

ÉLIMINATION SIMULTANÉE DES COV ET DES NOX SUR DES OXYDES DE MG, CU, AL ET FE, DÉRIVÉS DE COMPOSÉS HYDROTALCITES

R. Mrad^{1,2,3}, R. Cousin^{1,3}, N.A. Saliba² et S. Siffert^{1,3}

¹Université du Littoral Côte d'Opale, unité de chimie environnementale et interactions sur le vivant (UCEIV), Dunkerque, France

²Chemistry department, American University of Beirut, P.O. Box 11-0236, Riad El-Solh 1107 2020, Beirut, Lebanon

³Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France
raya_mrad@hotmail.com

RÉSUMÉ

Une série d'oxydes mixtes Mg(Cu)-AlFe dérivée de composés hydrotalcites a été préparée. Ces solides ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques puis leur performance catalytique a été testée vis-à-vis de l'oxydation catalytique du propène et de l'élimination simultanée du propène et des NOx. L'étude par diffraction de rayons X (DRX) des échantillons calcinés a permis l'identification de plusieurs phases oxydes et spinelles tels que MgO, CuO, γ -Fe₂O₃ ou/et Fe₃O₄, MgFe₂O₄ et CuFe₂O₄. D'autre part, la réductibilité des échantillons a été étudiée par réduction en température programmée (RTP) et a montré que les oxydes de cuivre et de fer sont plus facilement réductibles. Les performances catalytiques des catalyseurs pour l'oxydation du propène ont montré une meilleure activité pour le solide Cu₂Mg₂Fe₂ 500 due à une meilleure dispersion des espèces de cuivre dans cet échantillon. D'autre part les échantillons contenant de faibles teneurs en cuivre et en fer ont présenté une meilleure activité vis-à-vis de l'élimination simultanée du propène et du NO.

Mots-clés: catalyse hétérogène, hydrotalcites, NOx, COV

ABSTRACT

A series of Mg(Cu)-AlFe mixed oxides derived from Hydrotalcites-Like compounds has been prepared. These solids were characterized by various physico-chemical methods and their catalytic performances were tested towards the catalytic oxidation of propene and the simultaneous elimination of propene and NOx. X-Ray Diffraction of the calcined samples, revealed the existence of oxide and spinel phases such as MgO, CuO, γ -Fe₂O₃ and/or Fe₃O₄, MgFe₂O₄ or CuFe₂O₄. Moreover, the temperature programmed reduction showed that copper and iron oxide species are easily reducible. The catalytic performances of the catalysts towards propene oxidation showed a better activity for Cu₂Mg₂Fe₂ 500 due to a better dispersion of copper species in this solid. On the other hand, samples with low copper and iron contents presented a better activity towards the simultaneous elimination of propene and NO.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrotalcites-like compounds, NOx, VOC

INTRODUCTION

Les véhicules diesel sont actuellement très populaires, à cause de leur meilleure efficacité du carburant, en plus d'une plus faible émission de CO₂ dans l'atmosphère, en comparaison avec les moteurs stœchiométriques conventionnels. La catalyse trois voies, qui convertit simultanément les NOx, le CO et les hydrocarbures, en N₂, CO₂ et H₂O, est incapable de réduire les NOx provenant du pot d'échappement des moteurs diesel à cause de la présence d'un excès d'oxygène. Par conséquent, au niveau mondial, beaucoup d'efforts sont entrepris à la fois par les laboratoires académiques et industriels, dans le but de développer des catalyseurs actifs pour la réduction des NOx dans des conditions pauvres (More *et al.*, 2014; Khosravi *et al.*, 2014). Dans ces conditions, plusieurs processus catalytiques sont principalement envisagés, tels que l'utilisation des hydrocarbures ou de l'ammoniac comme agents réducteurs pour l'élimination des NOx. Cependant, l'utilisation des hydrocarbures est plus avantageuse puisque dans ce cas il n'y aura pas formation de sel ni émission d'ammoniac (Kim *et al.*, 2012). En outre, il apparaît au travers des recherches (Lu & Wey, 2007; Aissat *et al.*, 2011; Karthik *et al.*, 2009; Bertinchamps *et al.*, 2007) que les COV et les NOx présents dans un même effluent gazeux peuvent être traités de manière simultanée par un seul dispositif catalytique. En effet, les oxydes d'azote NOx, qui présentent un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'oxygène, peuvent participer à l'oxydation de composés hydrocarbonés, tels que les COV. L'utilisation des propriétés oxydantes des NOx pour l'élimination simultanée des COV et des NOx est donc une voie intéressante à prendre en compte. Les composés se retrouvent alors transformés suivant l'équation simplifiée : COV + NOx (+ O₂) → CO₂ + N₂ + H₂O. La réaction se produit à une température comprise entre 300 et 400°C, qui dépend essentiellement de la nature des COV présents dans l'effluent et des conditions de mise en œuvre du procédé. Ce traitement catalytique présente un avantage reconnu sur le plan énergétique car il peut être rappelé que la destruction thermique de COV, comme la réduction non catalytique des NOx se déroulent dans des gammes de température nettement plus élevées (T > 850°C).

