

CARACTERISATION DE CATALYSEURS $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ET ETUDE DE LEUR REACTIVITE DANS L'OXYDATION DES SUIES PAR ATD/ATG

J. F. Lamonier^{*}, *N. Sergent*, *J. Matta* et *A. Aboukais*

Laboratoire de Catalyse et Environment, E.A. 2598, MREID, 145 avenue M. Schumann,
59140 Dunkerque, France

(Reçu le 22 Décembre, 2000, article révisée le 12 Mars, 2001)

Abstract

Thermal analysis has been used to investigate the crystallization of $Zr_xCe_{1-x}O_2$ mixed oxides, prepared by co-precipitation of corresponding hydroxides. For $x \leq 0.5$, small crystals of CeO_2 , were formed at low temperatures (373 K). For $x > 0.5$ an exothermic peak at 420°C (693 K) was observed after calcination under a flow of air of hydroxide samples. This peak was associated with the formation of a $Zr_xCe_{1-x}O_2$ solid solution (XRD) in a tetragonal phase (Raman).

The solids calcined at 700°C (973 K) present a reactivity towards the carbon black oxidation. The thermal analysis coupled with a gas chromatograph (GC) were used to follow this reactivity. Simultaneous study of the activity (thermal analysis) and the selectivity (GC) in CO or CO₂ of the different catalysts revealed an important parameter: a catalyst-soot particle contact. We also obtained a more precise comparison of $Zr_xCe_{1-x}O_2$ oxides in the catalytic soot combustion.

Keywords: catalytic soot combustion, DTA/TG-GC, $Zr_xCe_{1-x}O_2$

Introduction

Après l'introduction réussie, dans les années 90, des pots catalytiques 3 voies pour les véhicules à moteur essence, l'accent a été récemment mis sur les émissions des moteurs diesel. Ces émissions sont composées de 3 phases : solide, liquide et gazeuse. La combinaison solide liquide donne naissance à ce qu'on appelle les 'particules ou suies'. Elles sont composées de carbone graphitique, de résidus de lubrifiant et d'hydrocarbures imbrûlés [1]. Ces particules, de petites tailles (de 0,8 à 1,5 µm), peuvent pénétrer facilement dans les poumons et ainsi causer des effets néfastes sur la santé de l'homme. Afin de réduire l'émission de ces suies, une des voies envisagées par les constructeurs automobiles est l'oxydation catalytique de ces particules au sein d'un filtre à particules (FAP). En effet, la mise au point d'un

* Auteur de correspondance : Tel : +33 328658268 ; Fax : +33 328658239 ;
E-mail : lamonier@univ-littoral.fr

système de piégeage régénérable est nécessaire afin d'éviter tout problème de contre pression au sein du FAP, les quantités de particules recueillies étant rapidement élevées. La meilleure des solutions est le brûlage des suies grâce à l'oxygène toujours en excès dans le moteur diesel. Cependant la combustion totale des particules carbonées n'est effective qu'à des températures de 600–700°C (873–973 K), températures exceptionnellement atteintes dans le pot d'échappement. L'utilisation d'un catalyseur permet l'abaissement de la température d'ignition de la suie vers 300°C (573 K), température typique des gaz d'échappement issus des voitures diesel modernes. Le filtre à particules catalytique est composé d'une céramique pour la filtration des suies et d'un catalyseur déposé dans les pores de la céramique. Le système catalytique doit présenter une stabilité mécanique sous l'effet d'éventuels chocs thermiques. Parmi les oxydes de métaux, la cérine (CeO_2) possédant deux degrés d'oxydation du cérium Ce^{4+}/Ce^{3+} , lui confère des propriétés oxydo-réductrices [2] intéressantes dans les réactions d'oxydation. De plus l'incorporation de la zircone (ZrO_2) dans une solution solide avec CeO_2 augmente le pouvoir tampon vis-à-vis de l'oxygène [3] et stabilise les particules de cérine contre le frittage thermique [4]. Ainsi les performances catalytiques d'oxydes mixtes $Zr_xCe_{1-x}O_2$ en fonction de x la teneur en zirconium ont été étudiées dans l'oxydation des suies. Outre l'abaissement de la température de réaction, le catalyseur devra également être très sélectif en CO_2 . Les tests de réactivité menés par analyses thermiques différentielle et gravimétrique présentent l'avantage par rapport à ceux réalisés par oxydation thermo-programmée (OTP) [5] d'être beaucoup plus rapide et l'analyse thermique est donc souvent utilisée pour une étude préliminaire de différents catalyseurs [6]. L'inconvénient majeur réside dans le fait que les produits de la réaction CO et CO_2 ne sont pas pris en compte (contrairement à l'OTP). Dans l'optique d'avoir des conditions expérimentales (VVH, température...) identiques pour l'étude simultanée de la réactivité et de la sélectivité de nos catalyseurs dans l'oxydation de particules carbonées, nous avons mis au point le couplage d'un appareil d'analyses thermiques différentielle et gravimétrique avec un chromatographe en phase gaz.

Les analyses thermiques gravimétrique et différentielle ont également été réalisées pour suivre la calcination des hydroxydes mixtes de zirconium et de cérium en oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$. En effet, en dépit des nombreuses techniques de caractérisation physico-chimique (essentiellement par spectroscopie Raman et diffraction de rayons X), des ambiguïtés sur la formation de solutions solides et sur la structure des systèmes oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$ en particulier pour $x=0,5$ subsistent [7–9].

