raman enregistrés sur CZ5050 et CZ7030 après réaction soulignant une excellente stabilité structurale de ces échantillons.

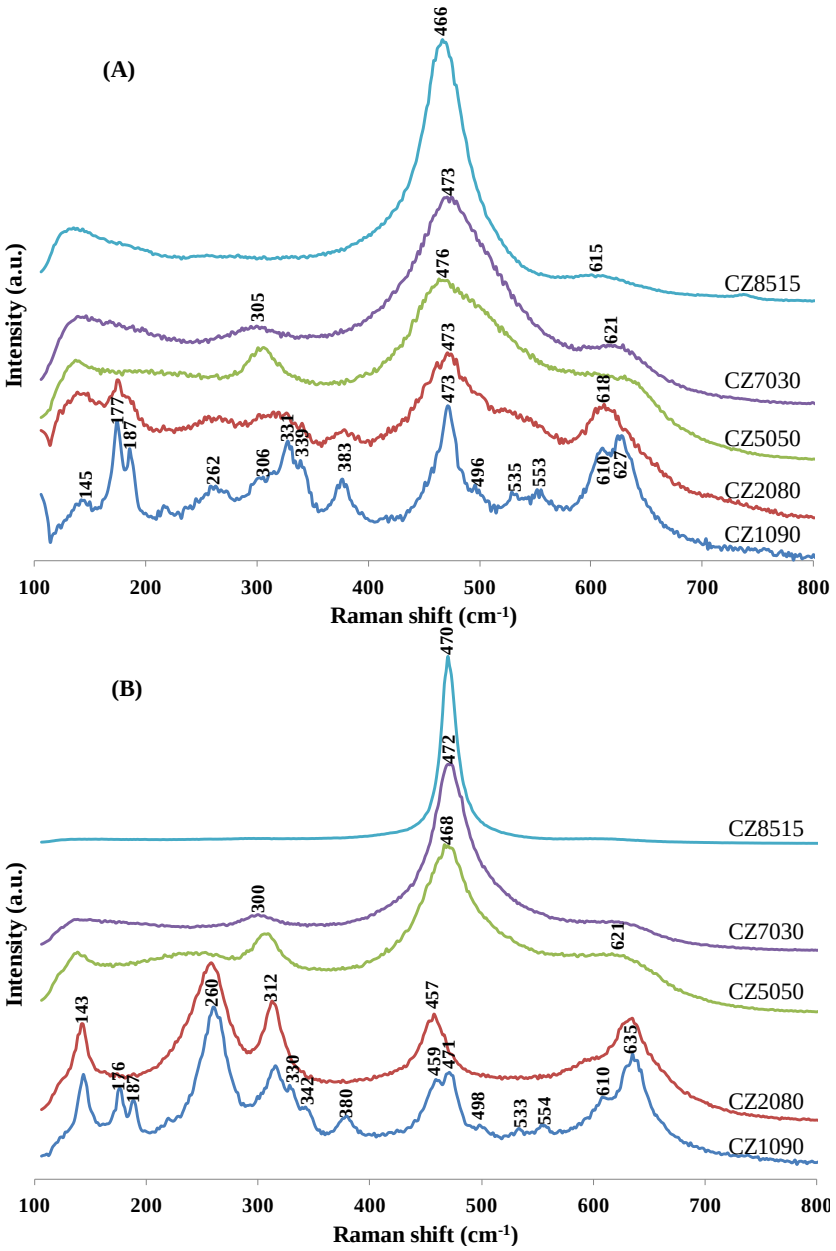


Figure V.3: Spectres Raman des supports de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avant (A) et après test (B).

(3) Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure V.4 regroupe les diffractogrammes enregistrés sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Différentes structures cristallines sont observées selon leur composition x. CZ1090 présente deux phases cristallines: la phase monoclinique caractérisée par les raies de diffraction à 2θ = 28.1° et 31.2° et la phase quadratique suspecté par la présence d'une raie à 2θ = 30.2°. La proportion de la phase monoclinique diminue lorsque la teneur en cérium augmente. Le diffractogramme obtenu sur CZ2080 est dominé par les raies caractéristiques de la phase quadratique avec une contribution minoritaire de la phase monoclinique. Pour les

échantillons ayant une teneur en cérium $x \geq 0.2$, seule la phase cubique est détectée. Il est important de noter que la ségrégation de CeO_2 ne peut pas être exclue en particulier sur les échantillons enrichis en cérium. Les diagrammes de phase du système CeO_2-ZrO_2 ont été largement discutés [11,12]. Typiquement, la phase monoclinique est observée pour $x < 0.1$, alors que la stabilisation de la phase cubique a lieu habituellement pour $x > 0.8$. Concernant les compositions intermédiaires, les diagrammes de phases sont complexes à cause de l'existence d'une phase stable et deux phases métastables quadratiques. La transition de phases est souvent difficile à visualiser. Par ailleurs, le domaine de stabilité de phases métastables quadratiques dépend fortement de la taille des particules. Dans notre cas, la comparaison des spectres Raman et de diffraction nous permet de conclure que pour les compositions x intermédiaires CZ5050, CZ7030 et CZ8515, la phase cubique est prédominante avec une phase quadratique probablement très minoritaire. En accord avec la littérature, son développement semble favorisé au détriment de la phase cubique lorsque la teneur en zirconium augmente [13].

Un déplacement continu de l'ensemble des raies de diffraction est observé. La raie le plus intense au voisinage de 30° se déplace vers des valeurs d'angle 2θ plus faibles lorsque la teneur en cérium augmente. Cette relation quasi-linéaire semble en accord avec la formation de solutions solides pour ce type d'oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$. La méthode d'affinement de Rietveld (Tableau V.3) confirme cette hypothèse avec une augmentation du paramètre de maille lors d'une augmentation de la teneur en cérium x. En effet, le rayon ionique de Ce^{4+} est de 1.09 Å, plus grand que celui de Zr^{4+} (r = 0.86 Å) [14]. L'insertion du cérium dans le réseau cristallin de ZrO_2 augmente donc le volume de la maille élémentaire et, par conséquent, le paramètre de maille. Les tailles de cristallite sont également calculées à partir de la méthode de Rietveld. Les cristallites les plus petites sont observées sur CZ8515 frais, ce qui semble en bon accord avec sa plus grande surface spécifique BET parmi tous les supports étudiés.

Les diffractrogrammes enregistrés sur les échantillons après réaction montrent, conformément aux mesures par spectrométrie Raman, que la phase monoclinique disparait au profit de la phase quadratique sur CZ1090 et CZ2080. Parallèlement, une augmentation de la taille de cristallites est observée sur l'ensemble des échantillons pouvant être due au frittage thermique et aux changements de phase observés probablement favorisé par la présence de vapeur d'eau. L'amplitude des variations observées sur les tailles de cristallites est plus faible sur CZ5050 et CZ7030 malgré les conditions sévères de la réaction en présence de vapeur d'eau. Les autres supports semblent plus sensibles notamment CZ2080 pour lequel le paramètre de maille *a* varie sensiblement de 3.667 à 3.619 Å après réaction. Cette diminution

drastique pourrait traduire l'extraction du cérium présent dans la structure pour ségréger sous forme de CeO_2.

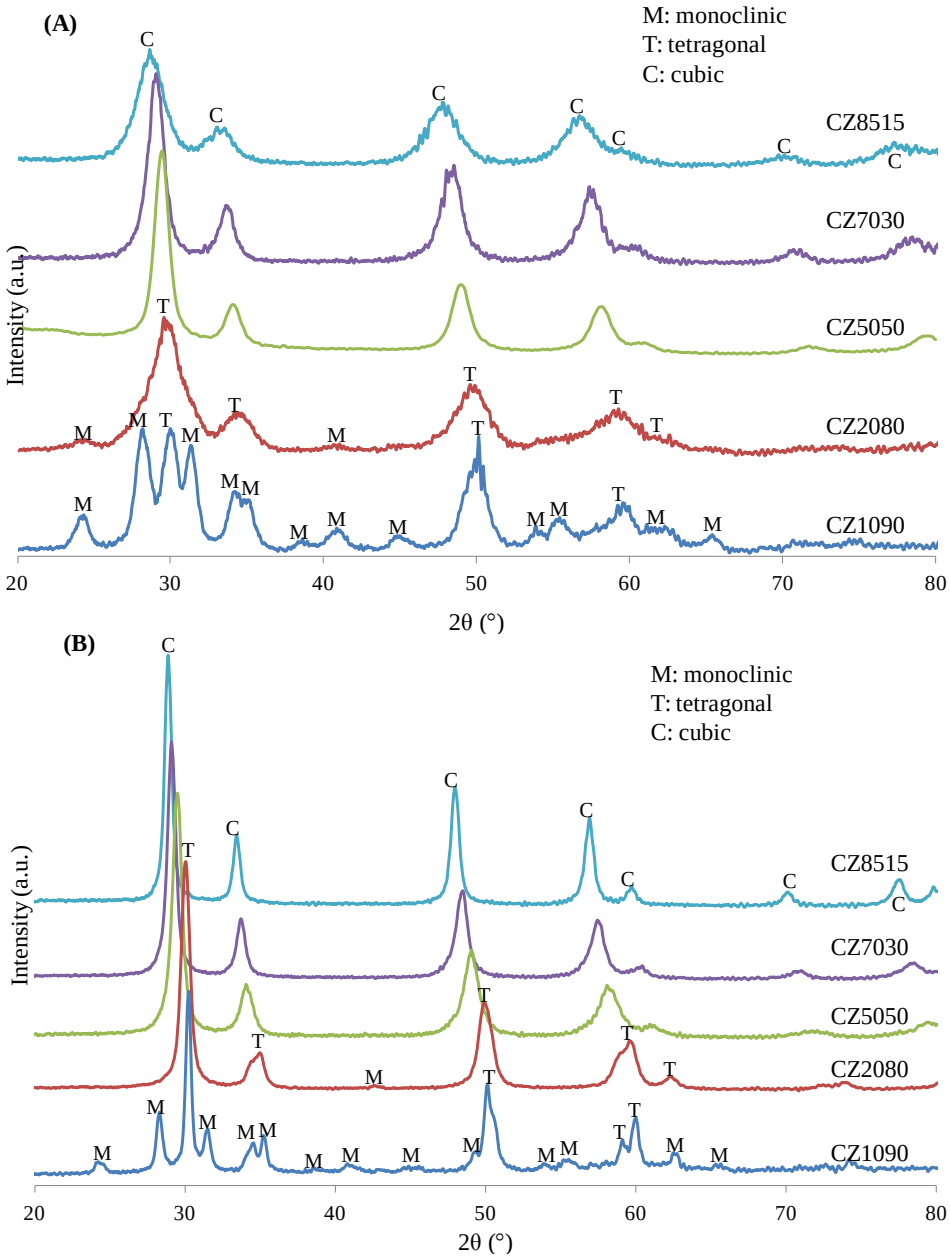


Figure V.4: Diffractrogrammes enregistrés sur des supports de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avant (A) et après test (B).

Tableau V.3: Propriétés structurales des supports de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avant et après test.

		Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Crystallite size (nm)
CZ1090	Fresh	Mono.	5.14(2)	5.21(3)	5.29(6)	6.8
		Tetra.	3.62(8)	3.62(8)	5.19(6)	8.8
	Aged	Mono.	5.15(4)	5.21(8)	5.33(1)	10.5
		Tetra.	3.61(3)	3.61(3)	5.20(5)	17.5
CZ2080	Fresh	Tetra.(p)	3.66(7)	3.66(7)	5.30(5)	4.6
	Aged	Tetra.(p)	3.61(9)	3.61(9)	5.21(7)	11.3
CZ5050	Fresh	Cubic (p)		5.26(5)		6.4
	Aged	Cubic (p)		5.25(2)		7.0
CZ7030	Fresh	Cubic (p)		5.31(6)		5.0
	Aged	Cubic (p)		5.31(6)		8.6
CZ8515	Fresh	Cubic (p)		5.37(5)		3.6
	Aged	Cubic (p)		5.36(7)		11.8

(p): main phase
Cubic phase: a=b=c, α=β=γ=90°; Tetragonal phase: a=b≠c, α=β=γ=90°; Monoclinic phase: a≠b≠c, α=γ=90°, β≠90°.

(4) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les propriétés de surface des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ont été étudiées par XPS. L'énergie du niveau 1s du carbone à 285 eV sert de référence interne pour calibrer les énergies de liaison des niveaux Ce 3d, Zr 3d et O 1s.

Les photopics associés au niveau 3d du cérium ont été examinés en fonction de la composition chimique des échantillons. Les spectres reportés sur la Figure V.5 présentent des allures complexes. En effet, ils apparaissent sous la forme d'un multiplet correspondant aux niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ qui peuvent chacun être décomposés en cinq composantes notées u_0, u_1, u_2, u_3, u_4 et v_0, v_1, v_2, v_3, v_4 [15]. Généralement, les contributions aux basses énergies de liaison (u_0 et v_0) ne sont pas bien résolues et sont souvent omises dans les études. Sur l'ensemble de ces échantillons, les spectres sont dominés par les contributions u_1 (v_1), u_3 (v_3) et u_4 (v_4) qui caractérisent principalement les espèces Ce^{4+}. Lorsque la teneur en zirconium augmente, la contribution u_2 (v_2) s'intensifie au détriment des signaux u_1 (v_1), u_3 (v_3). Cette tendance est plus accentuée sur CZ1090 caractérisant une augmentation de la concentration relative des espèces Ce^{3+} pour les échantillons riches en zirconium. Granger et coll. [16] ont montré pour ce type de matériaux que la photo-réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} pourrait avoir lieu par l'irradiation des rayons X sous ultravide. Il est également mentionné dans la littérature que ce processus de photo-réduction est favorisé par la présence d'un métal de transition. D'une manière générale, ce processus peut être indirectement relié à la réactivité des oxygènes de

surface et, par conséquent, à leur mobilité. L'introduction du zirconium, entraînant un affaiblissement de la liaison Ce-O, favoriserait donc ce processus de photo-réduction.

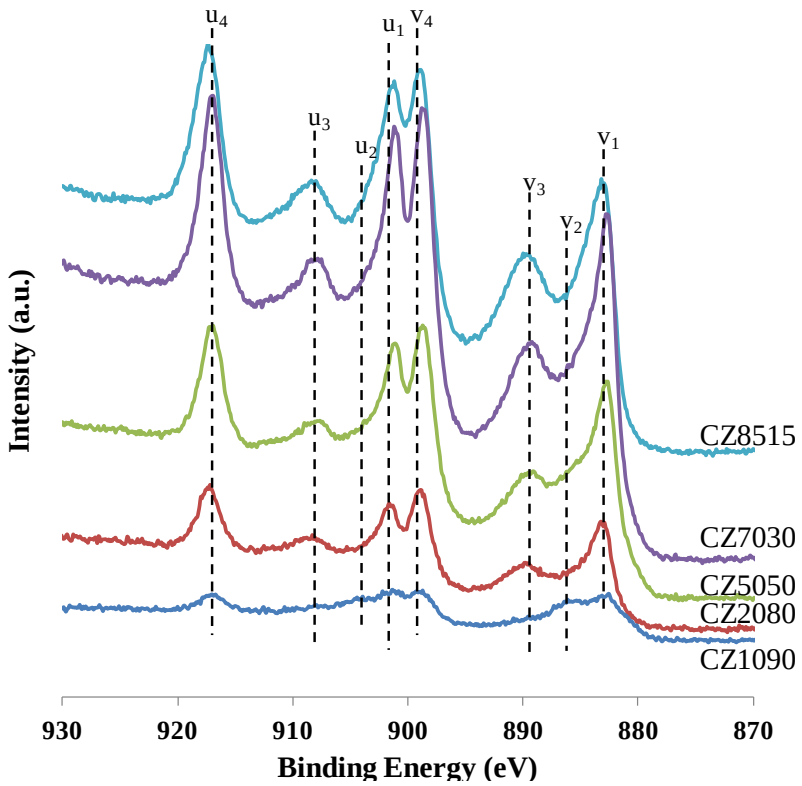


Figure V.5: Spectres du photopic Ce 3d enregistrés sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ frais.

Les résultats de l'analyse XPS des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ sont rassemblés dans le Tableau V.4. Pour les échantillons frais, les compositions de surface relatives en cérium et zirconium sont comparables aux compositions massiques mesurées par analyse ICP-AES, soulignant une distribution homogène des espèces cérium et zirconium sur l'ensemble du volume du grain.

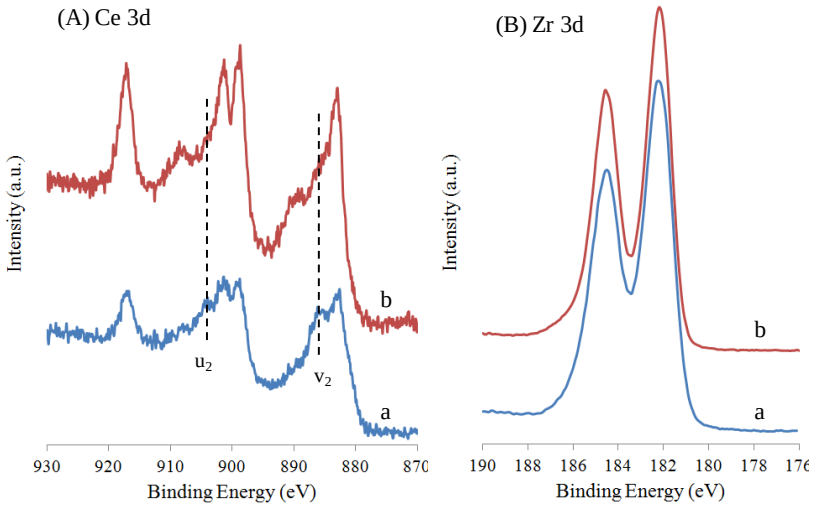
Tableau V.4: Propriétés de surface des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avant et après test.

	Binding Energy (eV)				Ce/(Ce+Zr) atomic ratio		
	Before test		After test		Bulk composition[a]	Before test[b]	After test[b]
	Ce 3d	Zr 3d	Ce 3d	Zr 3d			
CZ1090	882.5	182.2	882.9	182.2	0.08	0.07	0.17
CZ2080	882.9	182.5	882.9	182.4	0.16	0.13	0.26
CZ5050	882.6	182.2	882.6	182.1	0.42	0.40	0.44
CZ7030	882.7	182.4	882.7	182.1	0.61	0.63	0.65
CZ8515	883.2	182.4	883.1	182.1	0.80	0.80	0.75

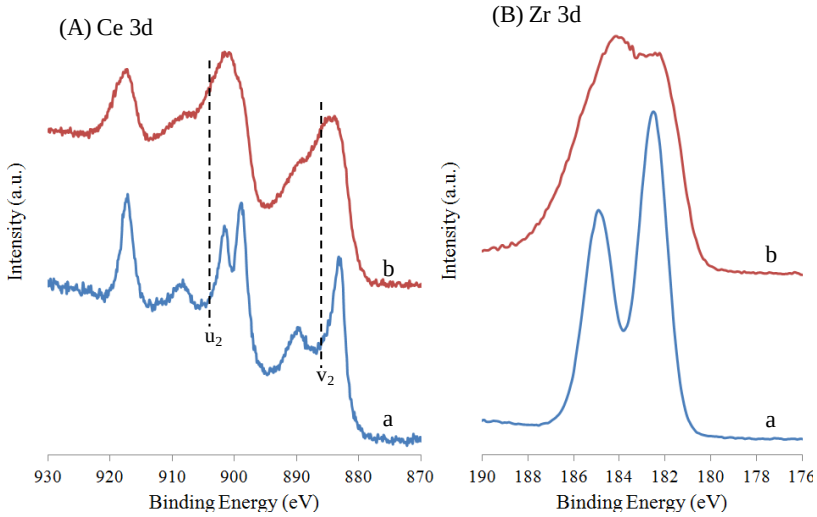
[a] Bulk composition is estimated by ICP-AES analysis.
[b] Surface composition is estimated by XPS analysis.

