

INFLUENCE DE L'OXYGENE ADSORBE SUR LA SULFATATION DE L'OXYDE DE NICKEL PAR LE DIOXYDE DE SOUFRE

R. Lalauze et J. C. Le Thiesse

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
158, COURS FAURIEL 42023 SAINT-ETIENNE CEDEX, FRANCE

(Reçu le 28. Juin 1983)

The interactions between gaseous sulfur dioxide and nickel oxide at 250° have been investigated by means of temperature-programmed desorption (TPD) and microcalorimetric techniques. Depending on the thermal treatment of the oxide, different NiO samples were prepared containing chemisorbed oxygen species, O¹, O², O³ and O⁴, with different energies. The calorimetric data indicated that the weakly-bound species O¹ is the most reactive of the oxygen forms towards sulfur dioxide. In this case, the TPD curves (*m/e* = 48 and *m/e* = 32) show a new peak at 710°; this may be correlated with the desorption of a sulfur-containing compound, probably NiSO₄, created by oxidation of sulfur according to the reaction S^{IV} → S^{VI}. The regeneration of the species O¹ has been studied as a function of the temperature of oxygen adsorption; the most favourable temperature for the sulfation of nickel oxide appears to be about 400°.

Les oxydes métalliques présentent un très grand intérêt dans le domaine de la catalyse hétérogène et plus spécialement, pour les réactions d'oxydation catalytique où ils peuvent avoir un rôle spécifique. Cette spécificité est certainement liée au fait que l'oxygène peut s'adsorber sur ces matériaux avec des énergies de liaison différentes que l'on interprète le plus souvent par des degrés d'ionisation différents du gaz tels que O₂, O₂⁻, O⁻, O⁼, O₃⁻ [1–7]. Chacune de ces formes adsorbées possède une activité catalytique qui lui est propre et peut ainsi conduire à un type différent de réaction d'oxydation: réaction ménagée ou complète, réaction sélective ou non-sélective [8–13].

Afin de prévoir le comportement catalytique de ces oxydes, il apparaît très important de connaître la nature des espèces oxygénées présentes à la surface du solide ainsi que leurs conditions d'existence en fonction de certains paramètres tels que la température d'adsorption [14], la température de dégazage et la biographie de l'échantillon [15, 16]. C'est dans ce sens que nous avons étudié les interactions entre l'oxyde de nickel et le dioxyde de soufre en fonction des espèces oxygénées préadsorbées sur le solide, et que nous avons essayé de déterminer les conditions optimales de sulfatation de cet oxyde.

Actuellement, quatre espèces oxygénées ont été mises en évidence [20]; leur température de désorption sous vide se situe respectivement vers 410, 640, 740 et 860°. Compte-tenu de ces résultats expérimentaux il nous a paru intéressant de préparer des échantillons d'oxyde de nickel en contrôlant les espèces oxygénées qui y sont ad-

sorbées afin de pouvoir étudier leur rôle dans le mécanisme des interactions entre SO_2 et NiO . Pour réaliser ce travail, nous avons choisi des méthodes thermiques suffisamment sensibles pour pouvoir d'une part, analyser les espèces adsorbées ou les produits formés en très faible quantité à la surface du solide, et d'autre part, suivre la réactivité de SO_2 vis à vis de NiO .

Dispositifs expérimentaux

En ce qui concerne l'analyse des espèces de surface, nous avons réalisé des expériences de thermodésorption: les gaz désorbés ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse. Cette technique [17-19] permet d'accéder directement à la vitesse de désorption des gaz à partir d'un échantillon solide maintenu sous vide dynamique et dont la température croît linéairement avec le temps. Chaque espèce, caractérisée par une valeur de l'énergie d'activation de désorption E_D qui lui est propre, est à l'origine d'un pic de thermodésorption dont la position en température est directement reliée à la valeur de E_D . En présence de plusieurs espèces, la courbe expérimentale relevée par le spectromètre de masse est la superposition de différents pics plus ou moins nettement séparés en température.