L'objectif de ce travail est donc de caractériser et de tester la réactivité et la sélectivité d'oxydes mixtes $Zr_xCe_{1-x}O_2$ dans la réaction de combustion de particules carbonées principalement en utilisant les analyses thermiques gravimétrique et différentielle couplées ou non à un chromatographe en phase gaz.

Partie expérimentale

Synthèse des catalyseurs oxydes

Les hydroxydes mixtes $ZrO(OH)_2-Ce(OH)_4$, avec des pourcentages atomiques variables en zirconium (de 100 à 0), sont synthétisés par coprécipitation des solutions de chlorure de zirconyle hydraté $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et de nitrate de cérium hydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dans une solution d'ammoniaque 0,7 M en excès. Afin de s'assurer de la totale précipitation des hydroxydes, le pH du mélange est maintenu supérieur à 9. Le mélange ammoniacque-précipité est filtré puis lavé à l'eau distillée froide, afin de limiter la présence de chlorures provenant du précurseur [10]. Le précipité est ensuite séché dans une étuve à 100°C (373 K) pendant une vingtaine d'heures. Les oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$ avec $0 < x < 1$, sont obtenus par calcination des hydroxydes sous flux d'air (2 l h^{-1}) à une température de 700°C (973 K).

Des mélanges mécaniques dans un mortier en agate des 2 hydroxydes $ZrO(OH)_2$ et $Ce(OH)_4$ ont également été réalisés afin d'obtenir $xZrO(OH)_2 + (1-x)Ce(OH)_4$ avec $x=0,25, 0,50$ et $0,75$.

Caractérisation physico-chimique

Analyses thermiques différentielle et gravimétrie

Les mesures des analyses thermiques ont été réalisées par un appareillage Netzsch STA 409 équipé d'une microbalance, d'une analyse thermique différentielle (ATD), et d'un système d'introduction de gaz. 50 mg d'hydroxydes mixtes de zirconium et de cérium séchés sont déposés dans un creuset en alumine et chauffés sous flux d'air (75 mL min^{-1}) à raison de 5 K min^{-1} de 25°C (298 K) à 700°C (973 K).

Diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie Raman et spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

La structure des solides est analysée par un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}=1,5406 \text{ \AA}$). Les enregistrements sont effectués à température ambiante avec un pas de mesure de $0,0^\circ$ et un temps d'intégration d'1 s.

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre Induram (Dilor) dispersif muni d'un détecteur photoélectrique multicanal. La radiation excitatrice est un Laser He-Ne (632,8 nm).

L'analyse par SPX de la surface des échantillons a été effectuée sur un appareil Leybold Heraeus. Les poudres ont été pressées sur un support en indium. L'irradiation X de l'échantillon est effectuée dans des conditions d'ultra vide (10^{-7} Pa) avec une source de type AlK_α ($h\nu=1486,6 \text{ eV}$).

Test catalytique : couplage ATD-ATG/chromatographie en phase gaz

La nature, la composition et la réactivité des particules diesel dépendent, entre autre, du type de moteur, de ses conditions de fonctionnement et du type de 'gazole'. La

présence à l'état de traces de métaux provenant d'additifs de carburant ou de lubrifiant peut modifier la composition de ses suies. Il est donc très difficile de collecter un lot de suie avec des propriétés constante. Un noir de carbone donnera des résultats qui pourront être étendus aux suies diesel. En effet, comme la suie, un noir de carbone est constitué de carbone graphitique, élément le plus difficile à oxyder. Le noir de carbone N330 (Degussa) a donc été choisi pour réaliser les études de réactivité catalytique des différents oxydes.

Les tests de réactivité sont pratiqués à partir de mélanges à 80% en masse de catalyseur et 20% en masse de noir de carbone réalisés dans un mélangeur à billes (Retsch S1000). La combustion du noir de carbone sous flux d'air (75 mL min⁻¹) du mélange (environ 50 mg) est menée en élévation progressive de température (5 K min⁻¹) de 25°C (298 K) à 700°C (973 K). Les produits de combustion issus de la balance sont amenés à un chromatographe par une ligne de transfert chauffée à 100°C (373 K). Le chromatographe en phase gaz (Varian 3600) est muni, de deux colonnes remplies, de type Porapak Q (pour CO₂) et tamis moléculaire 5A (pour O₂, N₂ et CO), reliées à un détecteur catharométrique (TCD). Les deux colonnes sont reliées entre elles par une vanne de commutation qui permet d'isoler le tamis moléculaire, CO₂ risquant de boucher ce dernier.