L'analyse des données XPS obtenues après réaction ne montre pas de changements significatifs sur les énergies de liaison comparables à celles mesurées avant réaction excepté sur CZ1090 où un déplacement vers les plus hautes énergies est observé. L'allure des photopics Ce 3d et Zr 3d sur la Figure V.6 est peu perturbée sur les échantillons CZ5050, CZ7030 et CZ8515. En revanche, on constate une atténuation de la contribution u_2 (v_2) particulièrement sur CZ1090 (Cf. Figure V.6.I) où cette contribution n'est plus détectable après réaction. Parallèlement, un enrichissement en cérium est observé parfaitement corrélé avec l'augmentation d'énergie de liaison du photopic Ce 3d précédemment rapporté sur cet échantillon. La conjonction de ces deux observations pourrait refléter une ségrégation partielle de CeO_2. Pour les oxydes mixtes enrichis en zirconium, les spectres enregistrés sur CZ2080 après réaction sont fortement perturbés avec un élargissement important des photopics Ce 3d et Zr 3d. Cette observation est difficile à interpréter sans ambiguïté. Notons qu'un tel élargissement pourrait également traduire la présence de sous-oxydes de cérium et zirconium dans un environnement chimique différent de l'échantillon frais où ces deux éléments se trouvent stabilisés sous la forme de solutions solides. Une démixtion de phases CeO_2 et ZrO_2 n'est pas à exclure. Par ailleurs, un élargissement du photopic O 1s est également observé sur CZ2080 après réaction. Donc, la formation supplémentaire des composés hydroxydes de cérium et de zirconium pourrait aussi être à l'origine de ces perturbations. Cette hypothèse est corroborée par les valeurs extraites de la méthode de Rietveld précédemment discutées et montrant une diminution du paramètre de maille après réaction pouvant s'expliquer par une extraction partielle du cérium initialement intercalé dans les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

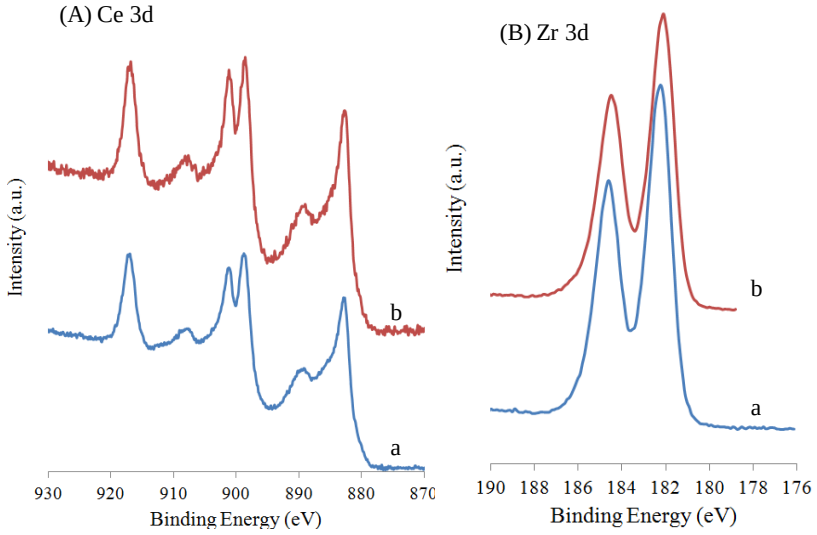
I. CZ1090



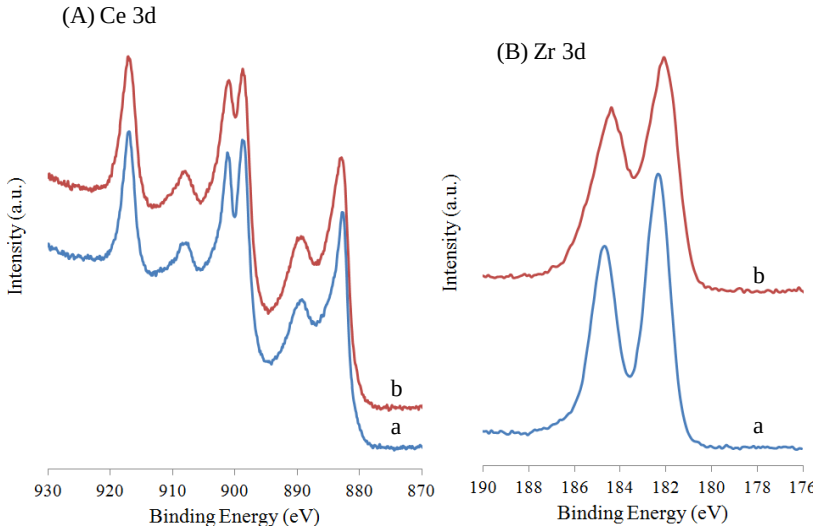
II. CZ2080



III. CZ5050



IV. CZ7030



V. CZ8515

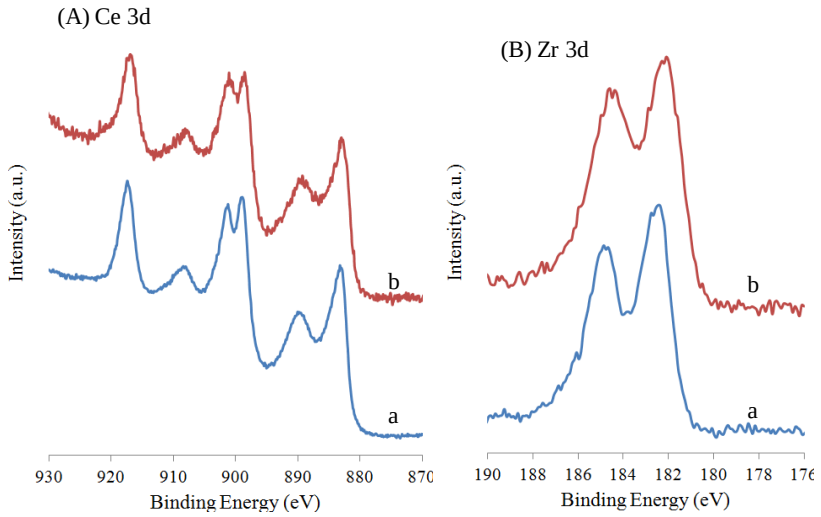


Figure V.6: Comparaison des spectres du photopic Ce 3d (A) et Zr 3d (B) enregistrés sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ avant (a) et après test (b): CZ1090 (I), CZ2080 (II), CZ5050 (III), CZ7030 (IV), CZ8515 (V).

(5) Réduction en température programmée (H_2-TPR)

La Figure V.7 regroupe les courbes de consommation d'hydrogène en fonction de la température sur des supports frais $Ce_xZr_{1-x}O_2$. On observe deux domaines de réduction respectivement à basse température entre 360 et 450°C attribué à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} en surface et à haute température au-delà de 550°C correspondant à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} dans la masse [17]. Un maximum apparent supplémentaire apparaît sur CZ2080 vers 428°C correspondant à une consommation supplémentaire d'hydrogène avec un rapport atomique H/Ce anormalement élevé proche de 2.9 et excédant largement le rapport théorique attendu dans le cas d'une réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} (H/Ce = 1) (Tableau V.5). Notons que cette réduction supplémentaire intervient lorsqu'il y a ségrégation de CeO_2 en surface. Pour les solides CZ1090, CZ5050 et CZ7030 les rapports atomiques H/Ce sont toujours inférieurs à 1.

Tableau V.5: Réductibilité des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ frais.

	Temperature (°C)			H_2 Consumption	
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	$x10^{-4}$ mol/g	atomic ratio H/Ce
CZ1090	444	596	-	1.9	0.60
CZ2080	361	575	428	17.8	2.9
CZ5050	390	585	-	9.0	0.61
CZ7030	412	579	-	10.4	0.52
CZ8515	436	557	-	13.3	0.54

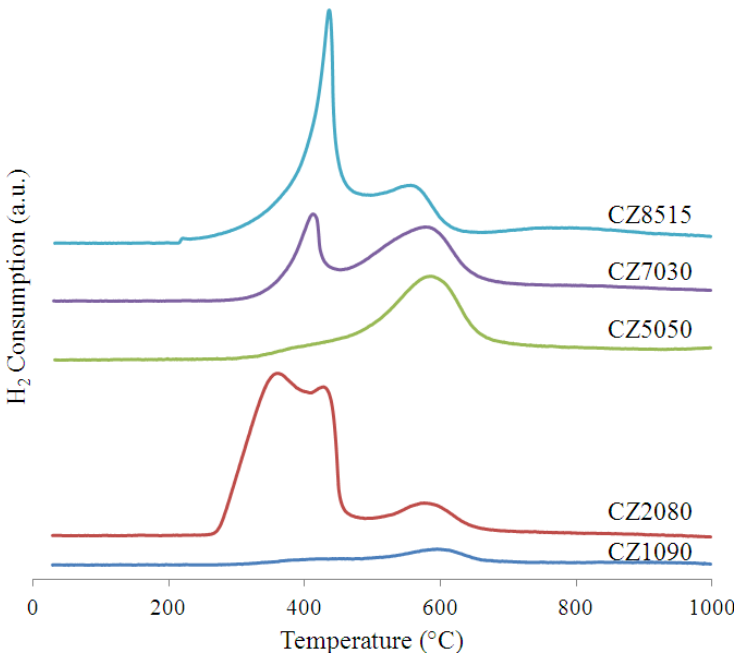


Figure V.7: Réduction en température-programmée sous 5% H_2/Ar sur des supports frais de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

D'une manière générale, la consommation d'hydrogène augmente progressivement avec la teneur en cérium. Le support CZ2080 fait exception avec une consommation anormalement élevée qu'il est difficile de justifier. L'estimation de la consommation d'hydrogène pour chaque domaine de température peut nous apporter des informations sur la distribution des espèces réductibles Ce^{4+} en surface et dans la masse. La consommation relative d'hydrogène pour le domaine à basse température est relativement faible pour CZ1090 et CZ5050 et beaucoup plus importante pour CZ7030 et CZ8515 ce qui suggère une ségrégation de Ce^{4+} en surface pour les échantillons enrichis en cérium. Notons toutefois que cette comparaison ne semble pas en parfait accord avec l'analyse XPS qui n'indique pas de variations significatives des concentrations relatives en cérium surfaciques et massiques.

(6) Désorption d'oxygène en température programmée (O_2-TPD)

Le mécanisme de la décomposition de N_2O a été largement étudié sur plusieurs matériaux [18]. Il est rapporté que la vitesse globale de la réaction est limitée par la désorption d'oxygène. La mobilité d'oxygène du matériau est donc un facteur déterminant dans la définition de ses performances catalytiques. Cette propriété peut être étudiée à partir d'expériences de désorption d'oxygène en température programmée suivant le protocole expérimental précédemment décrit dans le chapitre II.

La désorption d'oxygène a été étudiée dans un premier temps sous hélium pur. Les thermogrammes de désorption reportés sur la Figure V.8.A, sont caractérisés par deux domaines de désorption à basse température entre 140 et 200°C et à des températures supérieures à 360°C. Le premier domaine est attribué à la désorption d'oxygène adsorbé à la surface alors que le second domaine est souvent associé à la désorption d'espèce d'oxygène massique [17]. La désorption d'oxygène s'accompagne généralement d'une transformation de Ce^{4+} en Ce^{3+} et de la formation de lacunes anioniques qui peuvent être actives pour l'adsorption et la décomposition de N_2O. La quantité d'oxygène désorbé augmente avec la teneur en cérium sur l'ensemble des échantillons. Par contre, le comportement de CZ2080 (Cf. Tableau V.6) est singulier avec une désorption d'oxygène importante à haute température qui pourrait être associée à la ségrégation de CeO_2 discuté précédemment. Sur CZ1090 et CZ5050, l'oxygène désorbe majoritairement à basse température. Lorsque la teneur en cérium augmente, l'oxygène désorbé à haute température devient prépondérant.

Une seconde série d'expériences O_2-TPD a été réalisée dans des conditions réalistes plus proches des conditions réactionnelles en présence de 5% d'oxygène dilué dans l'hélium. La Figure V.8.B, ne montre pas d'évolutions significatives sur l'allure des profils de désorption d'oxygène excepté sur CZ5050 où le pic principal de désorption initialement observé à 144°C sous hélium pur est déplacé vers les hautes températures en présence d'oxygène. L'analyse quantitative montre de façon systématique des quantités d'oxygène désorbé légèrement plus faibles. Cependant, ces amplitudes de variation ne permettent pas de conclure sur un effet inhibiteur significatif dû à la présence d'une forte concentration d'oxygène en phase gaz sur la vitesse de désorption.

Tableau V.6: Capacité de stockage d'oxygène sur des échantillons frais de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

	Desorption under He			Desorption under 5 vol.%O_2/He		
	Temperature (°C)		Desorbed O_2 volume	Temperature (°C)		Desorbed O_2 volume
	Peak 1	Peak 2	($x10^{-4}$ mol/g)	Peak 1	Peak 2	($x10^{-4}$ mol/g)
CZ1090	146	380	5.0	153	381	4.2
CZ2080	151	470	17.2	160	466	15.1
CZ5050	144	362	4.0	-	424	3.9
CZ7030	158	457	9.0	152	470	7.7
CZ8515	199	421	18.5	197	421	15.3

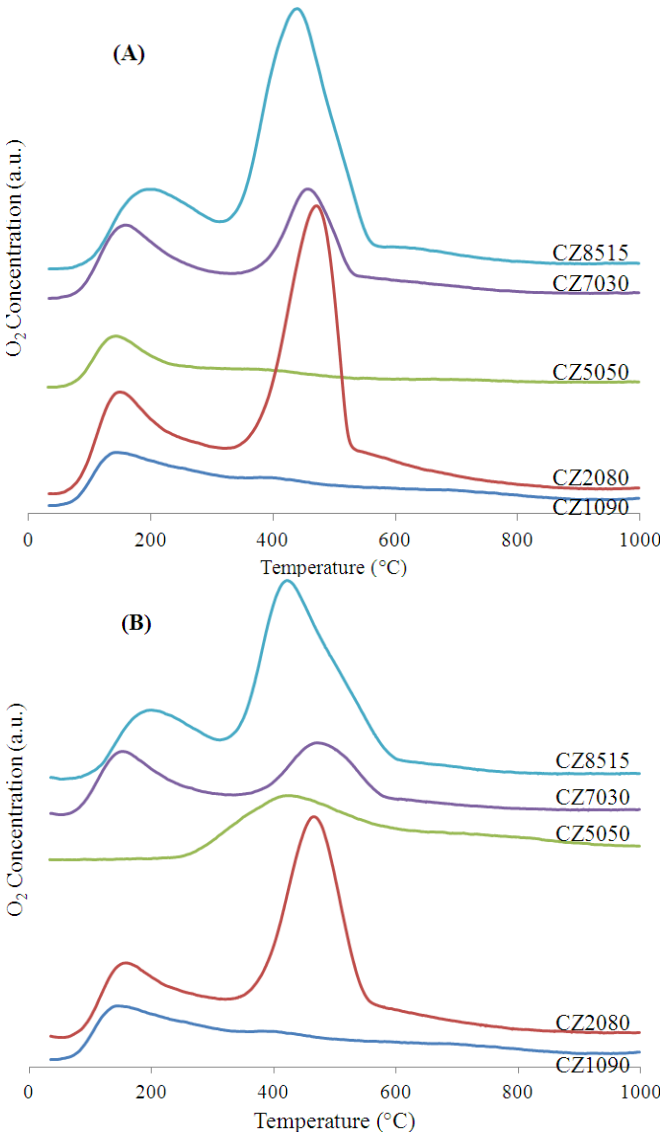


Figure V.8: Désorption d'oxygène en température programmée sous He pur (A) et 5% O_2/He (B) sur des échantillons frais de type oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

V.2.2. Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O

Les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ont été étudiés en décomposition de N_2O dans un mélange simulé issu d'ateliers de production d'acide nitrique contenant 0,1% N_2O, 0,5% NO, 6% O_2 et 15% H_2O. Les réactions en température programmée sont effectuées à partir de la température ambiante jusqu'à 900°C. Après vieillissement sous mélange réactionnel à 900°C pendant une nuit, le catalyseur vieilli est refroidi à la température ambiante. Ensuite, une deuxième montée en température est effectuée afin d'évaluer le degré de désactivation du catalyseur.

Le bilan d'azote établi à haute température nous permet de conclure que l'azote formé résulte exclusivement de la réaction à la décomposition de N_2O. Les concentrations en NO_x sont constantes dans cette gamme de température soulignant l'absence de la décomposition de NO_x.

Concernant les performances catalytiques des catalyseurs frais en décomposition de N_2O, la séquence d'activité suivante peut être établie à partir de l'estimation de la température T_{50} correspondant à 50% de conversion de N_2O: CZ1090 < CZ5050 < CZ2080 < CZ8515 < CZ7030. Un classement identique peut être obtenu en comparant des vitesses spécifiques calculées à 550°C. Les vitesses intrinsèques de la réaction, exprimées par m^2 ont été également calculées à cette température. La valeur la plus faible est obtenue sur CZ2080 due vraisemblablement à la ségrégation de CeO_2 précédemment caractérisée sur cet échantillon. A l'exception de CZ2080, un profil de vitesse intrinsèque en fonction de la composition en cérium de type *'volcano'* peut être obtenu avec un maximum défini pour CZ7030. Pour des teneurs en cérium supérieures, une diminution d'activité est observée. Centi et coll. [19] ont précédemment observé un comportement comparable avec une perte d'activité qu'ils attribuent à des reconstructions surface lorsque la concentration en défauts de structure ou en lacunes anioniques atteint une valeur limite au-delà de laquelle le solide va se reconstruire. Cette reconstruction correspond dans notre cas à une démixtion de phases avec ségrégation en surface de CeO_2 observée sur CZ8515.

Les énergies d'activation ont été également estimées à partir de la pente des courbes d'Arrhenius ln k vs 1/T (Figure V.10). Les calculs ont été réalisés dans une gamme de conversion de N_2O comprise entre 5 et 20% de façon à retrouver le régime chimique. Les énergies d'activation varient entre 150 et 250 kJ/mol qui semble en bon accord avec celles rapportées précédemment sur le même type de matériaux [18]. Notons qu'on n'observe pas de variations importantes avec celles déterminées précédemment sur les perovskites stœchiométriques oscillant entre 140 et 240 kJ/mol.

Après vieillissement, on observe un décalage des températures de demi-conversion T_{50} vers des valeurs plus élevées et une diminution des vitesses spécifiques (Tableau V.7). L'examen de ces données montre que l'amplitude de la désactivation est plus importante sur les catalyseurs enrichis en cérium plus particulièrement sur CZ8515 avec un ΔT_{50} = 74°C. CZ7030 se distingue parmi les catalyseurs vieillis par sa température T_{50} plus basse et sa vitesse spécifique plus élevée. Les vitesses intrinsèques ont été également calculées à 550°C. Sur CZ5050, CZ7030 et CZ8515, des valeurs comparables voire légèrement supérieures sont

obtenue après vieillissement. CZ2080 présente un caractère singulier avec une vitesse intrinsèque trois fois supérieure après vieillissement par rapport au catalyseur frais.

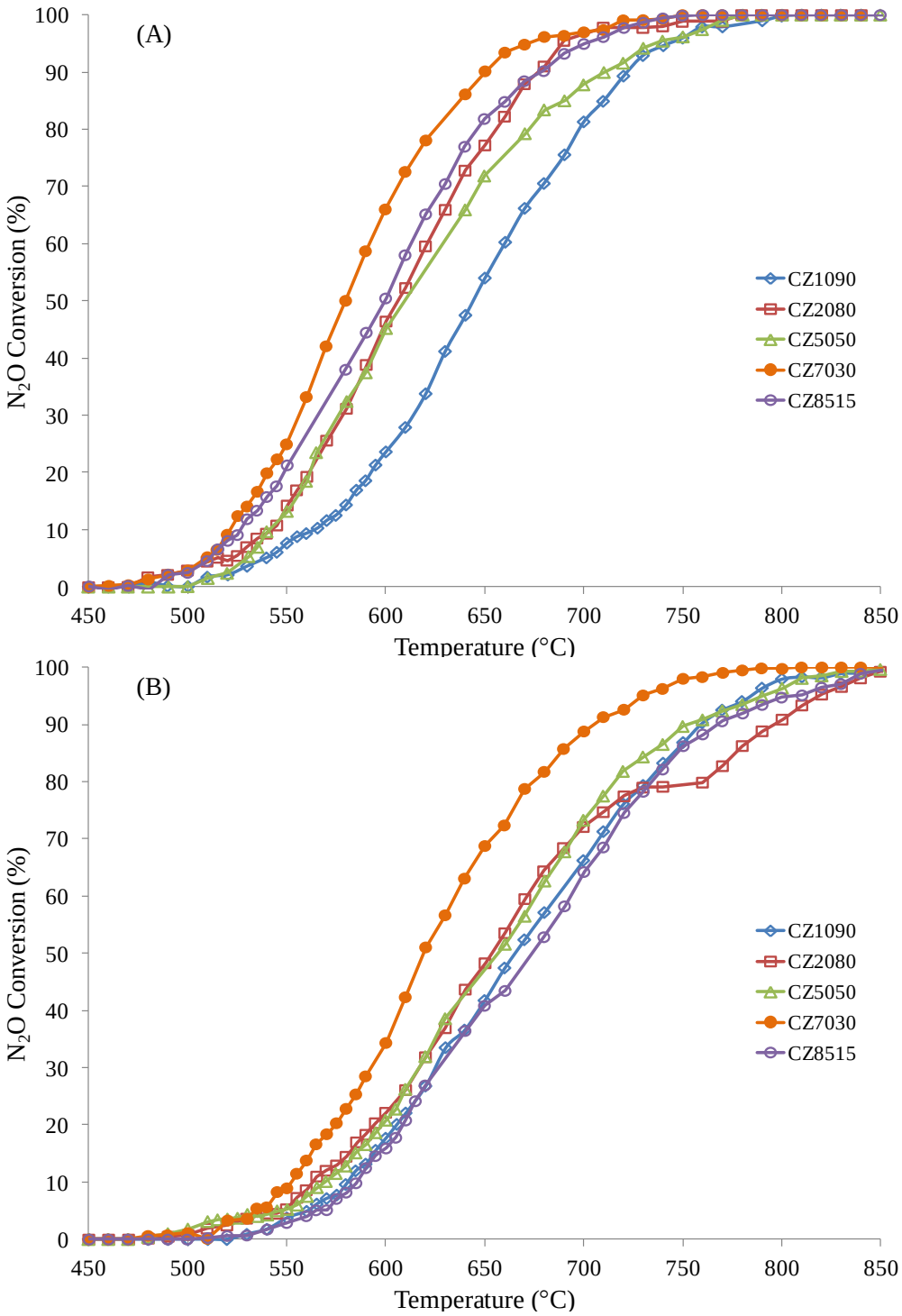


Figure V.9: Réaction en température programmée de la décomposition de N_2O en présence de NO (5000 ppm), O_2 (6%), H_2O (15%) sur les échantillons frais $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (A) et les échantillons vieillis (B).