Nos expériences ont été réalisées avec une vitesse de chauffage de $14^\circ/\text{minute}$. L'étalonnage du spectromètre [20], nous a amené à choisir les pics $m/e = 32$ pour l'oxygène et $m/e = 48$, $m/e = 32$ pour le dioxyde de soufre en notant que, dans le cas d'une désorption de SO_2 pur, les intensités de ces pics doivent rester dans un rapport constant:

$$\frac{I(m/e = 32)}{I(m/e = 48)} = 0.4$$

La réactivité de SO_2 sur NiO a été suivie à l'aide d'un microcalorimètre de type Tian et Calvet. Cet appareil délivre un signal directement proportionnel au flux thermique dQ/dt dégagé au cours de l'adsorption, flux qui est représentatif de l'avancement de la réaction. Le dispositif expérimental comprend deux tubes laboratoire en quartz plongeant dans les cellules du microcalorimètre et reliés à un système de vide et à un système d'introduction des gaz. Le système de vide comprend une pompe turbomoléculaire de même nature que celle connectée à l'enceinte du spectromètre de masse. La pression résiduelle obtenue dans les deux cas est de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Résultats expérimentaux

A - Etude de la réactivité de SO_2 pur sur des échantillons d'oxyde de nickel possédant différentes espèces oxygénées adsorbées.

(1°) Préparation des échantillons:

L'oxyde de nickel (Merck n° 6723) est initialement traité sous air à 750° pendant une dizaine d'heures. Il se présente alors sous forme d'une poudre gris-vert dont la surface spécifique déterminée selon la méthode B.E.T. (adsorbat = N₂) est de 5.2 m²/g.

Les échantillons sont ensuite soumis au prétraitement suivant:

- dégazage à 750° sous 10⁻⁶ mbar pendant 15 heures,
- adsorption de O₂ sous 100 mbar et pour une température d'adsorption T_A = 600°, pendant 1 heure,
- trempe de l'échantillon maintenu sous O₂,
- dégazage sous 10⁻⁶ mbar, température T_D, pendant 1 heure.

Afin d'évaluer le rôle exact de chaque espèce oxygénée présente à la surface du solide, nous avons préparé différents échantillons d'oxyde en faisant uniquement varier la température de dégazage T_D. Compte-tenu de la valeur expérimentale de la température de désorption de chaque espèce nous avons choisi pour T_D les valeurs suivantes: 250, 400, 500, 600 et 750°.

Après ce prétraitement, les échantillons sont soit analysés par thermodésorption afin de recenser les espèces oxygénées adsorbées, soit soumis à l'action de SO₂ gazeux à 250°, la réactivité de l'oxyde est alors suivie par microcalorimétrie.

(2°) Espèces oxygénées adsorbées:

Les spectres de thermodésorption de l'oxygène (m/e = 32) réalisés à partir des cinq types d'échantillons ainsi préparés sont reportés sur la figure 1. En ce qui concerne l'échantillon 1 (T_D = 250°), les résultats obtenus sont représentatifs de la présence des 4 espèces précédemment décelées et positionnées sur le spectre à 410, 640, 740 et 860°; par la suite, nous les appellerons respectivement O¹, O², O³, O⁴.

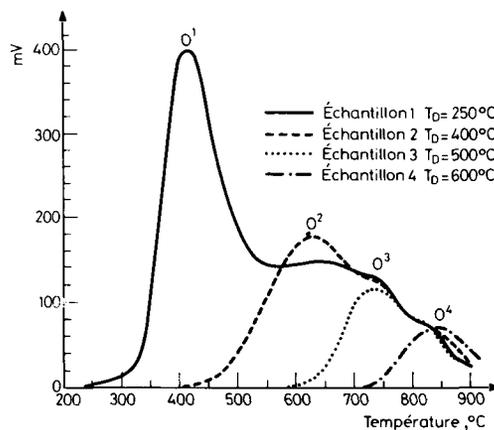


Fig. 1 TPD après adsorption de O₂ sur NiO à 600°C et dégazage à différentes températures T_D

Les autres spectres présentés sur la figure 1 permettent de constater que, par augmentation de la température de dégazage T_D , ces espèces ont été successivement éliminées de la surface. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant:

échantillon	T_D	espèces adsorbées
1	250	$O^4 + O^3 + O^2 + O^1$
2	400	$O^4 + O^3 + O^2$
3	500	$O^4 + O^3$
4	600	O^4
5	750	Aucune

(3°) Réactivité de SO_2 pur:

L'adsorption de SO_2 pur a été étudiée dans des conditions isothermes à 250° sur cinq nouveaux échantillons préparés suivant la procédure précédente, les résultats calorimétriques sont reportés sur les figures 2 et 3. La figure 2 concerne des isothermes d'adsorption pour des pressions de SO_2 inférieures à 0.3 mbar, valeur pour laquelle il y a un effet de saturation. Dans tout le domaine de pression étudié, l'échantillon 1 se révèle le plus réactif: la chaleur dégagée est environ 30% supérieure à celle dégagée par les autres échantillons.