Résultats et discussion

Caractérisation physico-chimique des solides

La calcination sous flux d'air des différents hydroxydes de zirconium et de cérium conduit à des pertes de masse regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 Comparaison des pertes de masse expérimentales et théoriques obtenues après la calcination sous flux d'air des hydroxydes de Zr et Ce

x (Zr _x Ce _{1-x} O ₂)	Perte de masse/%	
	expérimentale	théorique
0,00	7,1	17,3
0,25	8,2	16,2
0,50	12,4	15,0
0,75	11,2	13,9
0,85	12,9	13,4
1,00	13,6	12,8

Pour l'échantillon d'hydroxyde de zirconium pur, la perte de masse totale après une calcination de 700°C (973 K) est de 13,6%. Cette valeur indique que cet hydroxyde est vraisemblablement sous la forme γ ZrO(OH)₂ et non sous la forme α Zr₄(OH)₁₆ et/ou β Zr₄O₂(OH)₁₂. Le type de précurseur a une influence sur la forme cristalline de ZrO₂ obtenue après calcination. Ainsi par exemple l'hydroxyde de type α est le précurseur de la phase ZrO₂ quadratique alors que le type γ conduit plutôt à la

formation d'une structure monoclinique [11]. Pour l'échantillon d'hydroxyde de cérium pur, la perte de masse totale expérimentale (7,1%) est très inférieure à la valeur théorique correspondant à la déshydratation de l'hydroxyde de cérium en CeO_2 (17,3%). Ceci peut s'expliquer par la formation dès les basses températures (durant la précipitation et le séchage du solide à 373 K) de petits cristallites de CeO_2 [12]. Lorsque le zirconium et le cérium sont présents tous deux dans l'échantillon, la perte de masse expérimentale augmente quand x varie de 0 à 0,5. Dans cette même variation de concentration, l'écart entre la valeur expérimentale et théorique diminue : ceci peut traduire une moins grande formation de CeO_2 dans les hydroxydes. Quand x varie de 0,5 à 1, la perte de masse reste constante et est proche de celle calculée à partir d'une simple déshydratation du solide. Ceci semble indiquer la formation d'un solide homogène $Zr_xCe_{1-x}(OH)_4$ sans formation de cérine.

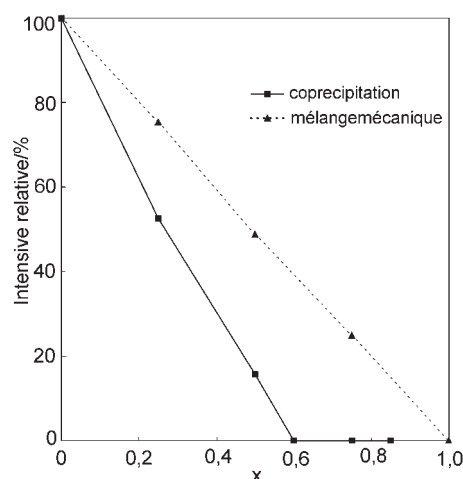


Fig. 1 Evolution de l'intensité relative de la bande Raman à 460 cm^{-1} en fonction de la teneur en zirconium dans $Zr_xCe_{1-x}(OH)_4$ et dans un mélange mécanique $xZrO(OH)_2 + (1-x)Ce(OH)_4$

Afin de confirmer la présence ou non de CeO_2 dès la précipitation des hydroxydes de zirconium et de cérium, une étude par spectroscopie Raman des différents hydroxydes a été entreprise. Pour une teneur en zirconium supérieure à 50% ($x > 0,5$), aucun mode actif n'a été observé. En revanche pour une teneur en zirconium inférieure ou égale à 50%, on remarque la présence d'un seul mode actif centre autour de 460 cm^{-1} . Celui-ci est caractéristique d'une vibration de symétrie F_{2g} provenant d'une structure cubique de type fluorite [13] et peut être attribuée à la présence de CeO_2 . L'intégration du signal permet de tracer l'évolution de son intensité relative en fonction de la teneur x en zirconium (Fig. 1). On remarque que cette intensité décroît de façon non linéaire avec l'augmentation de la teneur en zirconium. En revanche, pour des mélanges mécaniques de $ZrO(OH)_2$ et $Ce(OH)_4$, la proportionnalité entre l'intensité du pic et la teneur en Zr semble évidente. La courbe obtenue pour les hydroxydes préparés par coprecipitation se trouve en dessous de celle obtenue par des

mélanges mécaniques. Ceci signifie que pour $x < 0,5$ seulement une partie du cérium conduit à la formation de CeO_2 . Pour $x \geq 0,5$, la quantité de cérium ne serait pas suffisante pour donner l'oxyde de cérium à basse température. Dans ce cas une phase pure $Zr_xCe_{1-x}(OH)_4$ est formée et la perte de masse expérimentale observée lors de la calcination de cet hydroxyde donne une valeur proche de celle calculée de manière théorique. Pour $x < 0,5$, l'apparition de la phase cérique en plus de la phase $Zr_xCe_{1-x}(OH)_4$, explique la perte de masse expérimentale plus faible par rapport à la perte de masse théorique. Pour $x < 0,5$, l'analyse par DRX n'a donné que des pics très larges en accord avec la formation de fines particules de CeO_2 .

Les résultats, obtenus au cours de la calcination des hydroxydes en oxydes, de l'analyse thermique différentielle, menée de manière simultanée à l'analyse gravimétrique, sont donnés dans la Fig. 2. A basses températures et pour $x > 0,5$, deux pics endothermiques sont présents. Le premier à environ $100^\circ C$, observé sur tous les échantillons, est attribué à l'élimination de l'eau provenant du solide. Le second ($180\text{--}200^\circ C$) peut être assigné à la déshydroxylation de l'hydroxyde de zirconium $ZrO(OH)_2$ pour donner la zircone ZrO_2 amorphe.