Le calcul des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation apparentes sur les supports vieillis après réaction permettent de prédire les valeurs des constantes de vitesse à 900°C. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs estimées sur les catalyseurs frais. A l'exception du catalyseur CZ1090 qui présente un comportement singulier, pour tous les autres, la constantes de vitesse diminue qu'on peut interpréter par une diminution de la densité de sites actifs en cohérence avec la perte de surface spécifique observée. Notons également que la comparaison des constantes de vitesse avant et après vieillissement suggère une perte d'activité plus importante sur CZ5050 et CZ7030 en dépit du fait qu'ils conservent une activité résiduelle supérieure aux autres systèmes.

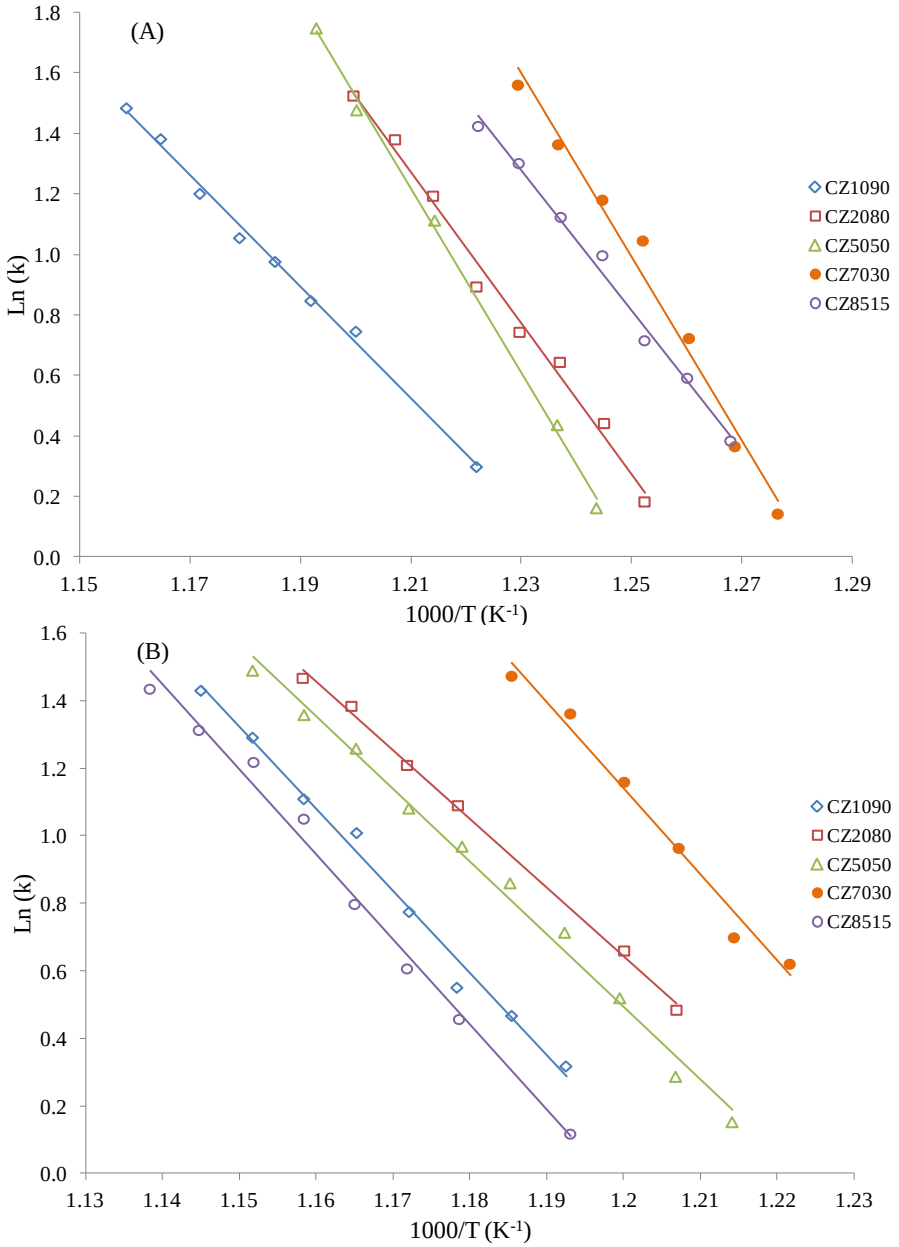


Figure V.10: Les courbes d'Arrhenius ln(k) vs. 1/T pour la décomposition de N_2O au cours de la réaction en température programmée sur les échantillons frais (A) et les échantillons vieillis (B).

Table V.7: Catalytic performances in N_2O decomposition in the presence of 0.5 vol.% NO, 6 vol% O_2 and 15 vol.% H_2O on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides.

	T_{50}[a] (°C)		ΔT_{50} (°C)	Activation Energy (kJ/mol)		Pre-exponential factor		Specific rate[b] ($\times 10^{-5}$ mol.h^{-1}.g^{-1})		Intrinsic rate[c] ($\times 10^{-7}$ mol.h^{-1}.m^{-2})		Intrinsic rate constant (L.h^{-1}. m^{-2})			
												at 550°C		at 900°C[d]	
	calcined	aged		calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged	calcined	aged
CZ1090	644	665	21	153	202	7.8×10^{9}	5.2×10^{12}	7.2	3.6	10.0	12.1	2.3×10^{-2}	2.8×10^{-2}	40	1.7×10^{2}
CZ2080	606	654	48	208	169	4.9×10^{13}	7.0×10^{10}	13.4	5.1	6.8	18.8	1.7×10^{-2}	4.3×10^{-2}	1.0×10^{3}	81
CZ5050	610	661	51	253	179	3.3×10^{16}	2.6×10^{11}	12.4	5.1	15.4	15.4	3.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}	5.5×10^{3}	87
CZ7030	580	619	39	253	212	9.0×10^{16}	6.6×10^{13}	23.9	8.6	18.8	22.7	4.9×10^{-2}	5.3×10^{-2}	1.3×10^{4}	6.0×10^{2}
CZ8515	600	674	74	193	209	8.9×10^{12}	1.2×10^{13}	20.1	2.8	10.4	16.3	2.6×10^{-2}	3.7×10^{2}	1.4×10^{3}	3.5×10^{2}

[a] T_{50}: Temperature corresponding to 50% conversion of N_2O

[b] Specific rate was measured at 550°C and normalized by mass of catalyst.

[c] Intrinsic rate was measured at 550°C and normalized by specific surface area.

[d] Intrinsic reaction rate constant at 900°C was estimated according to the activation energy and the pre-exponential factor.

V.3. Dépôt de la phase perovskite sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Dans la partie précédente, nous avons étudié les supports commerciaux de type $Ce_xZr_{1-x}O_2$ pour la décomposition de N_2O. Parmi ceux-ci, le support CZ7030 se distingue par son activité supérieure aux autres systèmes notamment après vieillissement et une bonne stabilité structurale. Par ailleurs, nous avons sélectionné la formulation optimisée de $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ pour ses performances supérieures aux autres compositions $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ (Chapitre III). Dans cette partie, nous allons tenter de développer un nouveau type de catalyseurs en combinant les avantages de ces deux matériaux avec pour objectif de disperser la phase perovskite ($LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) dans le réseau poreux du support commercial CZ7030 et de bénéficier des propriétés intrinsèques du support vis-à-vis de la réaction. Parmi les méthodes préconisées nous avons sélectionné la méthode dite *d'auto-combustion* [5] suivant le protocole de synthèse décrit dans le Chapitre II. Par rapport à la méthode classique *« sol-gel »* qui intervient un gel trop visqueux, cette méthode utilise l'eau distillée comme solvant permettant d'une meilleure distribution et dispersion des particules de perovskite dans la structure poreuse du support.

Trois catalyseurs ont été préparés avec une teneur massique en perovskite de 20% sur le support CZ7030 préalablement calciné à 900°C. Avant caractérisation et test catalytique, l'échantillon frais (P/CZ-frais) est calciné sous air à 600°C et 900°C. Ces deux échantillons sont nommés respectivement P/CZ-600 et P/CZ-900.

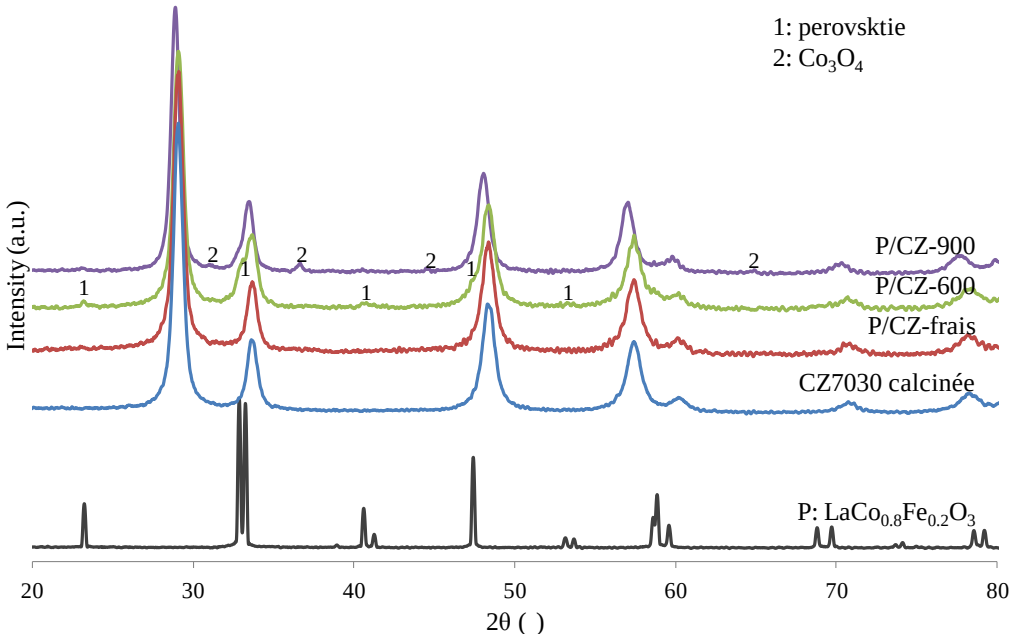


Figure V.11: Diffractrogrammes enregistrés sur les catalyseurs à base de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ supporté sur des oxydes mixtes CZ7030.

Par rapport au support CZ7030, le dépôt de perovksite ne provoque pas des pics supplémentaires sur le diffractrogramme enregistré sur P/CZ-frais avant calcination. Dans ce cas, il n'y a pas agglomération de phase perovksite détectable par diffraction de rayons X. Par ailleurs, l'isotherme d'adsorption d'azote et le diagramme de répartition des tailles de pores diffèrent peu de ceux enregistrés sur le support seul montrant une bonne conservation des propriétés texturales du support. Une légère diminution de la surface spécifique et du volume poreux est toutefois observable sur P/CZ-frais. Une calcination à 600°C conduit à l'observation des raies de diffraction caractéristiques de la perovskite sur P/CZ-600. Cette calcination n'entraîne pas de modifications importantes des propriétés texturales du support lié à l'agglomération de clusters de perovskite entraînant l'obturation d'une partie du réseau poreux. En effet, les valeurs des aires spécifiques et du volume poreux restent également inchangées. Cependant, une calcination à plus haute température à 900°C entraîne des modifications structurales importantes avec la disparition des raies de diffraction associées la structure type rhomboédrique de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ et l'apparition de nouvelles raies mettant en évidence une phase Co_3O_4 (Cf. diffractrogramme de P/CZ-900). Par ailleurs, on constate également un déplacement de l'ensemble des raies de diffraction de la phase cubique de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ vers des valeurs d'angles 2θ plus faibles. L'ensemble de ces observations suggère une destruction de la structure perovskite avec ségrégation des oxydes monométalliques correspondant Co_3O_4 et La_2O_3. A haute température, une insertion partielle de gros cations La^{3+} dans la matrice de support pourrait expliquer les glissements observés sur les valeurs 2θ. Ces changements structuraux s'accompagnent également de profondes modifications au niveau de leurs propriétés texturales. La Figure V.13 illustre bien ces modifications avec un élargissement de la taille des pores sur P/CZ-900. Clairement, le catalyseur composite perovskite/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ semble stable jusqu'à 600°C. Au-delà de cette température, la phase perovskite déposée sur $Ce_xZr_{1-x}O_2$ se décompose et participe à la reconstruction de surface avec l'insertion de La^{3+} dans le matrice de support et l'élargissement de pores.

Tableau V.8: Propriétés texturales des catalyseurs à base de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ supportés sur des oxydes mixtes CZ7030 avant et après test.

	BET Surface Area (m^2/g)		Pore Volume (cm^3/g)		Pore Size (nm)	
	Calcined	After test	Calcined	After test	Calcined	After test
CZ7030 calcinée	46	28	0.25	0.22	18.0	30.1
P/CZ-frais	32	7	0.18	0.05	18.5	48.7
P/CZ-600	33	-	0.19	-	20.2	-
P/CZ-900	14	8	0.15	0.04	49.3	28.0

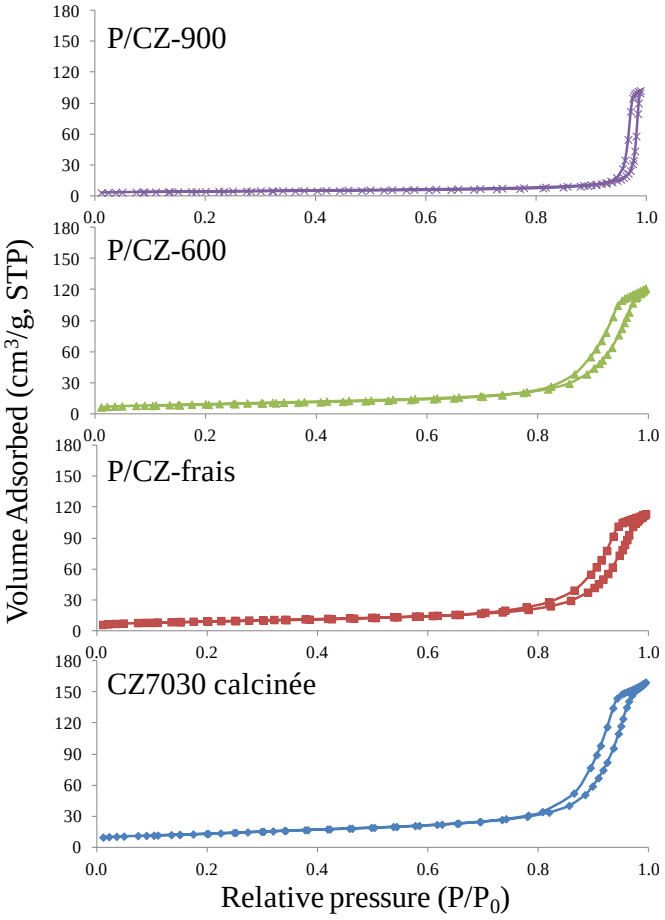


Figure V.12: Courbes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs à base de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ supportés sur des oxydes mixtes CZ7030.

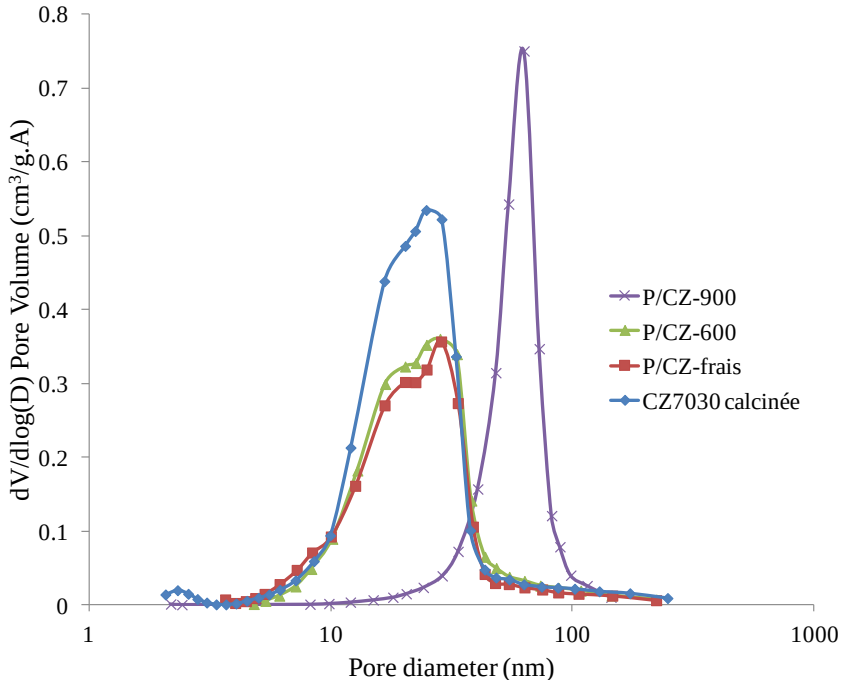


Figure V.13: Distributions de la taille des pores des catalyseurs à base de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ supportés sur des oxydes mixtes CZ7030.

Les catalyseurs composites ont été étudiés en décomposition de N_2O en présence de 5% NO, 6% O_2, 15% H_2O. Les courbes de conversion de N_2O sont regroupées sur la Figure V.14. Par rapport au support (CZ7030 calcinée), le dépôt de perovskite (P/CZ-frais avant calcination) améliore considérablement l'activité catalytique. Cependant, une désactivation importante est observée après vieillissement thermique pendant une nuit. La caractérisation du catalyseur vieilli nous permet d'attribuer cette désactivation à la perte de surface spécifique mais aussi à la destruction de la phase perovskite (diffractrogramme non présenté). Le catalyseur P/CZ-900 peut également améliorer l'activité catalytique en particulier dans le domaine des hautes températures. Toutefois, un vieillissement conduit à un comportement semblable à celui observé sur P/CZ-frais soulignant une stabilisation de l'état de surface du catalyseur dépendant sans doute des conditions opératoires dans lesquelles la réaction est étudiée. Parmi les catalyseurs vieillis, le support CZ7030 présente une meilleure activité en particulier à basse température. De comparaison de l'activité catalytique a été également menée avec la perovskite massique $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (Tableau V.8). Après vieillissement, des températures similaires de T_{50} sont obtenues sur les perovskites massiques et supportées.

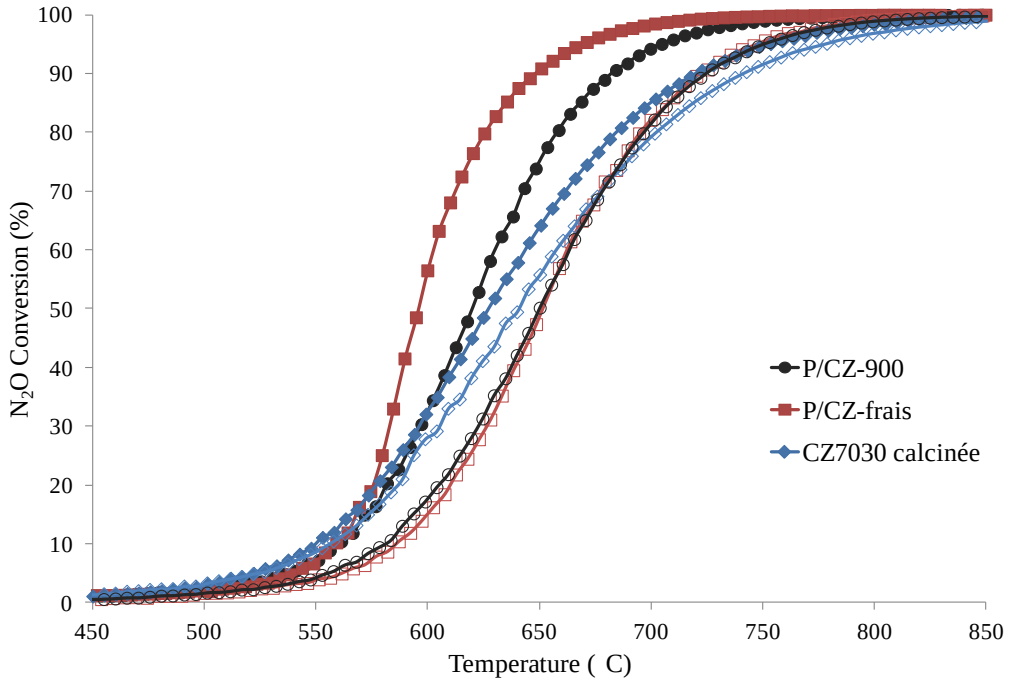


Figure V.14: Réaction en température programmée de la décomposition de N_2O en présence de NO (5%), O_2 (6%), H_2O (15%) sur les catalyseurs à base de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ supportés sur des oxydes mixtes CZ7030.