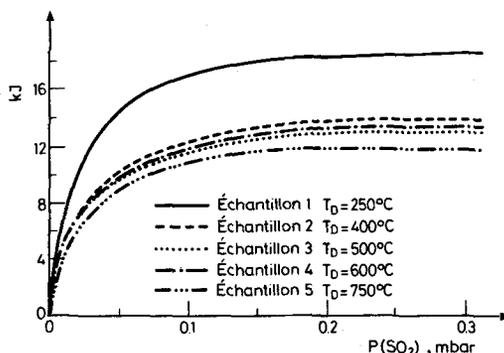


Fig. 2 Chaleur dégagée au cours de l'adsorption de SO_2 à 250°C en fonction du prétraitement de NiO

La figure 3 est relative à un enregistrement cinétique de cette réaction. Ces résultats confirment la plus grande réactivité de SO_2 sur l'échantillon 1; de plus, ils permettent de constater que l'adsorption de ce gaz n'est que partiellement réversible à 250°.

(4°) Analyse des espèces de surface après adsorption de SO_2 :

Après traitement à SO_2 , les espèces de surface créées sur les cinq types d'échantillons ont été également analysées par thermodésorption. Les spectres relatifs aux

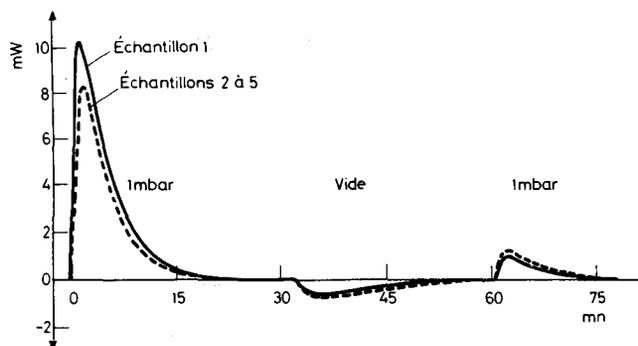


Fig. 3 Signaux calorimétriques obtenus par introductions de SO_2 sur NiO à 250°C

échantillons 2, 3, 4 et 5 sont identiques (figure 4) et sont représentatifs d'une désorption de SO_2 pur. Par contre, le spectre obtenu à partir de l'échantillon 1 diffère des quatre autres par l'apparition d'un nouveau pic à 710° (figure 5). Ce pic pour lequel le rapport $\frac{m/e = 32}{m/e = 48}$ n'est plus constant, peut s'interpréter par la décomposition d'une très faible quantité de sulfate de nickel. Cette hypothèse a été confirmée par une étude de la décomposition thermique de NiSO_4 pur qui a permis de retrouver un tel pic situé à 710° (figure 6). La comparaison de l'intensité de ces pics à 710° obtenus d'une part avec NiSO_4 pur (1 mg) et d'autre part avec l'échantillon 1 (1 g) permet

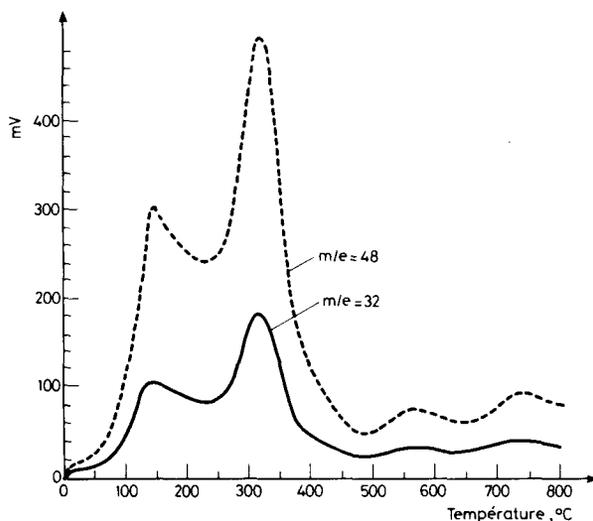


Fig. 4 TPD après adsorption de SO_2 à 250°C (Échantillons 2 à 5)