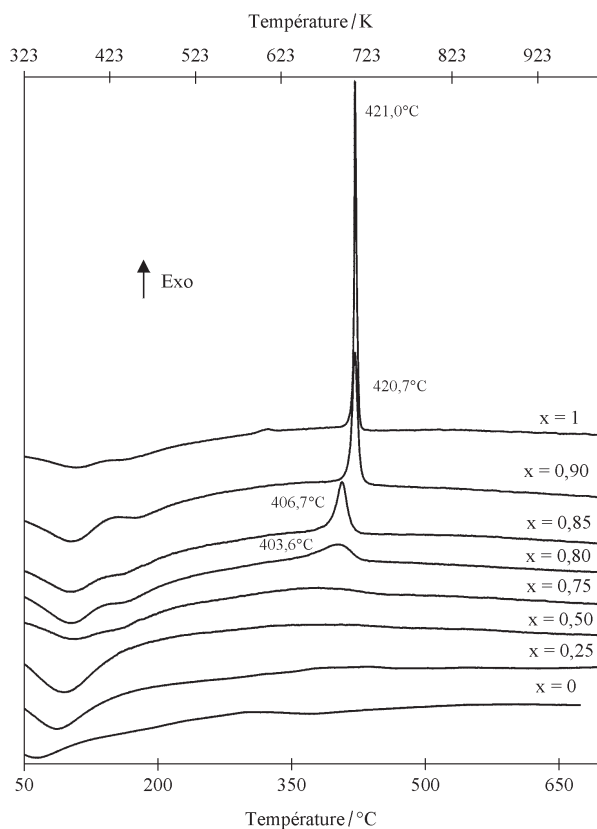


Fig. 2 Evolution du signal ATD au cours de la calcination des hydroxydes $Zr_xCe_{1-x}(OH)_4$ en fonction de x

Pour l'échantillon ne contenant que du zirconium, un signal à 420°C (693 K) est observé. La cristallisation de ZrO_2 amorphe en ZrO_2 quadratique s'accompagne d'un phénomène exothermique à cette température [14]. La phase quadratique se transforme ensuite en phase monoclinique avec l'augmentation de la température de calcination [10]. Le phénomène exothermique est encore présent lors de la cristallisation des hydroxydes à fortes teneurs en zirconium ($x > 0,5$), cependant l'intensité du signal diminue fortement avec l'ajout de cérium. Aucun signal exothermique n'est observé sur les échantillons à forte teneur en cérium ($x \leq 0,5$). Ce résultat peut être corrélé à la structure des oxydes obtenus après calcination à 700°C (973°C). L'allure des diffractogrammes RX des oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$, exceptée pour la valeur $x=1$ pour laquelle une structure de type monoclinique a été observée, est semblable à celle de la cérine ($x=0$) qui cristallise dans un système cubique de type fluorite. Il est en effet connu que la stabilisation de la zircone monoclinique en phase quadratique ou cubique peut être réalisée par l'introduction d'éléments tels que Ca, Y ou Ce [15] en teneurs variables. Un déplacement des raies vers les valeurs de 2θ plus élevées s'explique la formation de solutions solides de substitution : l'insertion d'atomes de zirconium (cérium) moins (plus) volumineux au sein de la matrice de cérium (zirconium) engendre une diminution (augmentation) du paramètre de maille et donc le

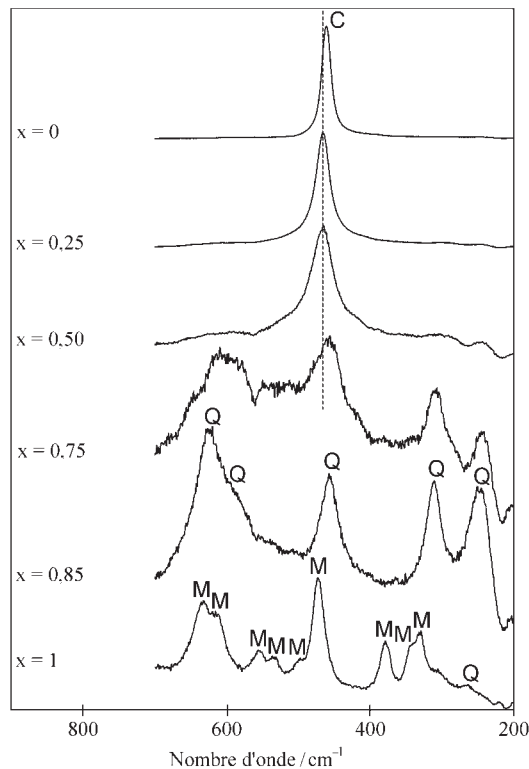


Fig. 3 Spectres Raman des solides $Zr_xCe_{1-x}O_2$ calcinés à 700°C (973 K) en fonction de x ; M : monoclinique et Q : quadratique

déplacement des raies. La distinction entre la phase cubique et la phase quadratique ne peut se faire qu'en étudiant les raies de diffraction entre $2\theta=70^\circ$ et $71,5^\circ$: la phase cubique présente une réflexion dans le plan (400). Celle-ci se divise pour donner deux réflexions dans les plans (400) et (004) lorsqu'il s'agit de la phase quadratique [16]. Cependant la faible intensité diffractée de ces plans nécessite une très bonne cristallisation des oxydes. La température de calcination de 700°C (973 K) ne nous a pas permis d'utiliser cette méthode pour différencier les systèmes dans lesquels cristallisent nos solides.