Tableau V.8: Comparaison des températures T_{50} des catalyseurs à base de perovskite $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ supportés sur des oxydes mixtes CZ7030.

	T_{50} (°C)		
	Cycle 1	Cycle 2	ΔT_{50}
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	564	648	84
CZ7030 calcinée	627	641	14
P/CZ-frais	596	651	55
P/CZ-900	620	650	30

V.4. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de catalyseurs composites à base de perovskite dispersée sur des supports commerciaux cérine-zircone ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) pour la décomposition de N_2O. L'étude préalable des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ met en évidence leurs performances intrinsèques en décomposition de N_2O. Par ailleurs, tout comme les perovskites, on n'observe pas de conversion supplémentaire de NO_x. Leurs comportements catalytiques peuvent être corrélés aisément à leurs propriétés physico-chimiques. Ces matériaux présentent une bonne stabilité structurale dans les conditions réactionnelles à 900°C. Par ailleurs, l'insertion de zirconium à CeO_2 est reconnue pour améliorer la capacité de stockage de l'oxygène en augmentant la diffusion de l'oxygène du cœur vers la surface. Parmi les différentes compositions étudiées, nous avons sélectionné CZ7030 qui présente une activité supérieure aux autres systèmes après vieillissement.

Le dépôt de perovskite ($LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) sur ce support est réalisé à partir d'une méthode dite d'« *auto-combustion* ». Le catalyseur composite obtenu reste stable jusqu'à 600°C. Au-delà de cette température, la phase perovskite est détruite, la ségrégation des oxydes métalliques CoOx, FeO_x et La_2O_3 pourrait favoriser l'insertion partielle de cations La^{3+} dans la matrice de $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Par rapport au support seul, le catalyseur composite frais (P/CZ-frais) présente une meilleure activité pour la décomposition de N_2O. Cependant, il se désactive fortement. Différentes paramètres de synthèse, tels que la teneur en perovksite et le prétraitement du support, ont été également étudiés afin d'obtenir un système perovskite/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ très stable dans les conditions sévères de test. Cependant, jusqu'à présent, peu de progrès ont été réalisés dans cette problématique. D'autres combinaisons de perovskites et support peuvent être envisagées. Par exemple, $LaFeO_3$/CZ7030 a été préparé et calciné à 900°C. Comme illustré sur la Figure V.15, la structure est bien conservée après calcination ce qui peut augurer une meilleure activité. Toutefois, l'activité intrinsèque de $LaFeO_3$ est relativement faible. En perspective de ce travail, des efforts pour améliorer

l'activité seront en direction de la synthèse de catalyseurs composites avec une perovskite présentant de faibles teneurs en cobalt de façon à maintenir la structure de la perovskite et préserver ces propriétés catalytiques. En parallèle, la formation d'agrégats nano dispersés pourrait considérablement améliorer la mobilité en oxygène selon le degré de dispersion.

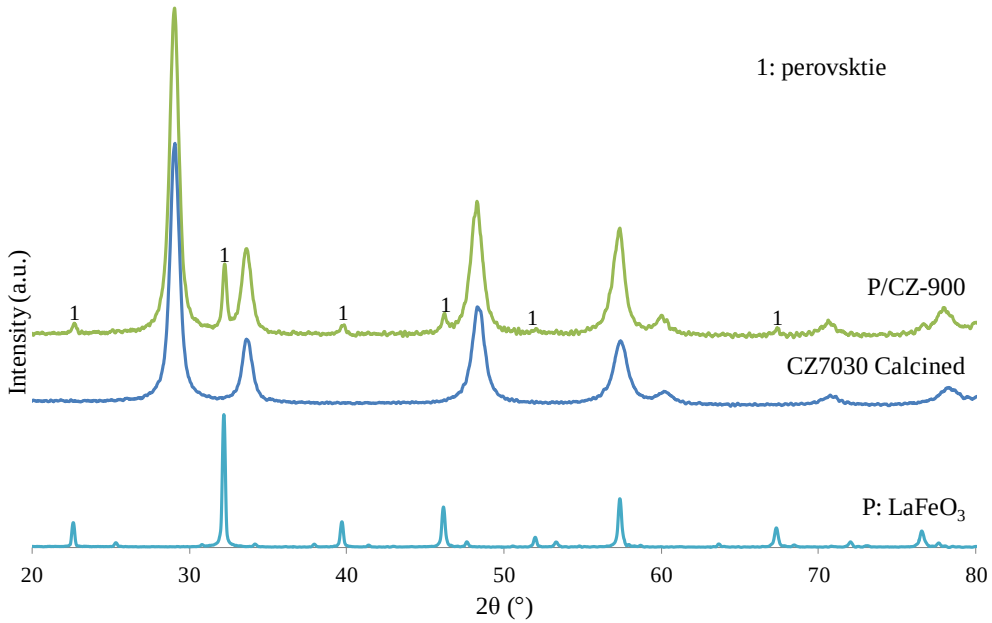


Figure V.15: Diffractrogrammes enregistrés sur les catalyseurs à base de perovskite $LaFeO_3$ supportés sur des oxydes mixtes CZ7030.

Références

[1] S. Vaudreuil, M. Bousmina, S. Kaliaguine, L. Bonneviot, Adv. Mater. 13 (17) (2001) 1310.

[2] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, Appl. Catal. A 209 (2001) 345.

[3] P. Esteves, Y. Wu, C. Dujardin, M.K. Dongare, P. Granger, Catal. Today 176 (2011) 453.

[4] S. Alini, F. Basile, S. Blasioli, C. Rinaldi, A. Vaccari, Appl. Catal. B 70 (2007) 323.

[5] M. Bonne, D. Sellam, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, L. Olivi, A. Cognigni, P. Marécot, S. Royer, D. Duprez, Chem. Commun. 47 (2011) 1509.

[6] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1982.

[7] M. Yashima, K.H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1067.

[8] M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura, Phys. Rev. B 51 (1995) 8018.

[9] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2865.

[10] V.G. Keramidis, W.B. White, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 22.

[11] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, Catal. Today 50 (1999) 285.

[12] T. Montini, A. Speghini, L. De Rogatis, B. Lorenzut, M. Bettinelli, M. Graziani, P. Fornasiero, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 13155.

[13] D.A. Hickman, L.D. Schmidt, Science, 259 (1993) 343.

[14] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.

[15] P. Burroughs, A. Hammet, A.F. Orchard, G. Thornton, J. Chem. Dalton Trans, 17 (1976) 1686.

[16] P. Granger, J.F. Lamonier, N. Sergent, A. Aboukais, L. Leclercq, G. Leclercq, Top. Catal. 16/17 (1–4) (2001) 89.

[17] K. Ostuka, Y. Wang, M. Nakamura, Appl. Catal. A 183 (1999) 317.

[18] F. Kapteijn, J.A. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.

[19] G. Centi, S. Perathoner, Z.S. Rak, Appl. Catal. B 41 (2003) 143.

CHAPITRE VI : Incorporation de palladium dans la structure $LaCoO_3$: Impact sur les performances en décomposition de N_2O

Sommaire

VI.1. Introduction 177
VI.2. Synthèse et caractérisation physico-chimique 179

VI.3. Etude *in-situ* : effet de la vapeur d'eau sur la régénération de la structure perovskite . 181
VI.3.1. Stabilité thermique sous atmosphère humide 181
VI.3.2. Effet de la vapeur d'eau sur la reconstruction de la structure de la perovskite 182

VI.4. Etude *ex-situ* : effet de la vapeur d'eau sur la redispersion des particules du palladium : Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O..... 187
VI.4.1. Caractérisations physico-chimiques massiques et surfaciques 188
(a) Diffraction des rayons X 188
(b) Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X..... 190
VI.4.2. Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O. 195

VI.5. Discussion – Conclusion 199

VI.1. Introduction

Jusqu'à présent, les catalyseurs à base de métaux nobles ont été essentiellement étudiés pour la décomposition de N_2O à basse température. L'introduction de Rh dispersé sur ZrO_2 [1,2], CeO_2 [3] et monolithe [4] accroît considérablement l'activité en décomposition de N_2O. Toutefois à basse température, l'accumulation d'oxygène à la surface entraîne une désactivation. Centi et coll. [2] ont montré l'effet bénéfique de l'eau préservant le caractère métallique du rhodium. Boissel et coll. [4] ont observé qu'il était possible d'obtenir un effet de synergie sur l'activité des métaux nobles combinés à un autre métal de transition. Toutefois, cet effet est strictement vérifié en absence de vapeur d'eau. En effet, la présence combinée d'eau et d'oxygène induit une perte d'activité contrairement aux observations préliminaires rapportées par Centi et coll.

Très peu de travaux sont consacrés à l'usage des métaux nobles pour des applications dites *haute température*. Dans ces conditions, les phénomènes d'inhibition n'interviennent plus de façon significative. En revanche, le frittage du métal entraîne une désactivation irréversible qui ne plaide pas en faveur de son usage. Dans ces conditions, l'interaction métal-support doit être renforcée. Les matériaux de type perovskite ont la particularité de stabiliser l'état de dispersion des métaux nobles. Lorsque le palladium est introduit dans les sites d'insertion du cobalt (site B), on améliore ainsi les performances catalytiques par rapport à un catalyseur classique où Pd serait dispersé sur un support conventionnel tel que l'alumine. Selon les travaux de Uenishi et coll. [5,6,7,8], le métal noble peut migrer de façon réversible à l'intérieur et à l'extérieur de la structure perovskite lorsque le catalyseur est exposé à des cycles successifs oxydo-réducteurs. Ce comportement dit *« intelligent »* ralentit fortement les phénomènes de frittage des particules du palladium et, par conséquent, prolonge la durée de vie du catalyseur. Le désavantage associé à la méthode de préparation mise en œuvre, consistant à introduire simultanément Pd lors de la synthèse sol-gel, réside dans le fait qu'une proportion trop importante de palladium se retrouvera piégée dans la structure sans pouvoir être au contact des gaz. Pour accroître la densité de sites de métal en surface, il faut donc augmenter la teneur massique en palladium. Nous avons développé au laboratoire une stratégie différente consistant à déposer par imprégnation le métal noble et ensuite post-traiter thermiquement le précurseur de façon à le redisperser sur les premières couches superficielles [9,10,11,12]. Dacquin et coll. ont pu montrer de cette façon qu'il était possible de redisperser PdO en le stabilisant dans les sites d'insertion de $LaCoO_3$. Cela nécessite des cycles oxydo-

réducteurs conduisant à la destruction de la structure sous atmosphère réductrice puis sa reconstruction sous atmosphère oxydante [13]. L'enrichissement en surface du palladium stabilisé dans un environnement différent de celui caractéristique de PdO_x permet un gain d'activité en conversion de N_2O à température modérée. Cette stratégie, permet donc de travailler sur des catalyseurs présentant des teneurs en métaux nobles plus faibles tout en gardant une concentration de surface importante.

Jusqu'à présent peu de données dans la littérature sur l'effet de l'eau sur la cinétique de ces reconstructions de surface sont accessibles. L'effet de la vapeur d'eau sur les espèces de cobalt a été étudié par Lin et coll. [14] et Badawi et coll. [15] sur différents systèmes catalytiques. Choudhary et coll. [16] ont étudié des systèmes comparables aux nôtres pour l'oxydation du méthane. Les perovskites sont des matériaux de choix pour cette application. Ces auteurs ont montré qu'un traitement hydrothermal à pression atmosphérique entre 350 et 800°C permet de développer leur surface spécifique. Un gain d'activité est observé en conversion du méthane dû essentiellement à l'accroissement de la densité de sites actifs. En revanche, ce même traitement altère la qualité du site avec une perte d'activité intrinsèque. Outre l'intérêt du palladium pour promouvoir l'activité du catalyseur en décomposition de N_2O, sa présence pourrait être un révélateur de la nature de ces reconstructions de surface promues sous atmosphère oxydante ou réductrice en particulier pour vérifier l'influence réelle de l'eau sur leur cinétique. Ce chapitre s'inscrit dans cette problématique. Il contient deux parties :

(1) Etude *in-situ* à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) pour mettre en évidence l'effet de la vapeur d'eau sur la régénération de la structure perovskite.

(2) Etude *ex-situ* dédiée à l'influence de la vapeur d'eau sur l'interaction métal-support notamment la redispersion des particules de palladium dans la structure perovskite. Cette étude nous permettra de mieux comprendre les changements structuraux et leurs conséquences sur l'activité catalytique en décomposition de N_2O.

VI.2. Synthèse et caractérisation physico-chimique

Les catalyseurs $LaCoO_3$, servant de référence, et $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ ont été synthétisés à partir d'une méthode dite *sol-gel* en utilisant l'acide citrique selon la procédure décrite dans le Chapitre II. Le précurseur obtenu a été calciné à 600°C sous flux d'air pendant 8 heures. La composition chimique du catalyseur, vérifiée par analyse élémentaire ICP-AES, est proche de la valeur théorique variant dans l'intervalle d'erreur ± 5%.

Des surfaces spécifiques semblables (Cf. Tableau VI.1) sont obtenues pour les deux catalyseurs après la calcination à 600°C. L'examen de la Figure VI.1, montre la conservation de la structure rhomboédrique après inclusion du palladium. La présence d'impuretés associées à la ségrégation d'oxydes monométalliques de palladium, de lanthane ou de cobalt n'est pas détectée par diffraction des rayons X. Par ailleurs, le calcul du paramètre de maille selon la méthode de Rietveld (Tableau VI.1) montre une expansion du volume de la maille après incorporation du palladium dans la structure de la perovskite qui caractérise l'obtention d'une solution solide. Cette expansion de volume s'explique aisément à partir de la comparaison du rayon ionique des cations Pd^{2+}, plus grand que celui du cation Co^{3+} (0.86 Å contre 0.61 Å) [17].

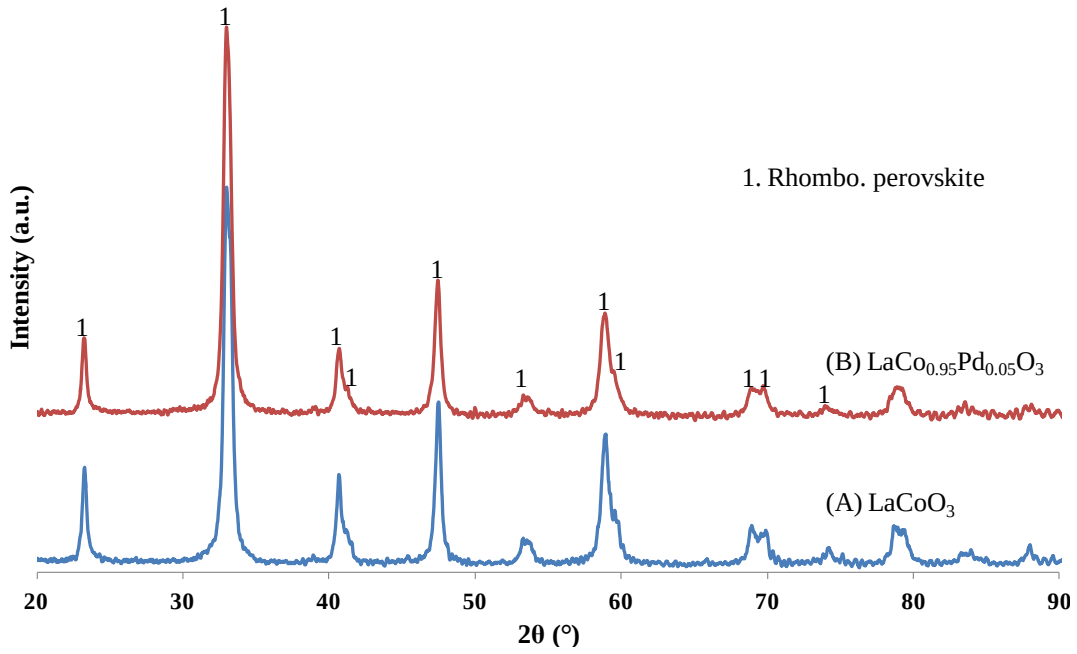


Figure VI.1 : Comparaison des diffractogrammes après incorporation du palladium dans la structure perovskite.

La réductibilité de $LaCoO_3$ et $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ a été également étudiée par réduction en température programmée sous hydrogène (5% dilué dans l'argon) (H_2-TPR). Comme illustré sur la Figure VI.2.(A), le profil de consommation de H_2 en fonction de la température enregistré sur $LaCoO_3$ caractérise un processus de réduction en deux étapes. Le domaine à basse température, situé entre 150 et 400°C, peut être attribué à la réduction de Co^{3+} en Co^{2+} en accord avec le calcul du rapport atomique H/M égal à 1.01. A haute température (T > 450°C), le rapport atomique H/M est proche de 2 correspondant à la réduction de Co^{2+} en cobalt métallique. Après incorporation du palladium, on observe un déplacement significatif du premier domaine de réduction vers la plus basse température. Une consommation supplémentaire de H_2 associé à la réduction de Pd^{2+} sous forme métallique est constatée. La présence de palladium métallique capable d'adsorber et dissocier H_2 pourrait également expliquer le déplacement du second pic de réduction vers des températures plus basses.

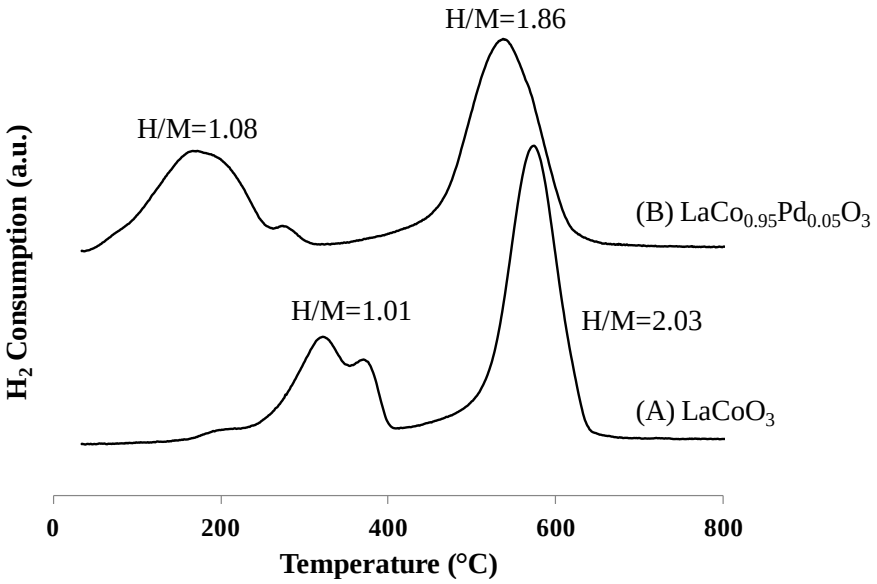


Figure VI.2 : Réduction en température programmée sous 5% H_2/Ar sur la référence $LaCoO_3$ (A) et $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ (B).

Tableau VI.1 : Calcul des paramètres de maille et tailles de cristallite à partir de la méthode de Rietveld.

	S_{BET} (m^2/g)	Cell parameters			Crystallite size (nm)
		a (Å)	α (°)	Cell volume ($Å^3$)	
$LaCoO_3$	15.0	5.38(8)	60.7	112.2	14.3
$LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$	13.1	5.39(4)	60.6	112.5	14.1

VI.3. Etude *in-situ* : effet de la vapeur d'eau sur la régénération de la structure perovskite

Cette étude *in-situ* a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 Adance (Bruker AXS) dans la chambre d'analyse XRK 900 permettant de suivre l'évolution des propriétés structurales d'un matériau au cours d'une élévation de température sous atmosphère contrôlée en présence de 3% de vapeur d'eau. Une première étude sur la stabilité thermique de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ dans ces conditions opératoires a été menée. Les propriétés d'auto-régénération du catalyseur ont ensuite été étudiées au cours de traitements successifs en milieu oxydant ou réducteur, en présence et en absence de vapeur d'eau.

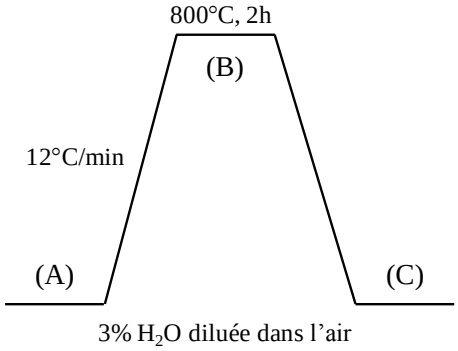


Figure VI.3 : Profil de température au cours de l'étude *in-situ* sur la stabilité thermique du catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ sous atmosphère humide.