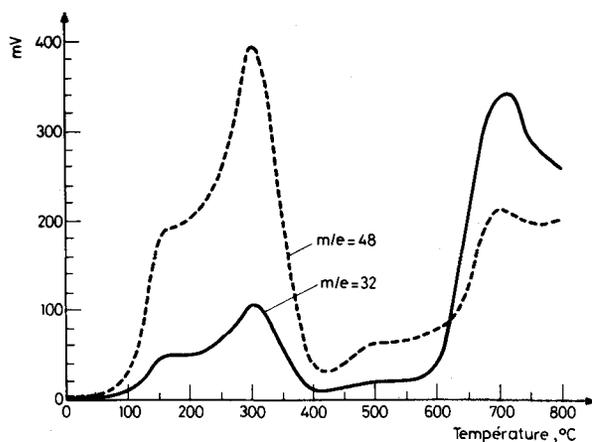


Fig. 5 TPD après adsorption de SO_2 à 250°C (échantillon 1)

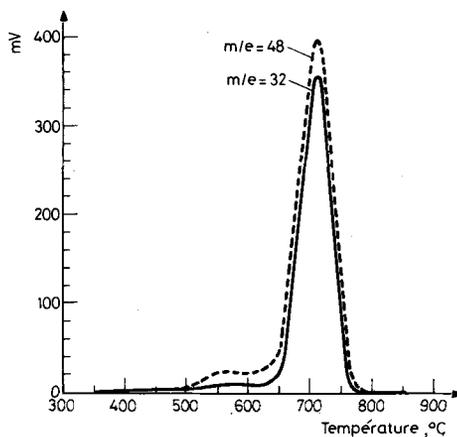


Fig. 6 TPD obtenue par décomposition de 1 mg de NiSO_4

d'estimer à environ 10% de la monocouche la quantité de sulfate formé sur NiO ; une monocouche étant prise égale au nombre d'ions Ni^{2+} en surface soit $1.1 \cdot 10^{19}$ atomes/ m^2 .

Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'échantillon 1 est le plus réactif et qu'il est le seul à pouvoir générer du sulfate de nickel à 250° . Si l'on tient compte de l'analyse des espèces oxygénées présentes à la surface des cinq échantillons, on peut conclure que c'est l'espèce O^1 , la plus faiblement liée au solide, et elle seule, qui est responsable de cette sulfatation. Cette conclusion nous a alors conduit à étudier plus

précisément les conditions de régénération des espèces oxygénées et plus particulièrement celles de l'espèce O^1 à partir de l'oxygène gazeux.

B – Etude de la régénération des espèces oxygénées à partir de l'oxygène gazeux.

Pour réaliser cette étude plus spécialement axée vers l'espèce active O^1 , nous avons adopté la procédure suivante. Les échantillons sont frittés sous air à 750° pendant 10 heures, puis dégazés sous une pression résiduelle de 10^{-6} mbar pendant 15 heures à cette même température. L'oxygène est ensuite introduit dans le réacteur sous une pression de 100 mbar, la température de l'échantillon étant T_A température d'adsorption. Le gaz est laissé en contact avec NiO pendant 1 heure, durée choisie de façon à s'assurer que toutes les espèces présentes à la surface du solide sont dans un état d'équilibre. Les échantillons sont alors trempés à 20° pour fixer l'oxygène adsorbé. Après un dégazage d'une heure à température ambiante, les échantillons sont analysés par thermodésorption.

Cette étude a été réalisée pour $T_A = 250, 400, 500, 600$ et 750° . Comme le montrent les résultats de la figure 7, on note une très importante évolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène en fonction de la température d'adsorption T_A . En adoptant une allure gaussienne pour le pic relatif à chaque espèce adsorbée, nous avons pu évaluer la concentration de chacune d'entre elles à partir d'un spectre complet. En ce qui concerne l'espèce active O^1 , les résultats sont reportés sur la figure 8; on constate que cette espèce ne peut se régénérer à la surface de l'oxyde à partir de l'oxygène gazeux que pour des températures d'adsorption supérieures à 300° avec un maximum vers 400° . C'est là un résultat essentiel en ce qui concerne les conditions de sulfatation de NiO en présence d'un mélange $SO_2 + O_2$ ou $SO_2 + \text{air}$.