C'est pourquoi la spectroscopie Raman a été utilisée (Fig. 3). Le spectre Raman de la zirconite seule est caractéristique de la phase monoclinique [17] et 14 des 18 modes actifs en Raman pour cette phase sont observés. Ceci confirme l'observation faite en DRX. Il suffit d'ajouter 15% de cérium pour observer 5 des 6 modes actifs correspondant à la phase quadratique [10]. La présence de cérium stabilise donc la phase quadratique jusqu'à $x=0,75$. Pour $x\geq 0,5$ on retrouve la bande de symétrie F_{2g} à 465 cm^{-1} caractéristique de la phase cubique type fluorite.

Donc lorsque l'oxyde $Zr_xCe_{1-x}O_2$ est stabilisé en phase quadratique par ajout de cérium ($x<0,5$), un signal ATD exothermique vers 420°C (693 K) est observé lors de la calcination de l'hydroxyde correspondant. En revanche la stabilisation de l'oxyde dans une symétrie plus grande de type cubique ($x\geq 0,5$) n'induit pas de signal ATD comme dans le cas de la cristallisation de la cérium pure.

Test de réactivité des oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$ dans la combustion d'un noir de carbone

Pour chaque test catalytique, il est important de déterminer :

- la température de début de réaction T_i , appelée température de 'onset'
- la température à laquelle le dégagement de chaleur est maximal (T_{max})
- la température de fin de réaction T_f (repérée lorsque la perte de masse indique 20%).

L'influence du temps de broyage sur la réactivité de la zirconite pure a d'abord été étudiée. Comme l'avaient constaté Van Doorn *et coll.* [18], la zirconite seule est active dans la combustion du noir de carbone puisque la température T_f en présence de zirconite est inférieure à celle obtenue dans la combustion du noir de carbone sans catalyseur ($T_f=1023\text{ K}$). On constate ensuite que les températures initiales et finales de réaction diminuent lorsque le temps de mélange passe de 10 min ($T_i=767$ et $T_f=911\text{ K}$) à 40 min ($T_i=727$ et $T_f=828\text{ K}$). Un temps de mélange supplémentaire de 20 min n'augmente pas de manière très significative l'activité catalytique de la zirconite ($T_i=734$ et $T_f=818\text{ K}$). Cette combustion est une réaction d'un solide (le noir de carbone) avec l'oxygène gazeux catalysée par un catalyseur solide. Cette augmentation d'activité avec le temps de broyage peut être expliquée par un contact plus intime mais aussi par une modification du noir de carbone.

Une étude SPX pourrait permettre de mettre en évidence des interactions solide-solide modifiant l'état chimique de la surface des composés. Le noir de carbone seul, la zirconite seule ainsi que deux mélanges ZrO_2 -noir de carbone broyés pendant 10 et 60 min ont été analysés par SPX. Dans l'analyse du mélange broyé pendant 10 min, nous nous sommes heurtés à un problème de référence énergétique pour

le calcul des énergies de liaison. La seule solution satisfaisante a été de prendre 2 références énergétiques différentes. Les énergies de liaison des niveaux énergétiques des éléments constitutifs du noir de carbone (C1s et S2p) ont été calculées par rapport à $h\nu=1486,6$ eV. L'énergie de liaison du niveau 3d du zirconium (182,3 eV) a servi de référence interne pour les autres éléments (Tableau 2). Ceci peut être expliqué par un effet de charge statique différent sur le noir de carbone et la zircone : une hétérogénéité (tailles de particules) du système noir de carbone–zircone broyé seulement pendant 10 min peut en être l'origine. Un broyage supplémentaire de 50 min fait disparaître ce phénomène puisqu'un calcul des énergies de liaison par rapport à une seule référence énergétique (1486,6 eV) donne des résultats tout à fait cohérents. Il semble qu'un broyage suffisamment long (60 min) induit une homogénéité du système noir de carbone–zircone.

Tableau 2 Énergies de liaison (eV) de C1s, O1s, Zr3d et S2p (NdC – noir de carbone)

Échantillons	C1s	O1s	Zr3d	S2p
NdC non broyé	284,1	532,4	–	163,8
ZrO ₂	–	530,4	182,3	–
NdC+ZrO ₂ (10 min)	284,1	530,4	182,3	163,8
NdC+ZrO ₂ (60 min)	284,2	531	182,6	164

L'analyse des énergies de liaisons des niveaux énergétiques des différents éléments ne rend pas compte d'une modification chimique de surface apportée par le broyage simultané des deux poudres. En revanche, les divers rapports atomiques donnés par l'analyse semi-quantitative évoluent en fonction du temps de broyage (Tableau 3).