VI.3.1. Stabilité thermique sous atmosphère humide

Cette étude a été réalisée en présence de 3% H_2O diluée dans l'air avec un débit total de 5 L/h. Le profil de température au cours de cette étude est illustré sur la Figure VI.3. Trois diffractrogrammes enregistrés sur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ au début de l'étude (A), à 800°C (B) et après refroidissement à température ambiante (C) sont regroupés sur la Figure VI.4. Ils sont caractérisés par les raies de diffraction caractéristiques de la structure rhomboédrique de la perovskite. L'absence de détection d'impuretés associées à des processus de démixtion de phases démontre la bonne stabilité hydrothermale de la perovskite $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ dans l'intervalle de température de l'étude. La structure perovskite est conservée même à haute température en présence de 3% de vapeur d'eau. Le palladium semble être stabilisé dans les sites B de perovskite de structure type ABO_3 en absence de formation de PdO_x lié à l'extraction des ions Pd^{2+}. Un déplacement significatif de l'ensemble des raies de diffraction

vers des valeurs 2θ plus faibles est observable sur le diffractogramme enregistré à 800°C confirmant une expansion du volume de la maille couramment observée à haute température se caractérisant par l'élongation du paramètre *a*. Au cours du refroidissement, les raies retrouvent leurs positions initiales. En revanche, une augmentation des tailles de cristallites opère sous l'effet de la température en présence de vapeur d'eau. Après refroidissement, la taille demeure inchangée proche de 21 nm.

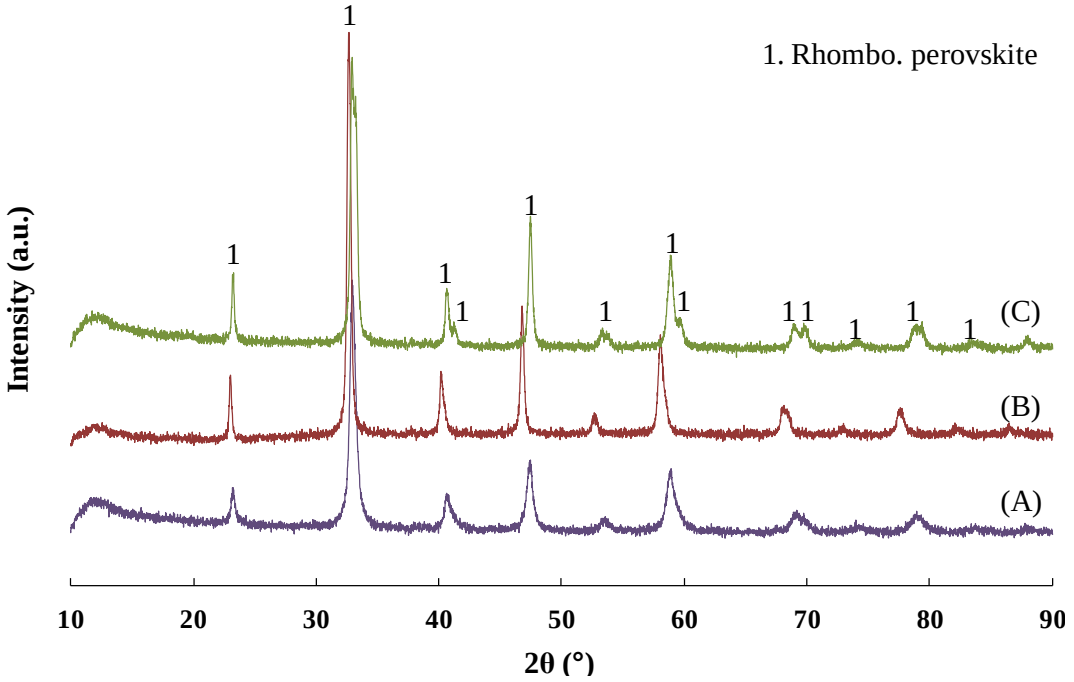


Figure VI.4 : Diffractogrammes enregistrés sur le catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ au début de l'étude (A), à haute température 800°C (B), après refroidissement à température ambiante (C).

Tableau VI.2 : Résultats de l'affinement de Rietveld de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ à différentes étapes au cours de l'étude *in-situ*.

$LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$	Cell parameters			Crystallite size (nm)
	a (Å)	α (°)	Cell volume (Å^3)	
A: début	5.40(3)	60.5	112.8	13.9
B: 800°C	5.51(1)	60.1	118.5	21.3
C: fin	5.39(3)	60.7	112.5	21.4

VI.3.2. Effet de la vapeur d'eau sur la reconstruction de la structure perovskite

Twagirashema et coll. [13] ont montré que la structure perovskite peut être régénérée après différents traitements successifs oxydo-réducteurs par DRX et XPS. Toutefois, l'essentiel des expériences a été mené sous atmosphère sèche en absence de vapeur d'eau. Or l'expérience a montré sur $LaCoO_3$ et $LaMnO_3$ qu'un traitement hydrothermal peut modifier

profondément les propriétés texturales et structurales des solides [16]. En effet, la présence supplémentaire de vapeur d'eau peut modifier les cinétiques des processus à l'origine de ces reconstructions. Cette partie sera donc consacrée à la caractérisation des différents changements structuraux visualisés par diffraction des rayons X et l'impact de la vapeur d'eau sur leur vitesse respective. Dans cette optique, les échantillons seront soumis à la séquence de traitements thermiques oxydo-réducteurs sous atmosphère sèche et humide (3% H_2O) illustrée sur la Figure VI.5. Préalablement, le catalyseur est réduit sous hydrogène dilué (3% dans He) à 500°C pendant 2 heures. Après refroidissement sous atmosphère inerte (N_2), l'échantillon est ensuite réoxydé sous air jusqu'à 800°C et maintenu à cette température pendant 10 heures. Les diffractogrammes ont été enregistrés au cours de ces traitements.

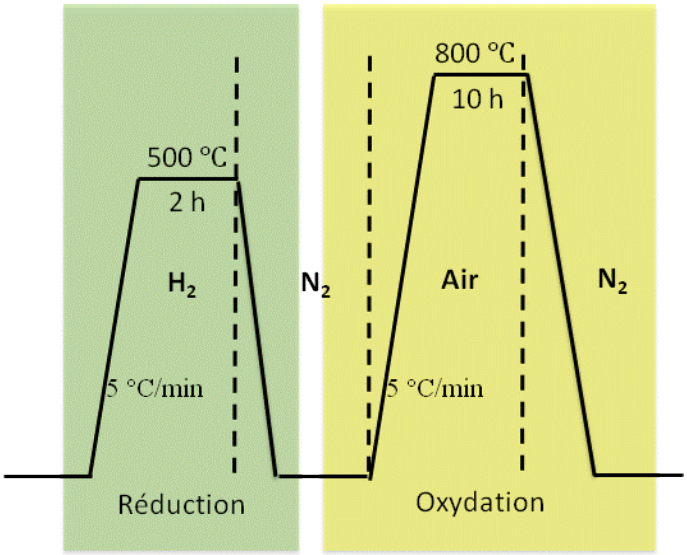


Figure VI.5 : Profil de température au cours des traitements successifs oxydo-réducteurs respectivement en absence ou en présence de vapeur d'eau sur le catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$.

La Figure VI.6 illustre les changements structuraux occasionnés au cours du prétraitement réducteur. Les raies de diffraction attribuées à la structure rhomboédrique de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ disparaissent après réduction sous atmosphère sèche au profit de nouvelles raies caractéristiques de la structure cubique de l'oxyde La_2O_3. On distingue aux valeurs 2θ à 46° et 39° des raies très larges pouvant être attribuées respectivement à Co et Pd stabilisés à l'état métallique et conservant un bon état de dispersion. Ainsi on constate une réduction complète de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ pour former essentiellement La_2O_3, Co^0 et Pd^0. La présence d'oxydes résiduels CoO_x et PdO_x n'est pas détectée (Cf. Figure VI.6.(A)). Toutefois, au regard des analyses H_2-TPR, une réduction complète de Co^{3+} en Co^0 et Pd^{2+} en Pd^0 est probable dans cette gamme de température. Ces espèces réduites n'évoluent pas au cours du

refroidissement sous azote. L'introduction d'eau au cours de la réduction engendre des changements structuraux différents avec la stabilisation à 500°C d'une phase La_2O_3 hexagonal. Par ailleurs les raies de diffractions associées à Pd^0 et Co^0 sont indiscernables. Le refroidissement successif sous azote en présence de 3% H_2O conduit à la l'observation de la structure hexagonal de l'hydroxyde de lanthane $La(OH)_3$ (Cf. Figure VI.6.(B).III).

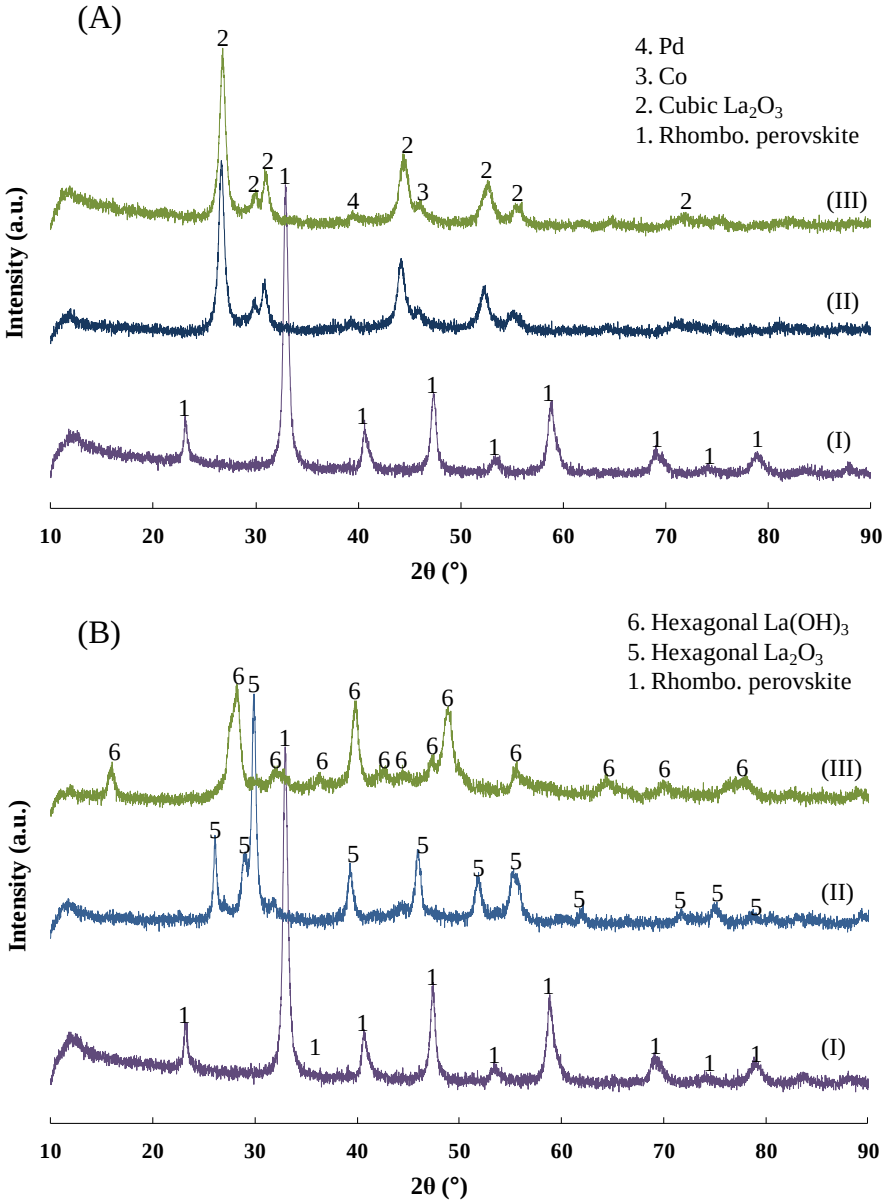


Figure VI.6 : Diffractogrammes enregistrés sur le catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ au cours du traitement réducteur respectivement en absence (A) ou en présence de vapeur d'eau (B) à différentes étapes : (I) au début du traitement ; (II) à haute température 500°C ; (III) après refroidissement à température ambiante.

Les échantillons pré-réduits sont ensuite exposés sous air jusqu'à 800°C, les diffractrogrammes ont été enregistrés tous les 100°C. Sous atmosphère sèche, l'échantillon pré-réduit conserve ses propriétés structurales jusqu'à 500°C. Au-delà de cette température, les raies de diffraction de la phase rhomboédrique de la perovskite réapparaissent et s'intensifient jusqu'à 800°C au détriment de la phase cubique La_2O_3. Néanmoins, la phase La_2O_3 est toujours observée même après traitement oxydant à 800°C pendant 10 heures soulignant une reconstruction incomplète de la structure perovskite en absence de vapeur d'eau. En revanche, la ségrégation d'oxyde Co_3O_4 n'est pas détectée. La même expérience reproduite en présence de vapeur d'eau montre également une reconstruction de la phase rhomboédrique. Toutefois, les diffractogrammes collectés sur la Figure VI.7.(B) révèlent un comportement différent associé d'une part à la présence d'une phase $La(OH)_3$ stabilisée aux faibles températures évoluant intermédiairement vers un état amorphe dans une domaine de température compris entre 400 et 500°C. L'observation la plus significative est sans doute la reconstruction complète de la structure perovskite dès 600°C. Clairement, la présence de vapeur d'eau a un effet bénéfique, accélérant la reconstruction de la structure perovskite.

De la même façon, les paramètres structuraux et les tailles de cristallites peuvent être calculés à partir de la méthode de Rietveld. En fait, l'examen des valeurs reportées dans le Tableau VI.3 montre des changements significatifs après traitement oxydo-réducteur sur les paramètres de maille *a* et les tailles de cristallites comparées aux valeurs précédemment calculées sur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ calciné et post-traité à 800°C sous air humide. Concernant le paramètre de maille, les évolutions au cours du traitement oxydo-réducteur ne sont pas sensibles à la présence d'eau. Les valeurs convergent vers celles auparavant optimisées sur $LaCoO_3$. Par conséquent, le palladium initialement inclus dans la structure expliquant l'expansion de la maille ne se réinsérerait donc pas dans la structure au cours de la réoxydation. Concernant la comparaison de la taille de cristallites, un traitement oxydo-réducteur entraîne inexorablement un grossissement des cristallites. Toutefois, l'eau semble ralentir ce processus.

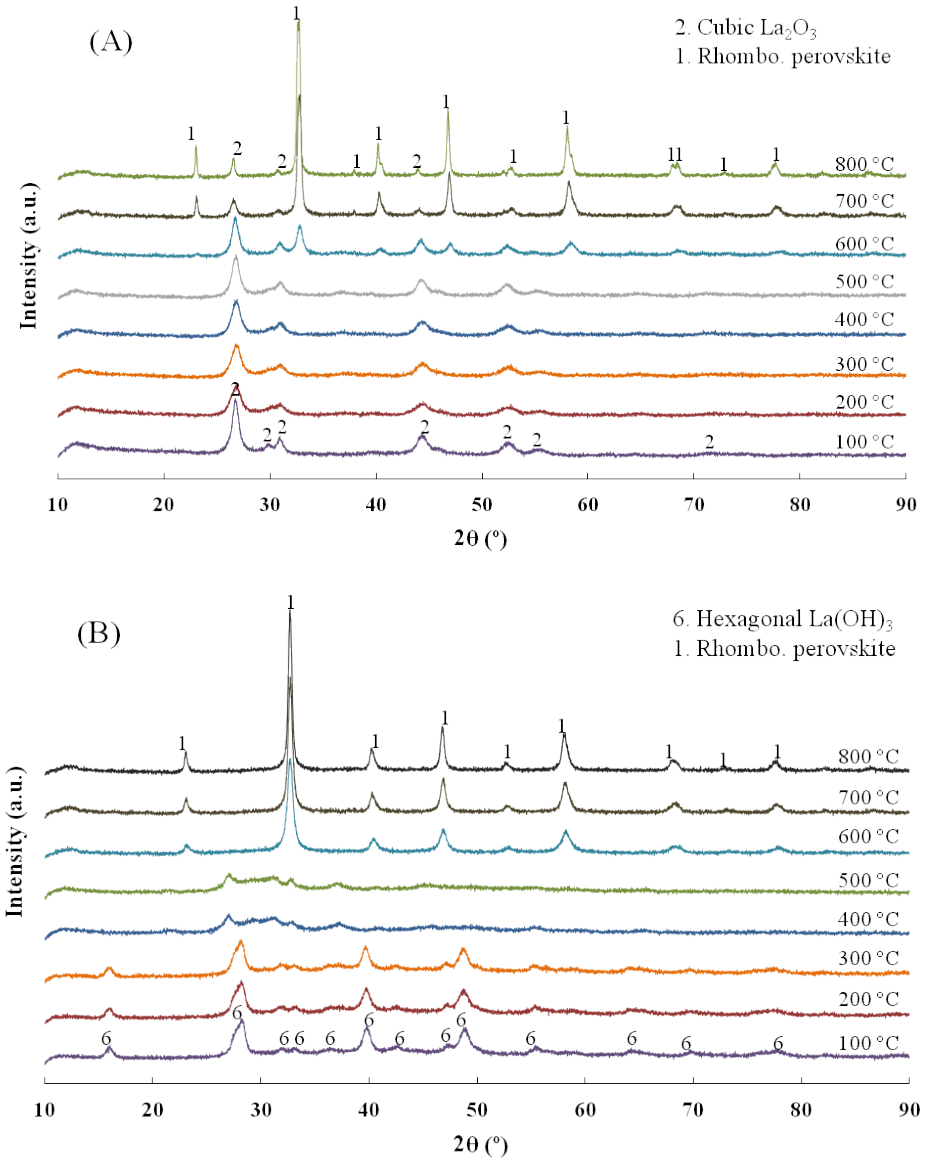


Figure VI.7 : Diffractogrammes enregistrés sur le catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ au cours d'une montée en température jusqu'à 800°C sous atmosphère oxydant respectivement en absence (A) ou en présence de vapeur d'eau (B).

Tableau VI.3 : Résultats de l'affinement Reitveld de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ avant et après des traitements successifs oxydo-réducteurs sous atmosphère sèche et humide.

$LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$	Cell parameters			Crystallite size (nm)
	a (Å)	α (°)	Cell volume (Å^3)	
avant traitement	5.40(3)	60.5	112.8	13.9
traitement sous air humide	5.39(3)	60.7	112.5	21.4
traitement oxydo-réducteur sans H_2O	5.38(6)	60.8	112.4	39.9
traitement oxydo-réducteur avec H_2O	5.38(8)	60.7	112.4	29.7

VI.4. Etude *ex-situ* : effet de la vapeur d'eau sur la redispersion des particules du palladium : Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O

Sur la base de l'étude précédente, nous avons adopté différents protocoles opératoires pour activer thermiquement le catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$. Ceux-ci consistent à prétraiter le catalyseur successivement sous atmosphère réductrice à 500°C et sous atmosphère oxydante à 800°C. Différents paramètres opératoires sont étudiés résumés sur la Figure VI.8. Cette étude a été complétée en examinant la stabilité de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ sous air à 800°C avec des teneurs variables en vapeur d'eau. Dans cette étude, nous serons plus particulièrement attentifs à l'évolution des entités palladium réduites ou oxydées et des leurs états de dispersion lors des phases de reconstruction de la perovskite. Un catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$, désigné LCP-0, a été synthétisé selon la procédure décrite dans le chapitre II calciné sous air à 600°C. Différents traitements ont été réalisés sur ce catalyseur de référence détaillés sur la Figure VI.8. La nomenclature des échantillons est également indiquée ainsi que celle se rapportant aux échantillons de référence exposés sous air en présence de 3 et 15% de vapeur d'eau (LCP-1 et LCP-2).