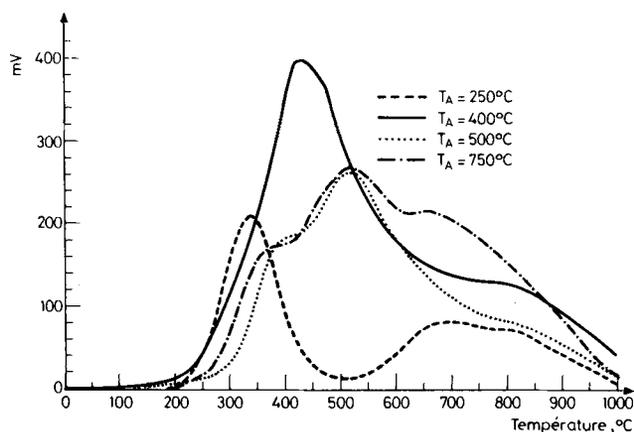


Fig. 7 TPD de l'oxygène en fonction de la température d'adsorption T_A

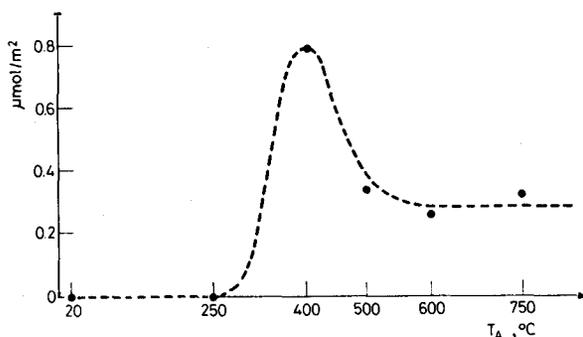


Fig. 8 Quantité d'oxygène fixé, en 1 heure, sous forme O^1 en fonction de la température d'adsorption T_A

Pour confirmer l'ensemble de ces résultats, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences calorimétriques.

C — Etude de la réactivité du dioxyde de soufre sur l'oxyde de nickel en présence d'oxygène gazeux.

Les réactions d'adsorption et de sulfatation ont été suivies à l'aide d'un micro-calorimètre Tian et Calvet. Comme précédemment, les échantillons pulvérulents (3 g) sont initialement frittés sous air puis dégazés à 750° : ils ne possèdent donc a priori aucune espèce d'oxygène préadsorbée. Nous distinguerons les expériences réalisées à 250° et les expériences réalisées à des températures supérieures à 400° .

(1°) $T \geq 400^\circ$:

L'oxygène est initialement introduit sous une pression de 0.6 mbar. Après stabilisation du signal calorimétrique, on réalise plusieurs introductions successives de SO_2 (1 mbar), les signaux obtenus sont plus importants que ceux observés avec SO_2 pur et l'effet de saturation n'est atteint qu'après plusieurs injections de SO_2 .

Une introduction d'oxygène donne alors un signal calorimétrique intense (11.6 kJoules) et initie une nouvelle et très importante réactivité de SO_2 . En alternant ainsi les introductions de SO_2 et de O_2 , nous avons pu obtenir une série de signaux exothermiques de plus en plus intenses que nous avons schématisés sur la figure 9. On remarquera que l'effet de saturation déjà mentionné avec SO_2 est également obtenu avec O_2 .

Compte-tenu de nos précédents résultats, on peut penser que dans ces conditions ($T \geq 400^\circ$), l'oxygène actif O^1 se régénère à partir de O_2 gazeux au fur et à mesure de sa consommation dans la réaction d'oxydation de SO_2 . Cette consommation du dioxyde de soufre et de l'oxygène nécessaires à la formation de sulfate explique alors les effets de saturation observés lorsqu'un seul des deux gaz reste en excès dans le réacteur.