Tableau 3 Rapports atomiques (SPX) en fonction du broyage de différents échantillons

Échantillons	nO/nC	nS/nC	nO/nZr
NdC non broyé	0,011	0,005	–
NdC broyé	0,011	0,005	–
ZrO ₂	–	–	2,130
ZrO ₂ (10 min)	–	–	2,089
ZrO ₂ (60 min)	–	–	2,087
NdC+ZrO ₂ (10 min)	0,083	0,004	2,880
NdC+ZrO ₂ (60 min)	0,145	0,003	3,422

Deux remarques importantes doivent être faites :

1 l'analyse semi-quantitative du broyage du noir de carbone seul ne révèle aucune transformation chimique en surface de cet échantillon. La même constatation peut être faite sur le catalyseur zircone (Tableau 3) ;

2 la valeur très élevée du rapport atomique O/Zr de 3,4 (broyage 60 min) ne peut pas s'expliquer par une modification seule de la zirconite.

A partir de ces deux constatations, l'hypothèse d'une interaction Zr–O–C peut être émise. Lors du broyage, la fixation d'oxygène de l'air sur le carbone, catalysée par ZrO_2 , expliquerait la forte augmentation des rapports atomiques O/C et O/Zr. De plus, l'échauffement probable du système noir de carbone– ZrO_2 lors du broyage faciliterait cette interaction qui pourrait être responsable de la modification de l'allure du photopic Zr3d (Fig. 4). En effet le signal Zr3d est composé d'un doublet $Zr3d_{3/2}$ et $Zr3d_{5/2}$ dont les intensités doivent être dans le rapport des sections efficaces de photoionisation ' σ ' ($\sigma_{Zr3d5/2}/\sigma_{Zr3d3/2}=1,45$) si une seule espèce de zirconium est présente en surface de l'échantillon. Expérimentalement on observe une augmentation de l'intensité du signal $Zr3d_{3/2}$ par rapport au $Zr3d_{5/2}$ avec le temps de broyage du mélange ZrO_2 –noir de carbone. Ce résultat peut s'expliquer par la formation supplémentaire en surface d'espèces zirconium en interaction avec le noir de carbone dont la quantité augmente avec le temps de broyage. La plus grande interaction carbone–catalyseur conduirait alors à une plus grande réactivité.

La Fig. 5 représente l'évolution des signaux ATD et ATG en fonction de la température de combustion du noir de carbone pour les différents oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$.

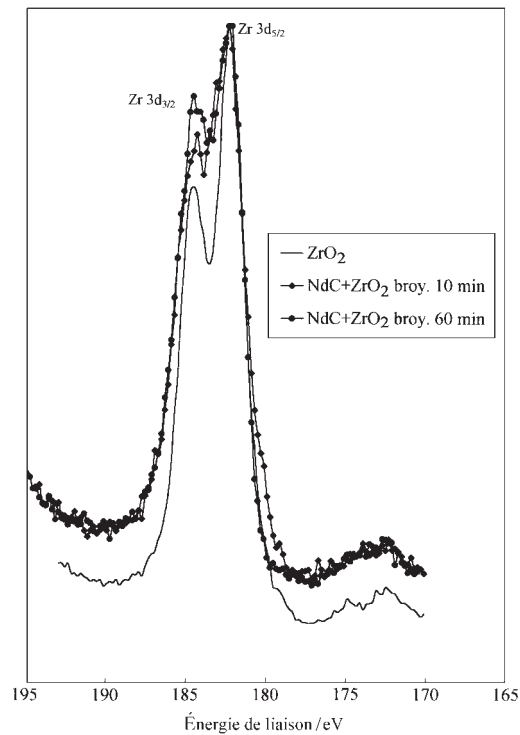


Fig. 4 Evolution du signal SPX Zr3d en fonction du temps de broyage du système noir de carbone– ZrO_2

On constate que plus la teneur en cérium est élevée plus la réaction de combustion démarre à basse température. Cette tendance ne semble pas se vérifier en ce qui

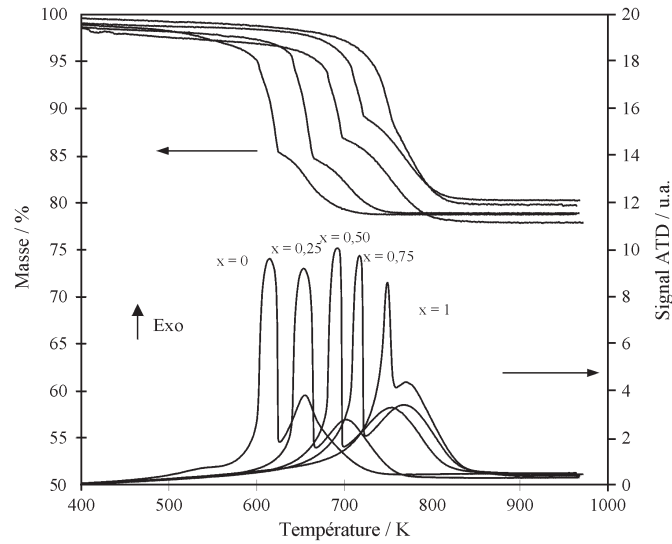


Fig. 5 Evolution des courbes ATG et ATD au cours de la combustion catalytique du noir de carbone en présence de $Zr_xCe_{1-x}O_2$ (calcinés à 973 K) en fonction de x