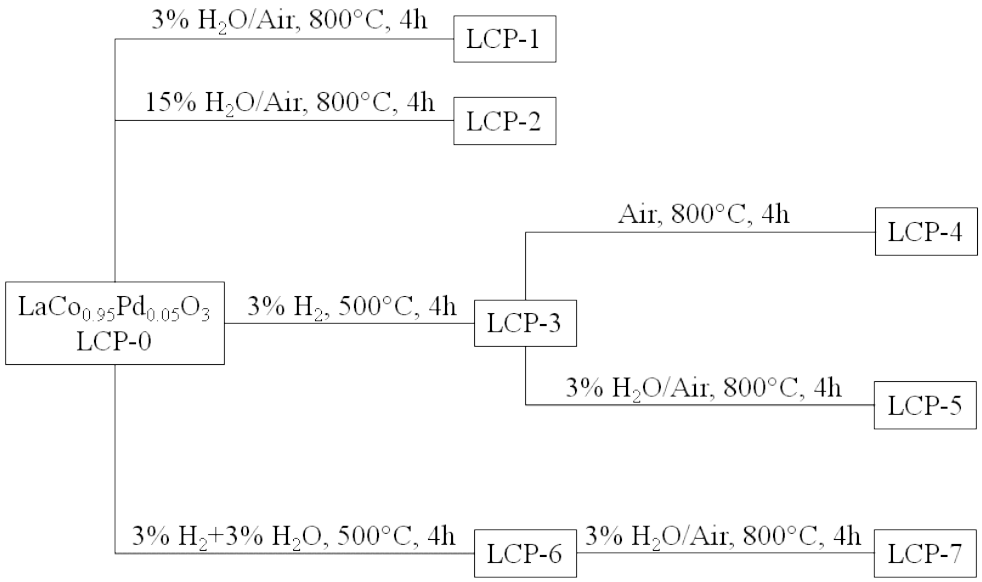


Figure VI.8 : Procédure de traitements et nomenclature des échantillons étudiés.

VI.4.1. Caractérisations physico-chimiques d'échantillons

(a) Diffraction des rayons X

Les diffractrogrammes enregistrés sur LCP-1 et LCP-2 montrent les raies de diffraction caractéristiques de la structure de perovskite rhomboédrique sans détection d'autres oxydes métalliques soulignant une excellente stabilité thermique du matériau. Ce type de matériau stable en présence de 15% d'eau semble donc approprié pour le traitement des émissions de N_2O à haute température provenant des ateliers de production d'acide nitrique où les flux gazeux en sortie du réacteur d'oxydation présentent des compositions en vapeur d'eau comparables et des températures résiduelles avoisinant 850°C. Toutefois, l'examen des tailles de cristallites témoigne un frittage important sans doute à l'origine de la perte de surface spécifique, celle-ci devenant inférieure à celle mesurée sur LCP-0 (Cf. Tableau VI.4). Notons toutefois qu'une augmentation de la concentration en vapeur d'eau est sans conséquence sur la taille de cristallites n'entrainant pas de perte supplémentaire de surface spécifique pour LCP-1 et LCP-2.

Quant aux trois échantillons (LCP-4/5/7) obtenus après traitements successifs en milieu réducteur et oxydant, tous présentent le même diffractrogramme caractéristique de la phase perovskite rhomboédrique confirmant ainsi une reconstruction quasi-complète de la structure perovskite en présence ou en absence de vapeur d'eau. Cette observation diffère de celle extraite de l'étude *in-situ* simplement par le temps de traitement ici beaucoup plus long confirmant une reconstruction en absence d'eau beaucoup plus lente.

Les diffractrogrammes enregistrés sur les échantillons réduits en absence (LCP-3) et en présence d'eau (LCP-6) présentent des allures complexes dues à l'existence d'un grand nombre de phases. Toutefois, contrairement aux observations extraites de l'étude *in-situ*, la présence de raies de diffraction caractéristiques de la phase perovskite montre que les conditions du traitement réducteur ne sont pas suffisantes pour complètement réduire le catalyseur. Au cours de l'étude *ex-situ*, les traitements ont été systématiquement réalisés en présence de 1g d'échantillon exposé à débit volumique de 12 L/h. Pour l'étude *in-situ*, une vitesse volumique horaire plus élevée a été appliquée. Les diffractogrammes enregistrés sur LCP-3 et 6 différent également par les rapports d'intensité des raies de diffraction soulignant un phase perovskite prédominante sur LCP-6. Par conséquent, la présence de vapeur d'eau inhiberait la vitesse de réduction du solide. Par ailleurs, une contribution supplémentaire apparait pour LCP-3 caractérisant la présence d'une phase CoO. La coexistence des phases

La_2O_3 et $La(OH)_3$ sur les deux échantillons pourrait s'expliquer par une réhydratation au cours du refroidissement et/ou du stockage à l'air.

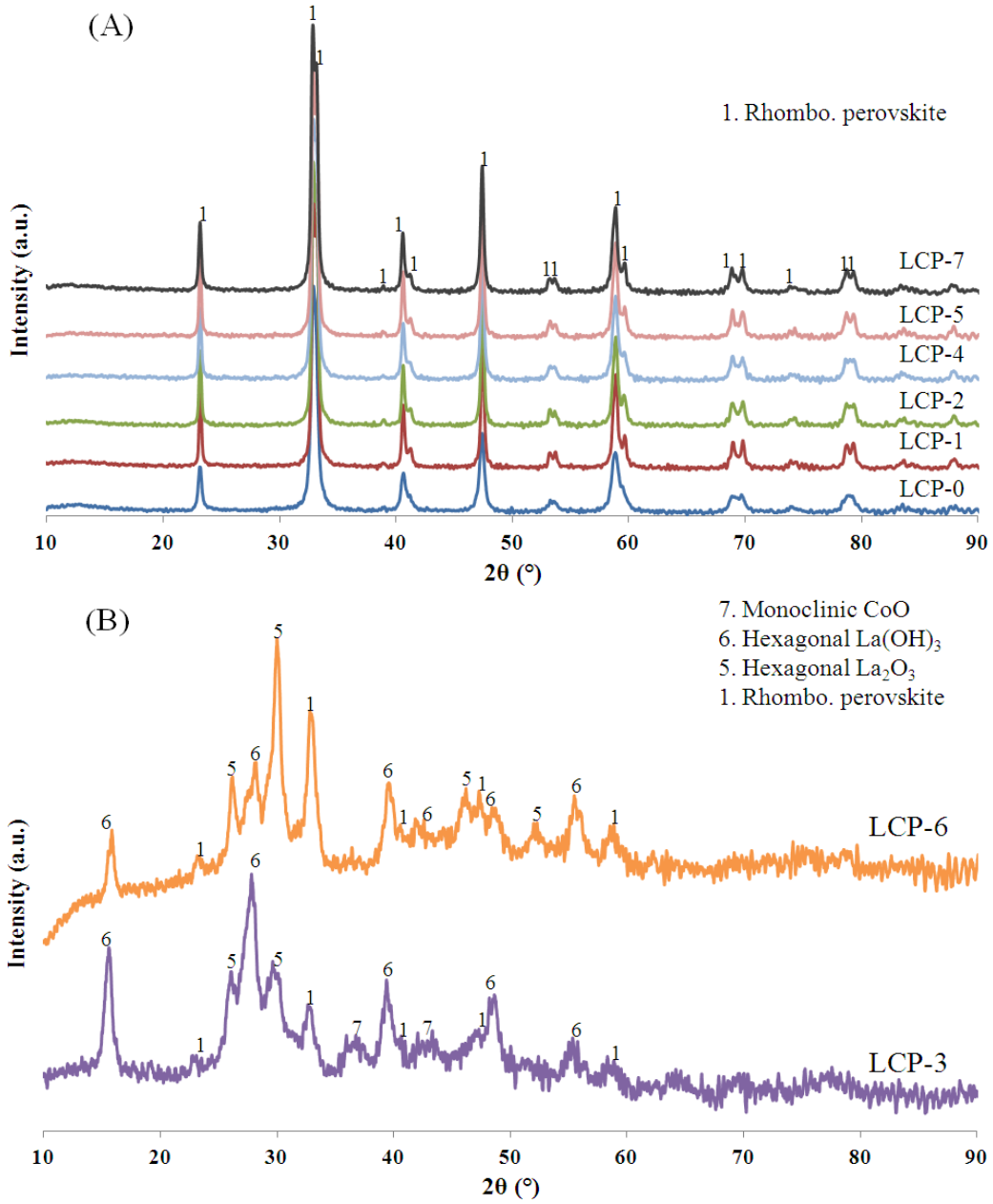


Figure VI.9 : Diffractrogrammes enregistrés sur les échantillons après différents traitements (Figure VI.8).

Tableau VI.4 : Propriétés structurales et texturales d'échantillons après différents traitements (P : perovskite rhomboédrique).

Catalyst	Structure	S_{BET} (m^2/g)	Crystallite size (nm)	Cell parameter a (Å)
LCP-0	P.	13.1	14.1	5.39(4)
LCP-1	P.	5.9	26.9	5.38(8)
LCP-2	P.	6.9	25.0	5.38(8)
LCP-3	$La(OH)_3$+La_2O_3+CoO+P.	15.9	-	-
LCP-4	P.	6.8	21.4	5.39(0)
LCP-5	P.	5.6	26.4	5.38(9)
LCP-6	La_2O_3+$La(OH)_3$+ P.	19.2	-	-
LCP-7	P.	6.5	23.1	5.38(9)

(b) Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

L'analyse XPS peut apporter des informations complémentaires sur les propriétés de surface des catalyseurs. Deux informations peuvent être extraites de l'analyse des spectres: (i) le degré d'oxydation des éléments à partir de l'énergie du niveau considéré et (ii) la composition de surface. Une attention particulière a été portée sur l'examen des photopics La 3d, Co 2p, Pd 3d et O 1s.

L'énergie de liaison du niveau La 3d à 833.3 eV est caractéristique de La^{3+} dans la structure perovskite [18]. Il y a conservation de cette valeur en énergie après analyse des échantillons LCP-1 et 2. Toutefois, un élargissement du photopic La 3d est discernable sur LCP-2 après traitement sous air en présence de 15% de vapeur d'eau. Cette observation peut s'expliquer par une ségrégation partielle de La_2O_3 en surface. Un déplacement du photopic La 3d vers une énergie de liaison plus élevée (834.4 eV) est observé sur les échantillons réduits LCP-3 et 6. Ce déplacement, dû à la présence d'oxyde de lanthane sous forme de La_2O_3 ou $La(OH)_3$ [19], est en bon accord avec l'analyse DRX. Concernant les échantillons soumis à un traitement oxydo-réducteur, on constate une contribution plus importante de la composante à 834.4 eV sur LCP-4. Par contre, en présence d'eau, la contribution aux plus faibles énergies de liaison devient prépondérante en particulier sur LCP-5. Cette observation relative à la surface est cohérente avec l'analyse DRX montrant une reconstruction de la structure perovskite favorisée en présence d'eau. Il est donc logique de retrouver en surface des cations La^{3+} plutôt insérés dans la structure perovskite. Toutefois, la présence de traces de La_2O_3 résiduelle en surface ne peut pas être exclue.

Les photopics Co 2p présente une énergie de liaison proche de 780 eV avec une structure satellite à 789.5 eV caractéristique de Co^{3+}. Dans le cas des échantillons réduits LCP-3 et LCP-6, on observe un élargissement significatif du photopic principal Co 2p et une

structure satellite à 786.0 eV caractérisant la présence de Co^{2+} stabilisé sous la forme CoO ou Co_3O_4. La décomposition du spectre ne permet pas de quantifier précisément ces deux états. Par ailleurs, l'analyse semi-quantitative montre une concentration en cobalt plus élevée sur LCP-3 que LCP-6 (Cf. Tableau VI.6).

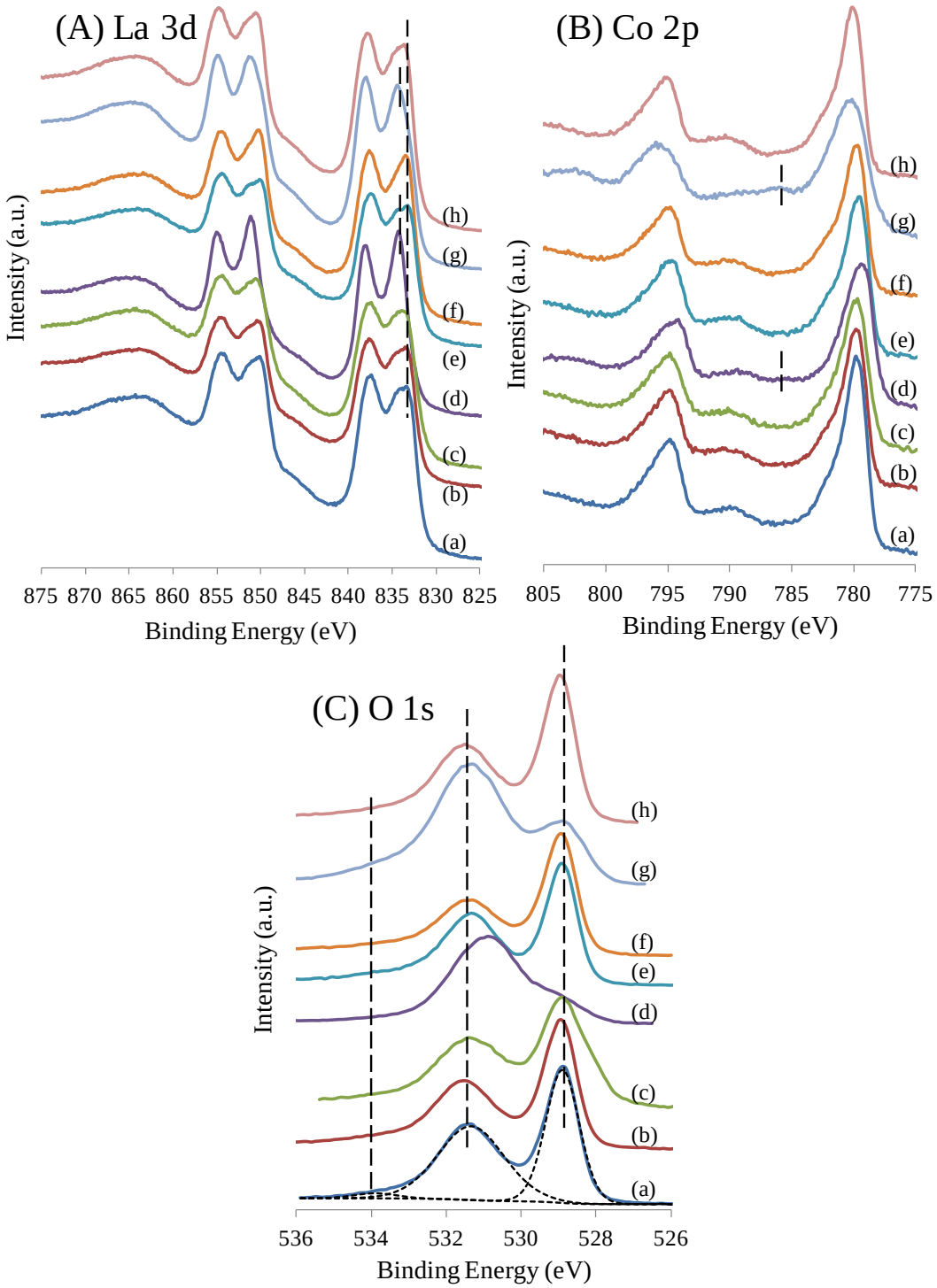


Figure VI.10 : Analyse XPS des photopics La 3d (A), Co 2p (B) et O 1s (C) des échantillons traités : (a) LCP-0, (b) LCP-1, (c) LCP-2, (d) LCP-3, (e) LCP-4, (f) LCP-5, (g) LCP-6, (h) LCP-7.

Tableau VI.5 : Analyse des photopics O 1s : différentes espèces oxygénées en surface.

O 1s	Binding Energy (eV)			Relative abondance (%)		
	I	II	III	I	II	III
LCP-0	528.9	531.3	533.9	46.7	50.8	2.5
LCP-1	529.0	531.5	534.0	48.7	48.2	3.1
LCP-2	528.8	531.3	533.3	53.7	43.0	3.3
LCP-3	528.9	530.9	533.6	12.1	85.1	2.8
LCP-4	528.9	531.3	533.7	45.5	48.9	5.6
LCP-5	529.0	531.3	534.0	51.4	45.4	3.2
LCP-6	528.9	531.3	533.8	21.9	71.1	7.0
LCP-7	529.0	531.4	534.1	47.4	49.2	3.4

Examinons maintenant les profils des photopics O 1s regroupés sur la Figure VI.10.(C). Trois composantes apparaissent distinctement. L'oxygène de réseau O^{2-} est généralement observé vers 529.0 eV. Les espèces oxygénées adsorbées en surface telles que CO_3^{2-} et OH^- sont généralement détectées vers 531.3 eV. Enfin, une contribution pour des valeurs en énergie supérieures à 533.3 eV correspond à la présence de molécules d'eau adsorbée [20]. Les intensités relatives de ces trois contributions évoluent en fonction de la procédure de traitement. Les résultats issus de la décomposition des spectres sont regroupés dans le Tableau VI.5. Pour les échantillons réduits (LCP-3/6), la contribution à environ 531.3 eV prédomine. Cette contribution est principalement relative aux espèces oxygénées adsorbées en surface, mais on ne peut pas exclure la contribution de l'oxygène du réseau de La_2O_3 et Co_xO_y car leurs énergies de liaison se situent dans le même domaine [19,21]. En particulier sur LCP-3, on constate également un déplacement significatif du photopic O 1s. La présence de la phase perovskite est toujours détectée après réduction en examinant la contribution du photopic O 1s à 528.9 eV. Cette contribution est plus intense sur l'échantillon réduit en présence de vapeur d'eau (LCP-6). Ce résultat est en bon accord avec l'analyse DRX *ex-situ* et souligne un effet inhibiteur de la vapeur d'eau sur la vitesse de réduction de la perovskite.

Les photopics Pd 3d sont regroupés sur la Figure VI.11. Le photopic Pd $3d_{5/2}$ enregistré sur l'échantillon calciné à 600°C (LCP-0) présente une allure symétrique avec un maximum situé à 337.3 eV et une largeur à mi-hauteur de 1.5 eV traduisant une espèce unique. Cette valeur en énergie de liaison diffère de celle couramment rapportée pour PdO proche de 336.8 eV [9] et caractériserait probablement les espèces palladium dans un environnement présentant une symétrie différente de celle de PdO correspondant à des cations Pd^{2+} insérées en site octaédrique dans la structure de la perovskite. Des observations comparables ont déjà été rapportées par Uenishi et al. [8] sur les catalyseurs $LaFePdO_x$ où le palladium pourrait se

trouver éventuellement stabilisé dans un degré d'oxydation supérieur +III. Un traitement hydrothermal en milieu oxydant n'a pas d'incidence notable sur la position du photopic. Toutefois notons une dissymétrie et un élargissement d'autant plus marqué que la teneur en eau est élevée (Cf. spectre Fig. VI.11.(c)). Ces observations sont en cohérence avec une concentration relative de palladium en surface plus importante par comparaison avec l'échantillon de référence LCP-0 présentant un rapport atomique Pd/La trois fois inférieur (Tableau VI.6). Cet enrichissement de surface en palladium suggère une extraction d'une fraction du palladium inclus dans la structure. Un traitement réducteur conduit à un déplacement significatif des photopics Pd 3d vers les plus basses énergies de liaison caractéristiques du palladium métallique [9]. Cette valeur est 335.9 eV pour LCP-6 avec une largeur à mi-hauteur égale à 1.3 eV. La réduction du palladium s'accompagne d'une diminution importante des rapports atomiques Pd/La traduisant probablement un frittage de la phase métallique. Examinons maintenant les modifications des propriétés de surface occasionnées par les traitements oxydo-réducteurs. On constate un déplacement du maximum apparent vers les énergies de liaison plus élevées au cours de la ré-oxydation. Toutefois, le fait le plus marquant et le développement d'une contribution vers 338.7 eV beaucoup plus intense sur LCP-5 et 7. Cette contribution a été déjà observée sur $Pd/LaFeO_3$ [22]. Ainsi l'extraction d'espèces PdO_x précédemment discutée sur LCP-1 et 2 est amplifiée lors de traitements successifs en milieu oxydant et réducteur. Elle s'accompagne d'une augmentation très significative de la concentration relative en palladium, en particulier sur LCP-5 (Pd/La = 0.057). Ce résultat concorde avec les affinements de Rietveld. Ceux-ci montrent un paramètre de maille pour $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ convergeant vers celui calculé pour $LaCoO_3$ après réoxydation à 800°C sous atmosphère humide traduisant une extraction du palladium de la structure lors de la reconstruction de la perovskite. Cette contribution à 338.7 eV s'atténue sur LCP-4 lorsque la réoxydation est menée en absence d'eau. En revanche, elle est beaucoup mieux résolue grâce au déplacement du photopic principal vers les basses énergies (336.9 eV) proches de celles couramment attribuées à PdO. Cette espèce est sans doute en interaction beaucoup plus faible avec la perovskite ce qui pourrait expliquer une diminution du rapport atomique Pd/La = 0,028.

En résumé, l'analyse des photopics Pd 3d est complexe mettant en évidence différentes espèces oxydées, stabilisées dans la structure, agrégées sous forme de PdO en faible interaction avec le support, et des espèces $Pd^{\delta+}$ repérées aux hautes énergies de liaison fortement dispersées et en interaction suffisamment forte avec la perovskite pour éviter une agglomération en présence de vapeur d'eau à 800°C. D'une manière générale, un déplacement

vers les valeurs en énergies plus élevées est observé pour des particules de palladium de plus en plus petites. Cette tendance a été précédemment observée par Otto et coll. [23] avec des écarts énergétiques positifs selon la taille de particules de Pd supporté sur alumine lors d'un traitement d'oxydation sous O_2 à 600°C. PdO stabilisé sous forme de grosses particules est caractérisé par une énergie de liaison de 336.5 eV ce qui concorde aux erreurs expérimentales près à la valeur mesurée sur LCP-4. Pour les petites particules, Otto et coll. observent un déplacement vers les plus hautes énergies de liaison d'environ 1.6 eV ce qui correspondrait à une valeur proche de 338.5 eV. Cette comparaison plaide en faveur d'une ségrégation de petites particules PdO_x en forte interaction avec la perovskite mise en évidence vers 338.7 eV.