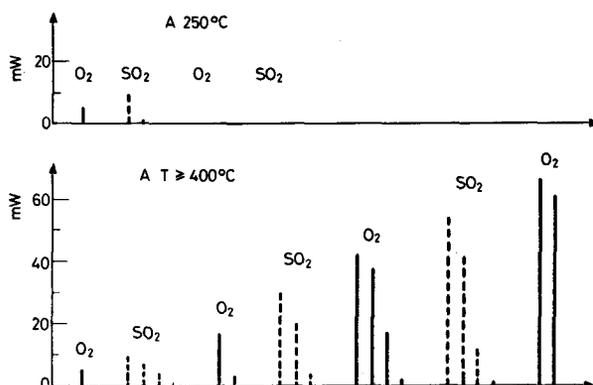


Fig. 9 Signaux calorimétriques obtenus par introductions successives de O_2 et de SO_2 sur NiO

La quantité de sulfate de nickel créé sur un échantillon d'oxyde ainsi traité est suffisante pour être décelée par rayons X et par Infra-rouge; ces analyses permettent donc de confirmer l'apparition de la phase $NiSO_4$.

(2°) $T = 250^\circ$:

Dans ce cas, l'action de SO_2 en présence de O_2 gazeux se limite à des signaux calorimétriques comparables à ceux observés avec SO_2 pur. Un nouvel apport d'oxygène ne modifie en rien l'effet de saturation rapide et le système n'évolue plus. Nous sommes ici dans des conditions expérimentales où l'espèce O^1 ne peut plus se régénérer à partir de O_2 gazeux et ces résultats confirment qu'alors il n'y a pas formation de sulfate.

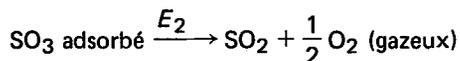
Discussion et conclusion

Ces résultats expérimentaux nous ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant joué par les espèces oxygénées " O^1 " au cours de la réaction du dioxyde de soufre avec l'oxyde de nickel. En ce qui concerne la nature de ces espèces certains résultats publiés [21] permettent de penser qu'il s'agit d'ions sous la forme O^- . En présence de ces ions, le dégagement thermique associé aux interactions SO_2/NiO ainsi que le spectre de thermodésorption des produits formés en surface ne peuvent plus s'interpréter comme une simple adsorption de SO_2 et nous avons émis l'hypothèse d'une sulfatation de l'oxyde. En fait, pour les expériences où l'oxygène est préadsorbé sur l'échantillon, cette hypothèse ne repose que sur le rapprochement que nous avons pu faire entre le spectre de décomposition de $NiSO_4$ pur et le spectre de thermodésorption relatif à notre échantillon. Ces conclusions appellent quelques remarques;

en effet, la décomposition de NiSO_4 peut être représentée par deux modèles réactionnels différents:



la décomposition de SO_3 en $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ayant lieu ensuite dans la phase gazeuse et sur le filament du spectromètre de masse,



Dans le premier cas, le pic de désorption situé à 710° est bien représentatif d'une décomposition de NiSO_4 . Par contre, avec le deuxième mécanisme et à condition que l'énergie d'activation de la première étape E_1 soit inférieure à celle de la seconde E_2 , ce pic peut aussi être représentatif de la décomposition de SO_3 adsorbé. Il s'ensuit que la nature exacte des produits formés par action de SO_2 sur NiO en présence des espèces oxygénées O^1 n'apparaît pas évidente à déterminer. Toutefois, étant donné l'ordre de grandeur de la quantité formée (10% de la monocouche) il nous paraît difficile de vouloir distinguer entre les deux possibilités: $\text{NiO}-\text{SO}_3$ adsorbé et NiSO_4 , et quelle que soit l'hypothèse retenue, on peut affirmer qu'il y a eu oxydation du soufre S^{IV} en soufre S^{V} .

On retiendra également que ces composés étant susceptibles de pouvoir s'accumuler à l'occasion de cycles en température, ils peuvent dans certains cas être à l'origine d'une évolution des propriétés de surface du matériau et des catalyseurs en particulier.

Ce travail nous a également permis de déterminer les conditions thermiques optimales de régénération de l'espèce O^1 à partir de l'oxygène gazeux. Dans ces conditions, le produit de la réaction est formé en grande quantité grâce à la régénération de l'espèce active O^1 et l'analyse par diffraction des rayons X permet alors de mettre en évidence la phase NiSO_4 .