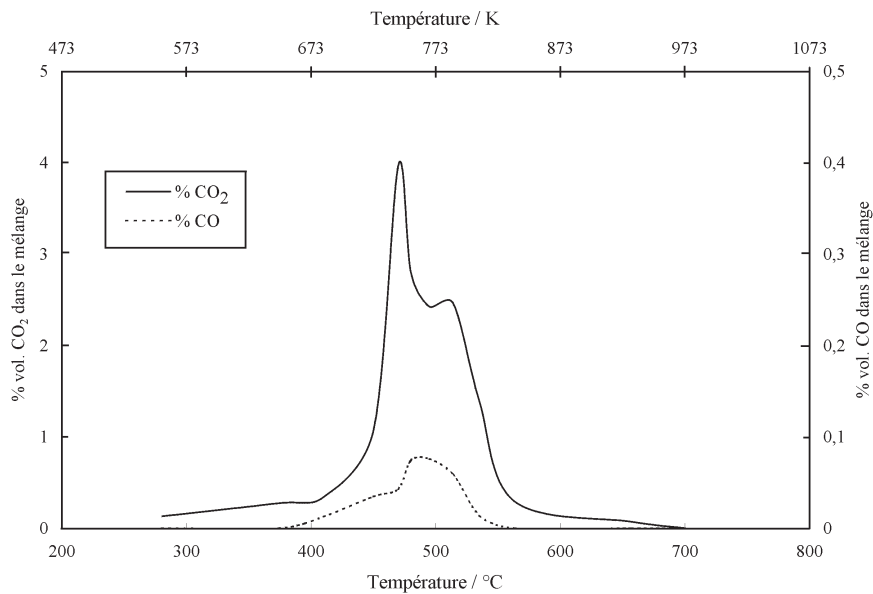


Fig. 6 Evolution du pourcentage volumique de CO_2 et CO dans le mélange gazeux en fonction de la température de combustion du noir de carbone en présence de ZrO_2

concerne la fin de la réaction : CeO_2 et $Zr_{0,25}Ce_{0,75}O_2$ permettent d'atteindre la fin de la réaction dès $485^\circ C$ (758 K) environ alors qu'il faut attendre $560^\circ C$ (833 K) pour oxyder totalement le noir de carbone en présence de $Zr_{0,50}Ce_{0,50}O_2$, $Zr_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ et ZrO_2 . Ceci s'explique par une vitesse d'oxydation du noir de carbone différente. Une oxydation (perte de masse) rapide du noir de carbone à laquelle correspond un pic exothermique fin et une oxydation plus lente associée à un pic exothermique plus large sont observées dans chaque test catalytique. Une production de chaleur importante (pour les solides présentant une grande réactivité à basse température comme la cérine) conduisant à un emballement de la réaction peut expliquer le phénomène d'oxydation rapide. Neeft *et coll.* [19] ont expliqué ce phénomène par une combinaison des limitations de transport de masse et de chaleur. Dans nos conditions de test, on ne peut exclure des problèmes de limitation diffusionnelle de l'oxygène au sein du mélange d'autant plus que le phénomène d'oxydation rapide devient de moins en moins prépondérant lorsque l'activité du catalyseur est moindre. En effet la diffusion de l'oxygène est probablement facilitée dans le cas de la zircone (par rapport à la cérine) puisque la température à laquelle la combustion du noir de carbone a lieu est plus élevée. L'oxydation plus lente en présence de CeO_2 a d'ailleurs été récemment expliquée par la combustion du noir de carbone en plus faible interaction avec le catalyseur [20].

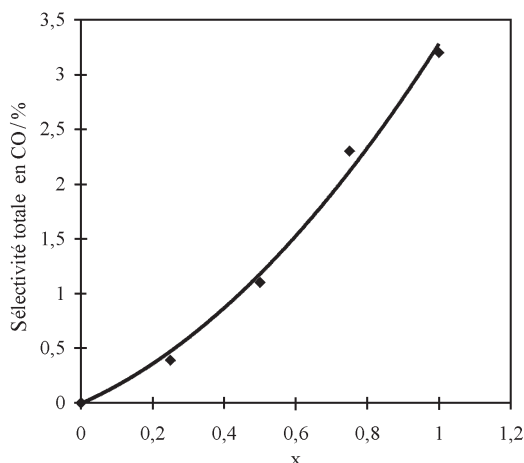


Fig. 7 Evolution en fonction de x de la sélectivité totale en CO en présence de $Zr_xCe_{1-x}O_2$

L'évolution du pourcentage volumique de CO_2 et CO dans le mélange gazeux en fonction de la température de combustion du noir de carbone en présence de zircone ZrO_2 est donnée à titre d'exemple sur la Fig. 6. L'intégration de ces deux signaux permet l'évaluation de la sélectivité totale de la réaction en CO ($CO/(CO+CO_2)$). La Fig. 7 reprend les différentes valeurs obtenues au cours de l'oxydation du noir de carbone en présence de $Zr_xCe_{1-x}O_2$. En l'absence de catalyseur, l'oxydation du noir de carbone conduit à une sélectivité en CO de 5,2% [20]. La cérine présente la meilleure

sélectivité puisque CO n'est pas produit au cours de la réaction en présence de ce catalyseur. La zircone présente la moins bonne sélectivité (3,2%). Le même résultat mais avec des valeurs plus élevées a été obtenu par Van Doorn *et coll.* [18]. La formation d'une solution solide $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ne conduit pas à un effet de synergie puisque plus la teneur en cérium dans l'échantillon est élevée plus l'oxyde est sélectif en CO_2 .