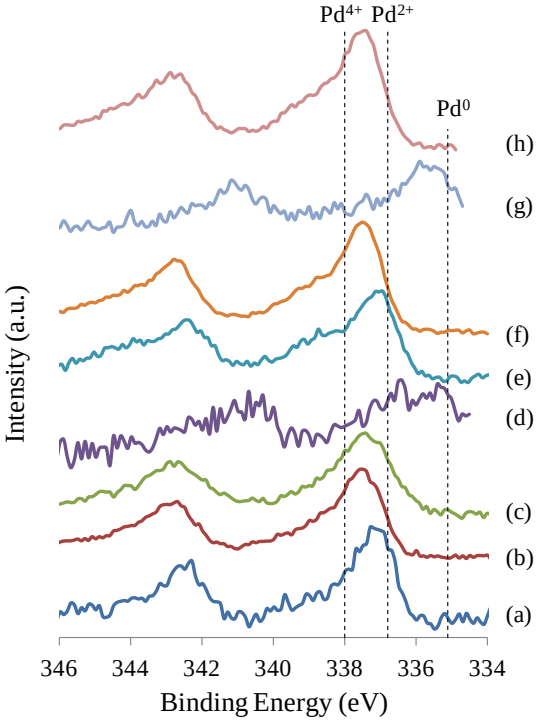


Figure VI.11 : Spectres des photopics Pd 3d enregistré sur les échantillons traités : (a) LCP-0, (b) LCP-1, (c) LCP-2, (d) LCP-3, (e) LCP-4, (f) LCP-5, (g) LCP-6, (h) LCP-7.

Tableau VI.6 : Evolution de la composition de surface des échantillons après différents traitements (B.E. : énergie de liaison).

	Co 2p3/2		Pd 3d5/2		Surface composition		
	B.E. (eV)	FWHM (eV)	B.E. (eV)	FWHM (eV)	Pd/La	Co/La	O/La
LCP-0	779.8	2.4	337.3	1.5	0.011	0.50	2.74
LCP-1	779.8	2.4	337.5	1.7	0.032	0.45	2.79
LCP-2	779.7	2.6	337.4	1.9	0.037	0.41	2.51
LCP-3	779.4	2.9	-	-	0.003	0.50	3.37
LCP-4	779.6	2.5	336.9	1.9	0.028	0.50	2.88
LCP-5	779.7	2.4	337.5	1.5	0.057	0.50	2.76
LCP-6	780.1	3.7	335.9	1.3	0.004	0.33	2.55
LCP-7	780.1	2.3	337.4	1.8	0.041	0.43	2.60

VI.4.2. Conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O

Les performances catalytiques des différents échantillons LCP-0 - LCP-7 ont été étudiées en décomposition de N_2O (1000 ppm). La composition du mélange réactionnel est représentative des effluents gazeux industriels rejetés par les ateliers de production d'acide nitrique contenant 0.5% NO, 6% O_2 et 15% H_2O. L'activité en conversion de N_2O en N_2 a été suivie au cours d'expériences en température programmée selon le protocole décrit dans le Chapitre II dans un réacteur à lit fixe en quartz assimilable à un réacteur à écoulement piston. Les masses d'échantillon ont été maintenues constantes égales à 0.2 g avec un débit total de 4.3 L/h, correspondant à une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 10000 et 15000 h^{-1}.

Le calcul du bilan en azote permet de conclure que la production de N_2 provient uniquement de la décomposition de N_2O. L'oxydation de NO en NO_2 intervient des températures inférieures à 500°C. En revanche, aucune conversion de NO n'intervient au-delà de 800°C dans les conditions de fonctionnement du réacteur d'oxydation.

Les catalyseurs peuvent être classés selon leurs performances en deux groupes se différenciant par la nature du traitement d'activation. En effet, un traitement en milieu oxydant préservera la structure rhomboédrique de la pérovskite. En revanche, celle-ci est partiellement détruite au cours d'un traitement réducteur. Ces changements structuraux confèrent aux catalyseurs des propriétés différentes notamment à basse température. Les courbes de conversion de N_2O sont illustrées sur les Figures VI.12.(A) et (B). On constate une activité en conversion de N_2O à plus basse température pour les catalyseurs exposés sous air à 800°C. Parmi ceux-ci l'échantillon LCP-5 se singularise avec une conversion débutant à 450°C. En revanche, un traitement réducteur inhibe l'activité à faible température avec une courbe de conversion déplacée vers les plus hautes températures au-delà de 520°C. Les énergies d'activation apparente ont été estimées à partir de la pente des droites d'Arrhenius ln k en fonction de 1/T (Figure VI.13). Ces calculs ont été réalisés dans une gamme de conversion de N_2O située entre 1 et 10% correspondant au régime cinétique précédemment vérifié. Les valeurs estimées des énergies d'activation apparentes (E_{app}) et les facteurs pré-exponentiels sont regroupés dans le Tableau VI.7. Les énergies d'activation sont autour de 200 kJ/mol pour les échantillons de la structure perovskite, ce qui est en bon accord avec celles rapportées précédemment sur le même type de matériaux [24]. Par contre, les valeurs sont beaucoup plus élevées pour les échantillons réduits (~300 kJ/mol). Cette forte augmentation suggère la présence de différents types de sites actifs. En effet, la réoxydation

va conduire à une extraction partielle du palladium sous forme PdO_x accélérée si le catalyseur subit préalablement un traitement réducteur. Dans cette configuration, PdO_x interagirait préférentiellement avec $LaCoO_3$ sans exclure la présence d'une phase $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$. Après un prétraitement réducteur, le palladium sera stabilisé sous sa forme métallique et interagira plutôt avec La_2O_3 et CoO_x issus de la réduction de la perovskite. Par conséquent, les variations observées sur les paramètres cinétiques pourraient être justifiées par l'état d'oxydation du palladium. Toutefois, la contribution du support en interaction avec les particules de palladium pourrait également expliquer en partie les changements d'activité observés.

Tableau VI.7 : Les performances catalytiques en décomposition de N2O sur les échantillons traités.

	S_{BET} (m^2/g)	Surface atomic ratio Pd/La[a]	T_{50}[b] (°C)	E_{app}[c] (kJ/mol)	Pre-exponential factor	Conversion at 550°C	Intrinsic rate[d] ($mol.h^{-1}.m^{-2}$)
LCP-0	13.1	0.011	574	198	2.0×10^{13}	27%	2.0×10^{-5}
LCP-1	5.9	0.032	589	189	3.2×10^{12}	17%	2.8×10^{-5}
LCP-2	6.9	0.037	584	198	2.4×10^{13}	23%	3.2×10^{-5}
LCP-4	6.8	0.028	578	223	7.7×10^{14}	24%	3.4×10^{-5}
LCP-5	5.6	0.057	569	162	2.0×10^{11}	36%	6.2×10^{-5}
LCP-7	6.2	0.041	590	206	4.8×10^{13}	17%	2.6×10^{-5}
LCP-3	15.9	0.003	572	271	3.0×10^{17}	12%	7.2×10^{-6}
LCP-6	19.2	0.004	578	322	4.8×10^{20}	9%	4.5×10^{-6}

(a) Surface atomic ratio was obtained from XPS analysis.
(b) T_{50}: temperature corresponding to 50% N_2O conversion.
(c) E_{app}: apparent activation energy calculated within the N_2O conversion range from 5% to 20% during temperature-programmed experiments.
(d) Intrinsic rate was calculated at 550°C and normalized by BET specific surface area.

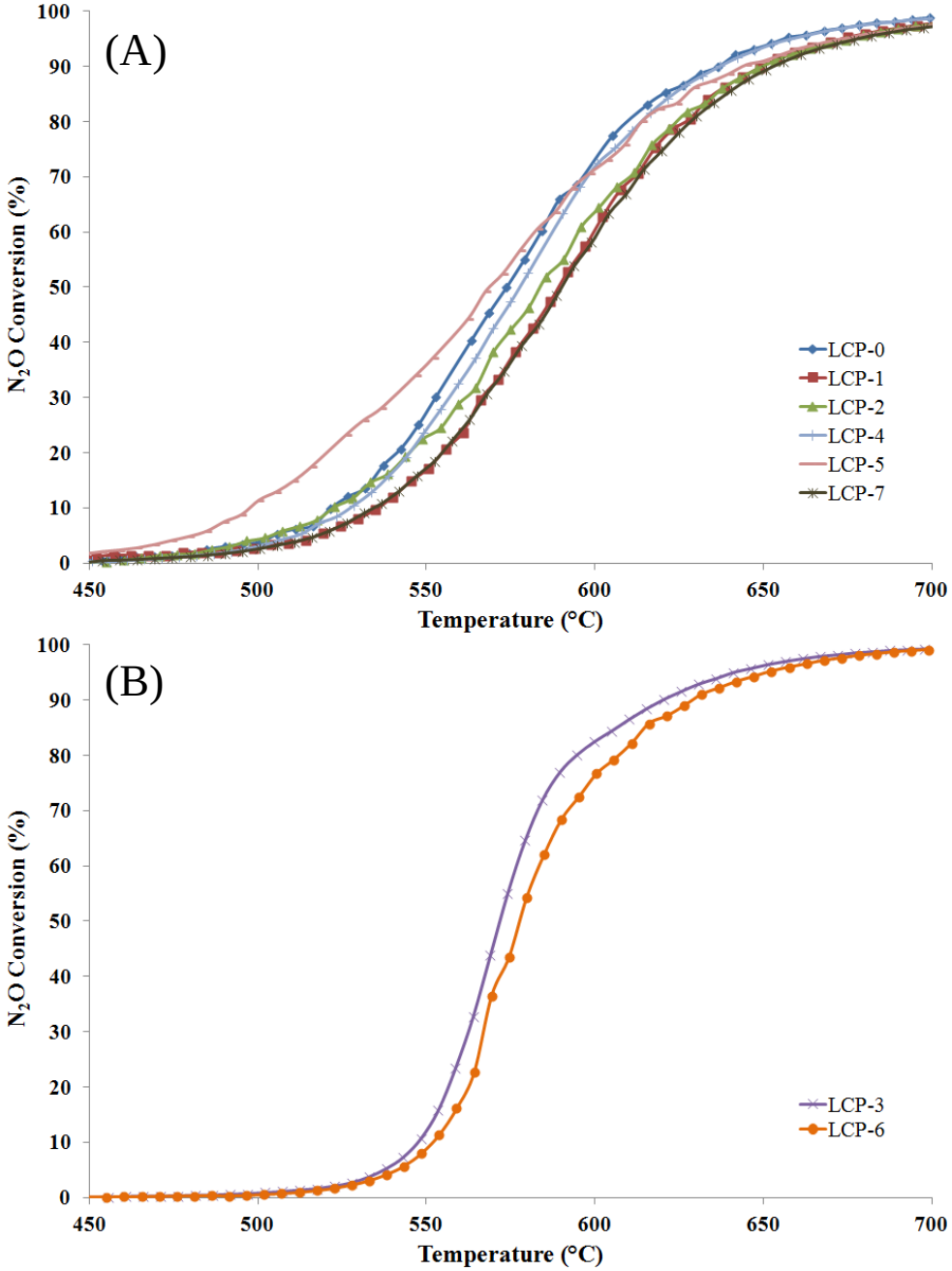


Figure VI.12 : Réaction en température programmée de la décomposition de N_2O en présence de NO (5000 ppm), O_2 (6%), H_2O (15%) sur les échantillons ayant une structure perovskite (A) et les échantillons réduits (B).

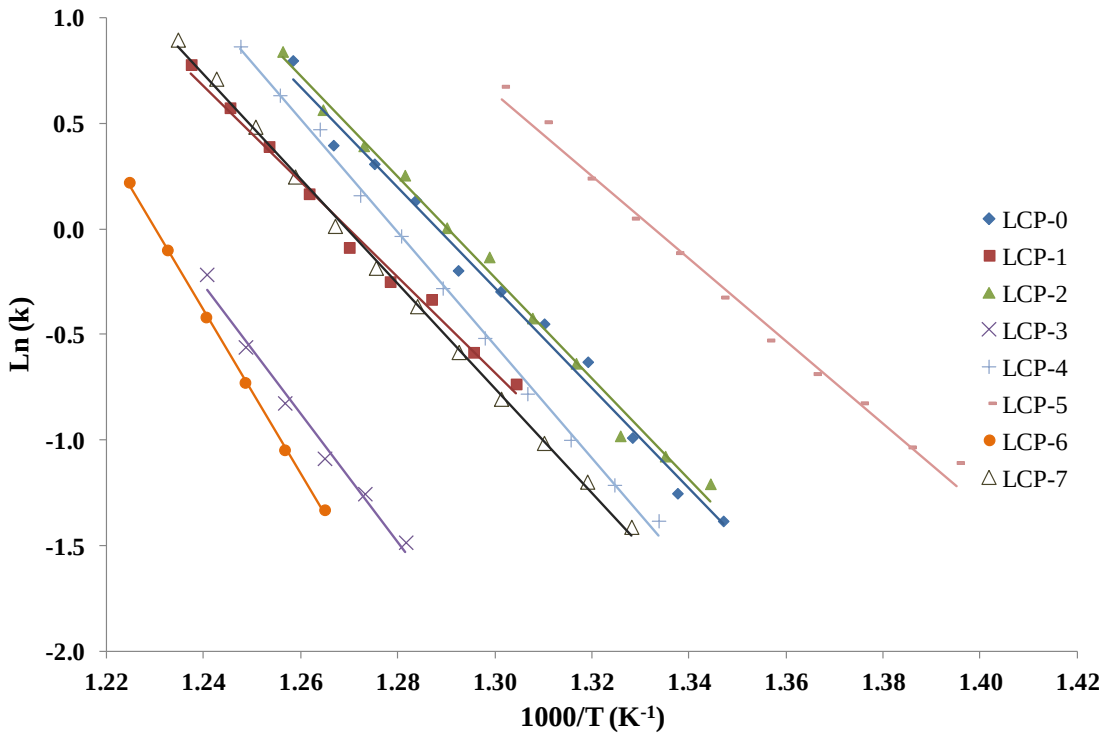


Figure VI.13 : Les courbes d'Arrhenius ln(k) vs. 1/T pour la décomposition de N_2O au cours de la réaction en température programmée.

La séquence d'activités suivante peut être qualitativement établie selon les températures T_{50} (correspondant à 50% de conversion) rapportées dans le Tableau VI.7 : LCP-5 > LCP-0 > LCP-4 > LCP-2 > LCP-1 ≈ LCP-7. La même séquence d'activités peut être obtenue à partir des conversions de N_2O mesurée à 550°C. Parmi ces échantillons, le catalyseur LCP-5, initialement pré-réduit sous H_2 à 500°C puis réoxydé à 800°C sous air en présence de vapeur d'eau est nettement plus actif en dépit de sa surface spécifique la plus faible de tous les échantillons analysés. Il est intéressant de comparer ses propriétés catalytiques avec celles mesurées sur LCP-4 et LCP-7 tout les deux moins actifs présentant également une activité intrinsèque plus faible en connexion avec une énergie d'activation beaucoup plus élevée. Ceci confirme l'effet négatif d'un traitement réducteur en présence de vapeur d'eau qui peut favoriser une trop forte agglomération des oxy-hydroxydes de lanthane et de cobalt et de palladium qui ne serait pas complètement contrebalancé au cours de la réoxydation qui conduit à une redispersion du palladium et une reconstruction de la perovskite.

VI.5. Discussion – conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité et les propriétés oxydo-réductrices de catalyseurs $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ soumis à différents prétraitements oxydants et réducteurs, en présence et en absence de vapeur d'eau. Clairement, la présence de vapeur d'eau peut considérablement modifier la cinétique des processus de reconstruction massique et surfacique des perovskites. Cette étude donne également un éclairage sur l'évolution de l'état de dispersion du palladium et sur la nature des interactions qu'il peut générer avec la structure perovskite au cours de ces processus de reconstruction.

L'étude *in-situ* par diffraction des rayons X a mis en évidence d'abord une excellente stabilité structurale du catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ en présence de vapeur d'eau à haute température (800°C). La reconstruction de la structure perovskite a été réalisée au cours de traitements successifs en milieux réducteur et oxydant. La réduction conduit à la destruction de la phase perovskite aussi bien en présence qu'en absence de vapeur d'eau. Les échantillons réduits sont caractérisés principalement par la phase de La_2O_3 et aussi la présence des espèces cobalt et palladium réduites. La transformation de La_2O_3 en $La(OH)_3$ a été suivie par DRX i*n-situ* au cours du refroidissement en présence de vapeur d'eau. La présence de cette phase d'hydroxyde de lanthane semble favoriser la cinétique de reconstruction de la structure perovskite. En présence de vapeur d'eau, la reconstruction est complète à 600°C, soit une température inférieure de 200°C à celle observée sous air sec.

L'étude *ex-situ* corrobore les observations obtenues en conditions *in-situ*. La stabilité hydrothermale du catalyseur $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ est confirmée même en présence 15% de vapeur d'eau. On observe toutefois un enrichissement de surface en palladium par XPS témoignant son extraction partielle de la structure. La présence de vapeur d'eau est un facteur défavorable au cours de l'étape de réduction. Dans ces conditions de température à 500°C, la perovskite n'est pas complètement réduite sur l'échantillon LCP-6, une proportion importante demeure après la réduction sous atmosphère humide. Par ailleurs, la présence d'eau peut favoriser le frittage du palladium affectant le processus de redispersion observé au cours de l'étape de réoxydation du solide. Au cours du traitement d'oxydation, la reconstruction est quasiment complète dans la masse pour toutes les conditions opératoires sélectionnées. Cependant, l'analyse XPS met en évidence une ségrégation légère de La_2O_3 en surface sur l'échantillon réoxydé sans vapeur d'eau (LCP-4). Par ailleurs, l'analyse XPS révèle pour cet échantillon une énergie de liaison pour le photopic Pd $3d_{5/2}$ localisée à 336.9 eV caractérisant

la formation de PdO_x moins bien dispersé pour lequel l'interaction avec la perovskite et/ou La_2O_3 sera vraisemblablement plus faible. Toutes ces observations sont en bon accord avec les précédentes observations *in-situ* et nous permettent de conclure que la présence de vapeur d'eau peut significativement favoriser la reconstruction de perovskite dans la masse et aussi en surface. Parallèlement, il est intéressant d'observer qu'une redispersion du palladium est accentuée en présence de vapeur d'eau conduisant à des valeurs en énergie de liaison plus élevées (338.7 eV) et traduisant vraisemblablement une interaction beaucoup plus forte avec la structure perovskite.

L'analyse semi-quantitative par XPS fournit également des informations en adéquation avec les changements d'énergie de liaison observés. Une distribution homogène des espèces palladium dans la structure perovksite est supposée sur l'échantillon de référence LCP-0 avec un rapport atomique Pd/La en surface d'environ 0.011. Une réduction sous hydrogène entraîne une diminution importante du rapport atomique Pd/La. Le glissement vers les plus faibles énergies est cohérent avec une redispersion limitée contrairement à l'échantillon LCP-5 pour lequel la valeur maximale du rapport Pd/La = 0.057 est cohérente avec un déplacement du niveau Pd 3d5/2 vers des valeurs plus élevées.

Clairement, la présence de vapeur d'eau supplémentaire induit des changements significatifs sur les propriétés structurales et de surface. Leurs conséquences sur les performances catalytiques ont été étudiées pour la réaction en décomposition de N_2O. Différentes performances catalytiques nous permettent de classer les échantillons testés en deux catégories. Sur les échantillons réduits où Pd^0 interagit avec La_2O_3 et CoO_x, on constate une énergie d'activation beaucoup plus élevée que celles mesurées sur les perovkistes où le palladium se trouve inclus dans la structure et/ou partiellement extrait. Les espèces palladium sont supposées être intrinsèquement plus actives pour la décomposition de N_2O. Une relation quasi-linéaire a été établie entre la vitesse intrinsèque et la concentration de palladium en surface. LCP-5 est le catalyseur le plus actif parmi ceux étudiés dû à l'amélioration de la dispersion des particules du palladium induite par les traitements oxydo-réducteurs successifs et surtout par une interaction du palladium avec la structure perovskite favorable.