Bibliographie

- 1 A. Bielański et J. Haber, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19 (1) (1979) 1.
- 2 H. B. Charman, R. M. Dell et S. S. Teale, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 453.
- 3 E. R. S. Winter, *J. Catalysis*, 6 (1966) 35.
- 4 J. Nowotny, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.*, 21 (5) (1973) 413.
- 5 L. Gonzalez-Cruz, J. P. Joly et J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 75 (3) (1978) 324.
- 6 J. M. Blaisdell et A. B. Kunz, *Solid State Commun.*, 40 (1981) 745.
- 7 V. Indovina et D. Cordischi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 78 (1982) 1705.
- 8 P. C. Gravelle et S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 61 (1) (1964) 527.
- 9 S. Bourasseau, J. R. Martin, F. Juillet et S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 71 (7-8) (1974) 1025.
- 10 J. P. Joly, *J. Chim. Phys.*, 72 (9) (1975) 1019.
- 11 H. Courbon, M. Formenti et P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, 81 (6) (1977) 550.
- 12 Y. Takita, M. Iwamoto et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 84 (13) (1980) 1710.
- 13 A. R. Gonzalez-Elipe et M. Che, *J. Chim. Phys.*, 79 (4) (1982) 355.
- 14 A. Bielański et M. Najbar, *J. Catalysis*, 25 (1972) 398.
- 15 J. Deren et A. Kowalska, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.*, 21 (2) (1973) 131.
- 16 M. W. Roberts et R. St. C. Smart, *Surface Sci.*, 108 (1981) 271.
- 17 M. Iwamoto, Y. Yoda, N. Yamazoe et T. Seiyama, *J. Phys. Chem.*, 82 (24) (1978) 2564.
- 18 J. Pavliček, *Appl. Surf. Sci.*, 8 (4) (1981) 412.
- 19 R. J. Cvetanović et Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, 17 (1967) 103.
- 20 R. Lalauze, J. C. Le Thiesse, C. Pijolat et M. Soustelle, *J. Phys. Chem.*, 87 (18) (1983) 3405.
- 21 M. Iwamoto, Y. Yoda, M. Egashira et T. Seiyama, *J. Phys. Chem.*, 80 (18) (1976) 1989.

Zusammenfassung – Die Wechselwirkung zwischen gasförmigen Schwefeldioxid und Nickeloxid bei 250° wurde mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und mikrokalorimetrischer Techniken untersucht. Abhängig von der thermischen Behandlung der Proben wurden verschiedene, die Sauerstoffspezies O¹, O², O³ und O⁴ mit unterschiedlichen Energien enthaltenden NiO-Proben hergestellt. Die kalorimetrischen Daten weisen darauf hin, dass die schwach gebundene Species O¹ gegenüber Schwefeldioxid die reaktivste von diesen Sauerstoffformen ist. In diesem Falle zeigt die TPD-Kurve (*m/e* = 48 und *m/e* = 32) einen neuen Peak bei 710°; das kann mit der Desorption einer schwefelhaltigen Verbindung, wahrscheinlich NiSO₄, erklärt werden, die durch Oxydation von Schwefel entsprechend der Reaktion S^{IV} → S^{VI} gebildet wird. Die Regeneration der Species O¹ wurde in Abhängigkeit von der Temperatur der Sauerstoffadsorption untersucht; die günstigste Temperatur für die Überführung von Nickeloxid in das Sulfat scheint etwa 400° zu sein.

Резюме – Методом температурно-программированной десорбции и микрокалориметрии исследовано при температуре 250° взаимодействие между газообразной двуокисью серы и окисью никеля. В зависимости от термической обработки окисла, полученных различные образцы NiO, содержащие хемисорбционные частицы кислорода O¹, O², O³ и O⁴ с различными энергиями. Калориметрические данные показали, что из всех форм кислорода, слабосвязанные частицы O¹ являются наиболее реакционно-способными по отношению к двуокиси серы. Для этой формы кислорода, кривые температурно-программированной десорбции (*m/e* = 48 и 32) показали новый пик при 710°, что может быть связано с десорбцией серосодержащего соединения, возможно NiSO₄, образующегося вследствие реакции окисления четырехвалентной серы до шестивалентной. Регенерация O¹ была изучена в зависимости от температуры адсорбции кислорода. Установлено, что наиболее благоприятной температурой сульфирования никеля является температура 400°.