Ces résultats sont cohérents avec la thermodynamique et valide en quelque sorte le couplage chromatographique à l'analyse thermique. En effet les valeurs des variations d'enthalpie pour la combustion catalytique obtenues par intégration des signaux ATD (Fig. 5) sont toutes inférieures à la variation d'enthalpie de combustion du carbone pour donner CO_2 (-393 kJ mol^{-1}) [21]. Ce résultat est en accord avec la présence de CO observée lors de la combustion catalytique. De plus l'augmentation de la sélectivité de la réaction en CO s'accompagne bien de la diminution de la valeur d'enthalpie (-350 kJ mol^{-1} pour ZrO_2).

Conclusions

La confrontation des résultats obtenus par analyses thermiques différentielle et gravimétrique lors de la calcination des hydroxydes de zirconium et de cérium en oxydes $Zr_xCe_{1-x}O_2$ avec ceux obtenus sur les hydroxydes et les oxydes mixtes par spectroscopie Raman et diffraction de rayons X, a permis de mettre en évidence :

1. dès les basses températures (373 K), la formation de petits cristallites de CeO_2 pour $x \leq 0,5$ (signal ATG)
2. à $700^\circ C$ (973 K), la formation d'une solution solide de type quadratique pour $x > 0,5$ (signal ATD) et de type cubique pour $x \leq 0,5$.

La formation d'un solide de symétrie cubique $Zr_xCe_{1-x}O_2$ peut être donc directement corrélée à la possibilité de former à basse température CeO_2 .

Le couplage ATD-ATG/CPG a permis d'évaluer la performance catalytique des oxydes calcinés à $700^\circ C$ (973 K) dans l'oxydation d'un noir de carbone. Une analyse SPX des mélanges noir de carbone-catalyseur (temps de broyage différent) a permis d'expliquer en partie les différences de réactivité obtenues par analyses thermiques. La quantité de cérium dans l'échantillon s'est révélée être également un paramètre important, la réactivité et la sélectivité totale en CO_2 augmentant avec la teneur en cérium dans l'oxyde $Zr_xCe_{1-x}O_2$. Notons que l'échantillon $Zr_{0,25}Ce_{0,75}O_2$ possède un comportement singulier puisqu'il semble conduire à une vitesse d'oxydation plus élevée que celle obtenue avec la cérine pure.

* * *

Les auteurs remercient la Communauté Européenne (Fond de Développement Régional Européen) et la Région Nord Pas de Calais pour les aides financières qui ont servi à l'achat de l'appareillage pour les tests catalytiques.

Références

- 1 K. H. Lies, A. Hartung, A. Postulka, H. Gring and J. Schulze, *Dev. Toxicol. Environ. Sci.*, 13 (1987) 65.
- 2 P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli and M. Graziani, *J. Catal.*, 151 (1995) 168.
- 3 T. Murota, T. Hasegawa and S. Aozasa, *J. Alloys Compounds*, 193 (1993) 298.
- 4 L. L. Murrell and S. J. Tauster, in *Catalysis and Automotive pollution Control II* (A. Crucq, Ed.), Elsevier, Amsterdam 1991, p. 547.
- 5 G. Saracco, C. Badini, N. Russo and V. Specchia, *Appl. Catal. B Env.*, 21 (1999) 233.
- 6 C. Badini, G. Saracco, N. Russo and V. Specchia, *Catalysis Letters*, 69 (2000) 207.
- 7 G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, R. T. Baker and S. Bernal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94 (1998) 3717.
- 8 A. Trovarelli, F. Zamar, J. Liorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti and J. T. Kiss, *J. Catal.*, 169 (1997) 490.
- 9 C. E. Hori, H. Permana, K. Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller and D. Belton, *Appl. Catal. B Env.*, 16 (1998) 105.
- 10 J. Matta, J. F. Lamonier, E. Abi-Aad, E. A. Zhilinskaya and A. Aboukaïs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 4975.
- 11 T. Yamaguchi, *Catalysis Today*, 20 (1994) 199.
- 12 B. T. Kilbourn, *Cerium, a guide to its role in chemical technology*, publ. by Molycorp. Inc., White plains, NY 1992, p. 14.
- 13 P. Fornasio, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergio, G. Gubitosa, A. Ferrero and M. Graziani, *J. Catal.*, 164 (1996) 173.
- 14 J. Livage, K. Doi and C. Mazières, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 349.
- 15 G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, R. Di Monte and M. Graziani, *Catalysis Letters*, 24 (1994) 107.
- 16 H. Nishizawa, N. Yamasaki and K. Matsuoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1981) 343.
- 17 V. G. Keramidis and W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 22.
- 18 J. Van Doorn, J. Varloud, P. Mériaudeau, V. Perrichon, M. Chevrier and C. Gauthier, *Applied Catalysis B*, 1 (1992) 117.
- 19 J. P. A. Neef, F. Hoornaert, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Thermochim. Acta*, 287 (1996) 261.
- 20 C. Pruvost, J. F. Lamonier, D. Courcot, E. Abi-Aad and A. Aboukaïs, *Stud. in Surf. Science and Catalysis*, 130 (2000) 2159.
- 21 *Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide 77th Ed. (1996–1997).