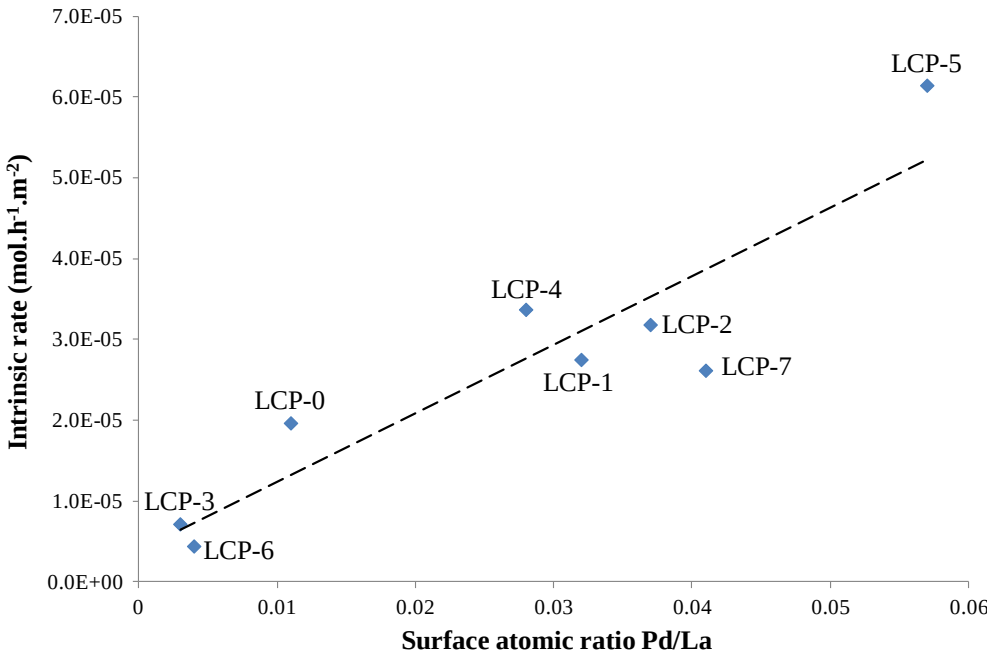


Figure VI.14 : Dépendance de la vitesse intrinsèque en décomposition de N_2O sur la concentration de palladium en surface.

L'ensemble de ces observations nous inspire pour développer un nouveau mode d'activation des catalyseurs à base de perovskite en particulier lorsqu'ils sont modifiés par ajout d'un métal noble. Dans cette étude, la composition en palladium n'a pas été optimisée. Toutefois, au regard des résultats obtenus, la possibilité de stabiliser la dispersion du palladium à haute température en combinant une séquence en deux étapes incluant, d'une part, une réduction sous atmosphère sèche pour assurer la destruction complète de la phase perovskite et, d'autre part, une ré-oxydation en présence de vapeur d'eau pour reconstruire la perovskite permettrait d'envisager des teneurs beaucoup plus faibles en palladium de façon à compenser à long terme les effet de la désactivation grâce à leur activité intrinsèque remarquable. Par ailleurs, l'effet bénéfique de l'eau accélérant le processus de reconstruction offre la possibilité de stabiliser le système à plus basse température et ainsi de préserver suffisamment de surface spécifique même si ce paramètre n'est pas essentiel pour l'application considérée compte tenu des températures résiduelles dans le réacteur (> 850°C).

Références

[1] G. Centi, L. Dall'Olio, S. Perathoner, J. Catal. 192 (2000) 224.

[2] G. Centi, L. Dall'Olio, S. Perathoner, J. Catal. 194 (2000) 130.

[3] A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 244 (2006) 102.

[4] V. Boissel, S. Tahir, C.A. Koh, Appl. Catal. B 64 (2006) 234.

[5] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, Nature 418 (2002) 164.

[6] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura, K. Dohmae, Topics in Catalysis, 16/17 (2001) 63.

[7] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Sakamoto, S. Matsunaga, K. Yokota, T. Kobayashi, Appl. Catal. A 296 (2005) 114.

[8] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T.Kobayashi, Appl. Catal. B 57 (2005) 267.

[9] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, J. Catal. 253 (2008) 37.

[10] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, Catal. Today 137 (2008) 390.

[11] J.P. Dacquin, M. Cabié, C.R. Henry, C. Lancelot, C. Dujardin, S.R. Raouf, P. Granger, J. Catal. 270 (2010) 299.

[12] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, C. Cordier-Robert, P. Granger, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 1911.

[13] I. Twagirashema, M. Frere, L. Gengembre, C. Dujardin and P. Granger, Topics in Catalysis 42/43 (2007) 171.

[14] S.S.Y. Lin, D.H. Kim, M.H. Engelhard, S.Y. Ha, J. Catal. 273 (2010) 229.

[15] M. Badawi, J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, J. Catal. 282 (2011) 155.

[16] V.R. Choudhary, S. Banerjee, B.S. Uphade, Appl. Catal. A 197 (2000) L183.

[17] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.

[18] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 69.

[19] M.F. Sunding, K.Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 184 (2011) 399.

[20] S. Ponce, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.

[21] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717.

[22] P. Miquel, Y. Yamin, K. Lombaert, C. Dujardin, M. Trentesaux, L. Gengembre, P. Granger, Surf. Interface Anal. 42 (2010) 545.

[23] K. Otto, L.P. Haack, J.E. deVries, Appl. Catal. B 1 (1992) 1.

[24] F. Kapteijn, J.A. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 9 (1996) 25.

Conclusion générale

Cette étude concernait la mise au point de catalyseurs résistants à la désactivation et sélectifs à haute température pour la décomposition de N_2O en O_2 et N_2 présent dans les effluents gazeux provenant d'ateliers de production d'acide nitrique. Ce mode de traitement catalytique à haute température présente des atouts économiques beaucoup plus intéressants comparés à l'installation d'un post-traitement des gaz de queue qui nécessite l'importation d'un agent réducteur et le préchauffage des gaz. Dans notre cas, la conversion de N_2O à haute température peut être activée sans ajout d'agents réducteurs. Cependant, les conditions dans lesquelles doit séjourner les catalyseurs offrent un choix limité de formulations catalytiques. Généralement à haute température, le recours à des catalyseurs supportés présente moins d'intérêt en raison des réactions de frittage activées à température élevée notamment sous atmosphère humide. Même si la stabilisation d'une phase supportée pour travailler à haute température comporte toujours à l'heure actuelle de nombreux verrous scientifiques, nous avons envisagé cette opportunité en raison des perspectives qu'elle peut offrir qui ne se limitent au domaine considéré dans cette étude. Nous avons donc dans un premier temps privilégié le choix de catalyseurs massiques. L'objectif était de développer des matériaux catalytiques conservant leurs propriétés structurales et texturales dans des conditions sévères de fonctionnement, proche de 900°C et en présence d'une quantité importante de NO_x (~5 vol.%) et de vapeur d'eau (~15 vol.%). Nous avons opté pour le développement d'une nouvelle famille de catalyseurs de structure type perovskite, car ces matériaux présentent une excellente stabilité hydrothermale et une mobilité en espèces *oxygène* importante en particulier pour $LaCoO_3$. Par ailleurs, la conversion de NO_x est limitée sur ce type de solides à haute température même en présence de 5% NO. Dans un second temps, nous avons tenté de supporter ces matériaux sur des supports de grande surface spécifique présentant également une bonne conductivité anionique. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont organisés dans quatre chapitres.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence de l'incorporation du fer dans la structure $LaCoO_3$ sur les propriétés de surface et leurs conséquences sur les performances catalytiques en décomposition de N_2O. Les méthodes déployées pour la caractérisation physico-chimique sont essentiellement la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie Mössbauer, la réduction en température-programmée sous hydrogène pour les

propriétés massiques. Concernant les propriétés de surface, la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X, le Tof-SIMS et la physisorption d'azote ont été les trois techniques privilégiées. Les catalyseurs stœchiométriques $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ ont été synthétisés à partir d'une méthode classique dite « *sol-gel* ». Ils forment principalement des solutions solides avec une distribution homogène des cations Co^{3+} et Fe^{3+} en site B de la perovskite. On n'observe pas de phases ségrégées détectables par diffraction des rayons X sur les échantillons calciné et vieillis à 900°C sous atmosphère réactionnelle soulignant leur bonne stabilité structurale. Une calcination des solides à 900°C sous air conduit à l'obtention de faibles surface spécifiques (< 6 m^2/g). L'incorporation du fer dans la structure $LaCoO_3$ est sans conséquence sur la surface spécifique. En revanche, elle conduit à l'expansion du volume de la maille cristalline. Les affinements de structure à partir de la méthode de Rietveld corrèlent parfaitement les déplacements des raies Raman. Cette comparaison originale n'a jusqu'à présent jamais été reportée dans la littérature. Elle permet d'interpréter ces déplacements de raies et de les attribuer à un affaiblissement de la liaison Co-O lors de l'ajout de fer. A haute teneur, le fer dans un état d'oxydation inhabituel Fe(IV) est mis en évidence dans la structure $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. Ces résultats sont parfaitement corrélables à l'étude de la réductibilité des matériaux montrant l'effet bénéfique du fer sur la réduction de Co^{3+} en Co^2 principalement sur $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ et $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. Les performances catalytiques des solides $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ en décomposition de N_2O ont été évaluées avant et après vieillissement à 900°C dans les conditions réactionnelles. Les vitesses de réaction spécifiques et intrinsèques et les constantes de vitesse estimées à 525 et 900°C montrent que $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ est intrinsèquement le plus actifs à 525°C. Cependant, à faible température, l'accumulation d'espèces nitrates/nitrites adsorbées entraine une inhibition importante de l'activité en conversion de N_2O accentuée en présence de fortes teneurs en NO_x dans la phase gaz. A haute température, ces effets inhibiteurs n'interviennent plus de façon significatives et les propriétés catalytiques de $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ et $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ semblent supérieures avec une extraction limitée du cobalt après vieillissement contrairement à $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$.

Le chapitre IV s'inscrit dans la continuité du chapitre III montrant que l'activité globale des systèmes $LaCo_{1-x}Fe_xO_3$ dépend de la densité de sites de cobalt en surface et de leur activité intrinsèque exaltée par la présence de fer. Cependant, quelque soit la composition et l'état du vieillissement du catalyseur on observe un enrichissement de surface en lanthane inactif pour la réaction considérée. Le chapitre IV a donc été consacré à l'optimisation de la composition massique de solide $La_{1-y}Co_{1-x}O_3$ de façon à retrouver des concentrations relatives

en cobalt les plus grandes possibles et qui soient stables à 900°C. Différent matériaux déficitaires en cobalt et lanthane ont donc été examinés ($La_{0.8}CoO_3$ et $LaCo_{0.8}O_3$). Leurs propriétés de surface ont été comparées au solide de référence $LaCoO_3$. Après calcination à 900°C, les perovskites non-stœchiométriques présentent deux phases ségrégées : une phase correspondante au composé stœchiométrique $LaCoO_3$ accompagnée de La_2O_3 ou Co_3O_4 respectivement pour $LaCo_{0.8}O_3$ et $La_{0.8}CoO_3$. $LaCoO_3$ présente une activité supérieure en décomposition de N_2O à basse température. En revanche, les variations observées sur les températures de demie-conversion T_{50}: $La_{0.8}CoO_3$ (ΔT_{50}=37°C) < $LaCoO_3$ (ΔT_{50}=62°C) < $LaCo_{0.8}O_3$ (ΔT_{50}=77°C) montrent que $La_{0.8}CoO_3$ est plus résistant à la désactivation présentant après vieillissement une activité supérieure au composé stœchiométrique. Clairement, l'excès en lanthane à la surface favorise la désactivation des catalyseurs essentiellement associée au développement de la phase $La(OH)_3$ lors du vieillissement. En revanche, l'oxyde de cobalt ségrégé sur $La_{0.8}CoO_3$ pourrait former de nouveaux sites actifs pour la décomposition de N_2O à la seule condition que l'extraction soit limitée.

Selon la même approche, des composés déficitaires en lanthane $La_{1-y}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ ont été comparés pour des valeurs y = 0, 0.1 et 0.2. L'objectif était de conjuguer les effets liés à une sous-stœchiométrie en lanthane et à la présence de fer susceptible d'accroître la mobilité des espèces oxygène de réseau. En pratique, la maîtrise de ces deux paramètres n'est pas évidente car un mauvais contrôle des variables de composition peut favoriser une extraction trop importante de cobalt ségrégant à la surface sous la forme CoO_x. L'agglomération des espèces cobalt extra-réseau peut finalement entrainer une perte d'activité. Ces deux processus interviennent significativement sur $La_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ pour lequel on observe une diminution du rapport Co/La après réaction et corrélativement une augmentation de l'énergie d'activation apparente jugés responsable de la perte d'activité en conversion de N_2O. Un meilleur contrôle des propriétés de surface de la structure $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ permet d'atténuer la perte d'activité qui reste néanmoins en deçà de celle mesurée sur $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Pour des applications basses températures, cette stratégie n'offre donc pas de gain de performances au contraire l'effet conjugué d'une sous-stœchiométrie en La et de l'ajout de Fe induit une mobilité ionique trop importante entrainant une déstabilisation de la structure avec agrégation de CoO_x détecté par DRX. En revanche, l'analyse structurale par diffraction des rayons X produit des informations importantes qui ont été mises à profit à haute température. Après vieillissement, on n'observe plus la détection de cristallites CoO_x observées après calcination sur $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Ceci signifie une redispersion de ces espèces au cours du vieillissement. Des essais de

vieillissement supplémentaires sur des échelles de temps plus longues (3 jours) montrent effectivement une meilleure stabilité de $La_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ par rapport à $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ à 900°C.

Les catalyseurs massiques à base de perovskite présentent tous de faibles surfaces spécifiques en particulier après vieillissement. Afin d'améliorer ce paramètre, le dépôt de la phase perovskite sur des supports commerciaux $Ce_xZr_{1-x}O_2$ a été étudié dans le chapitre V. Une étude préliminaire entreprise sur les oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ a permis de sélectionner une composition optimale. Leur particularité est également de présenter une activité intrinsèque en conversion de N_2O associée à la mobilité des espèces oxygène de réseau. Des caractérisations physico-chimiques et mesures d'activité catalytiques montrent une activité intrinsèque supérieure et une excellente stabilité structurale du support CZ7030. Le dépôt de la phase perovskite optimisée ($LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) sur CZ7030 est réalisé à partir d'une méthode dite d'« *auto-combustion* » permettant un dépôt plus homogène et une obturation moins importante du réseau poreux par rapport à la méthode classique où la viscosité du gel ne permet pas de bien contrôler le dépôt sur tout le réseau poreux. Les catalyseurs obtenues sont stables jusqu'à 600°C. Au-delà de cette température, les reconstructions de surface entraînent la disparition de la phase perovskite et une insertion partielle de cations La^{3+} dans la matrice du support. Par rapport au support seul, le catalyseur composite frais (P/CZ-frais) présente une meilleure activité pour la décomposition de N_2O. Cependant, il se désactive après vieillissement en raison d'une mauvaise maîtrise de l'interaction entre les particules de perovskite et le support.

Le chapitre VI est consacré à la promotion de $LaCoO_3$ par ajout de palladium. La stabilité de catalyseurs $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ et leurs propriétés oxydo-réductrices ont été étudiées après exposition à différents traitement thermiques visant à extraire et redisperser une fraction de palladium inclus dans la structure $LaCoO_3$. Clairement, la présence de vapeur d'eau peut considérablement modifier la cinétique des processus de reconstruction massique et surfacique des perovskites. Cette étude donne également un éclairage sur l'évolution de l'état de dispersion du palladium et sur la nature des interactions qu'il peut générer avec la structure perovskite au cours de ces processus de reconstruction. Cette étude a été scindée en deux parties. L'étude *in-situ* par diffraction des rayons X a permis de caractériser la bonne stabilité thermique de $LaCo_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ en présence de vapeur d'eau jusqu'à 800°C. Différents traitement successifs en milieu réducteur et oxydant conduit dans un premier temps à la

destruction de la phase perovskite et sa reconstruction favorisée sous atmosphère humide. L'étude *ex-situ* confirme une cinétique de reconstruction en milieu oxydant plus rapide lorsqu'on introduit 15% de vapeur d'eau. En revanche, la présence d'eau au cours de la réduction peut favoriser une recristallisation des particules de palladium bien dispersées et induire des interactions spécifiques avec les cristallites avec La_2O_3 et CoO_x qui peuvent persister après ré-oxydation et engendrer un comportement catalytique différent avec des énergies d'activation beaucoup plus élevées que celles mesurées sur les perovksites où le palladium se trouve inclus dans la structure et/ou partiellement extrait. L'ensemble de ces observations suggère un nouveau mode d'activation des catalyseurs à base de perovskite modifiés par ajout d'un métal noble. La possibilité de stabiliser la dispersion du palladium à haute température à partir de traitements oxydo-réducteurs bien optimisés permettrait d'envisager des teneurs beaucoup plus faibles en palladium dans les systèmes catalytiques de façon à compenser à long terme les effets de la désactivation à haute température grâce à leur activité intrinsèque remarquable.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les catalyseurs à base de perovskite sont appropriés pour la décomposition de N_2O à haute température provenant d'ateliers de production d'acide nitrique. L'optimisation de leurs propriétés catalytiques peut être réalisée par substitution partielle de l'élément en site A et/ou B de perovskites stœchiométriques et non stœchiométriques. Ce type de catalyseur peut être régénéré par des traitements successifs composés d'une réduction sous atmosphère sèche et suivie d'une ré-oxydation sous atmosphère humide. De cette manière, la phase perovskite peut être obtenue à plus basse température avec un gain de surface spécifique. Par ailleurs, cette méthode de traitement est encore plus adaptée pour les perovskites modifiées par un métal noble tel que palladium avec une amélioration de la dispersion des particules du palladium.

Title: Development of stable perovskites for the catalytic decomposition of N_2O at high temperature: Application to exhaust gas from nitric acid plants

Abstract:

This manuscript is dedicated to the development of thermally stable perovskites (ABO_3) for the abatement of N_2O from nitric acid plants. N_2O is currently formed from the incomplete combustion of ammonia to NO_x on deactivated Pt-Rh gauzes at high temperature (T = 900°C). In this temperature range, the use of reducing agents is not required but thermally stable and selective catalysts must be developed for the decomposition of N_2O. Catalytic performances were evaluated in real exhaust gas composition from ammonia burner. Improved structural properties and catalytic activities were achieved by partial substitution of cobalt by iron in the B sites. Tuning the surface composition was also realized from the synthesis of non-stoichiometric materials. It was found that slight La-deficient perovskites can significantly minimize the deactivation under operating conditions usually due to the surface La enrichment. Different strategies were further implemented to develop the density of active sites and enhance the intrinsic activity. It was found that the structural properties of $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ previously optimized are destabilized after dispersion as nano-sized crystallites on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ probably due to a strong interaction. Subsequent decomposition into segregated single oxides and intercalation of La^{3+} cations into the framework of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ leads to a loss of activity. On the other hand, Pd incorporation into the framework of $LaCoO_3$ and subsequent steam-induced structural reconstructions lead to Pd redispersion with significant improvements in terms of activity and stability.

Keywords:

N_2O decomposition, nitric acid plants, perovskite, NO_x, XPS, lanthanum, cobalt, iron

Titre de la thèse : Développement de perovskites stables pour la décomposition catalytique de N_2O à haute température : Application aux traitements d'effluents provenant d'ateliers de production d'acide nitrique

Résumé :

Ce manuscrit est consacré au développement de catalyseurs thermiquement stables de structure type perovskite (ABO_3) pour la décomposition de N_2O présent dans les effluents d'ateliers de production d'acide nitrique. N_2O résulte de la combustion incomplète de l'ammoniac en NO_x sur les toiles de Pt-Rh désactivées à haute température (T = 900°C). Dans cette gamme de température, un procédé de traitement efficace ne nécessite pas l'emploi d'un agent réducteur, N_2O peut être converti par simple décomposition. En revanche, le catalyseur mis au point doit être résistant à la désactivation à haute température et suffisamment sélectif pour éviter toute conversion de NO_x. Les performances catalytiques ont été évaluées avec des compositions réactionnelles proches des conditions industrielles. Les performances catalytiques de différentes structures ABO_3 ont été étudiées en substituant partiellement le cobalt par le fer en site B. Par ailleurs, l'obtention de structures sous-stœchiométriques en lanthane permet d'améliorer la résistance à la désactivation en limitant l'enrichissement de surface en lanthane à l'origine de la désactivation. Différentes stratégies ont ensuite été mises en œuvre pour accroître la densité des sites actifs et leur activité intrinsèque. Le solide $LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ n'est malheureusement pas stable après dispersion sur $Ce_xZr_{1-x}O_2$. La ségrégation des oxydes métalliques correspondants et l'incorporation de La^{3+} dans le réseau cristallin du support $Ce_xZr_{1-x}O_2$ entrainent une perte d'activité. En revanche, l'incorporation de palladium dans le réseau de la perovskite $LaCoO_3$ suivi des traitements thermiques sous atmosphère humide a pour conséquence de redisperser et stabiliser le palladium en surface améliorant significativement l'activité catalytique.

Mots clés :

Décomposition de N_2O, ateliers de production d'acide nitrique, perovskite, NO_x, XPS, lanthane, cobalt, fer