Les hydrotalcites (HT) appelés aussi argiles anioniques, sont des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de formule générale : [M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻)_{x/n}·mH₂O, où M(II) représente un cation bivalent, M(III) un cation trivalent, x est la charge positive totale et m le degré d'hydratation (Vaccari, 1998). La calcination des hydrotalcites conduit à des oxydes métalliques ou des spinelles, qui seront d'excellents catalyseurs ou supports catalytiques grâce à leurs: large surface spécifique, propriétés basiques, bonne dispersion des particules de métal et stabilité contre le frittage. Les hydrotalcites, largement utilisées en catalyse hétérogène, trouvent leur application parmi d'autres dans la réduction des NOx (Yuan *et al.*, 2014; Jabłońska *et al.*, 2013; Yuan, 2013; Montanari *et al.*, 1997).

Dans ce travail, des catalyseurs à base de Cu, Mg, Al et Fe sont préparés par voie hydrotalcite, calcinés à 500°C, caractérisés, puis testés dans la réaction d'oxydation du propène et dans les réactions d'oxydation du propène et de réduction des NOx simultanément.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Synthèse des catalyseurs

Les hydrotalcites ont été synthétisées de sorte que le rapport molaire soit égal à 2, en précipitant à 60°C et à pH = 8 les quantités appropriées de nitrate d'aluminium (III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de magnésium (II) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 1 M et d'hydroxyde de sodium 2 M NaOH. Après précipitation, une agitation durant 1 h des solutions à 60 °C a été effectuée. Le mélange a été ensuite placé 18 h dans l'étuve à 60°C, puis filtré, lavé et séché à l'étuve. Les solides obtenus ont été calcinés sous flux d'air ($2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} - 1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} - 4\text{h}$ à 500°C) et nommés $\text{Cu}_x\text{Mg}_{4-x}\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_y500$ ($0 < x < 4$ et $0 < y < 2$).

Techniques de caractérisation

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre BRÜKER D8 Advance équipé d'une anticathode en cuivre émettant la radiation $K\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LynxEye. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en 2θ allant de 20 à 80° avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ pour une durée d'intégration de 4 s. Les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes avec ceux de composés de référence dans la base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) établie par l'« International Center for Diffraction Data » (ICDD). Cette comparaison est faite grâce au logiciel EVA.

Les analyses de Réduction en Température Programmée ont été réalisées sur un appareil AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. La prise d'essai utilisée pour chaque analyse est d'environ 10 mg. Avant chaque expérience de RTP, les échantillons sont activés sous flux d'argon à 150°C pendant 1 heure. Ils sont ensuite chauffés de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous flux d'hydrogène (5% argon en volume - $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) avec une vitesse de montée de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tests catalytiques

Durant chaque test catalytique, le mélange (6000 ppm propène + air dans le cas du test propène ou 6000 ppm propène + 1000 ppm NO + air pour le test NO-propène) traverse 100 mg de catalyseur placé dans un réacteur à lit fixe à pression atmosphérique. Le débit total étant de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les produits de la réaction (NO, CO et CO_2) sont analysés à l'aide d'un analyseur Xentra 4900C (Servomex). La quantité de NO_2 formée est calculée indirectement à l'aide d'un convertisseur BÜNOx (BÜHLER Technologies) qui convertit NO_2 en NO. Par suite la conversion des NOx est calculée. L'oxydation du propène a été suivie par la microGC CP-4900.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des solides calcinés

Les diffractogrammes des solides $\text{Cu}_x\text{Mg}_{4-x}\text{Al}_2\text{Fe}_y$ 500 sont représentés dans la Figure 1.

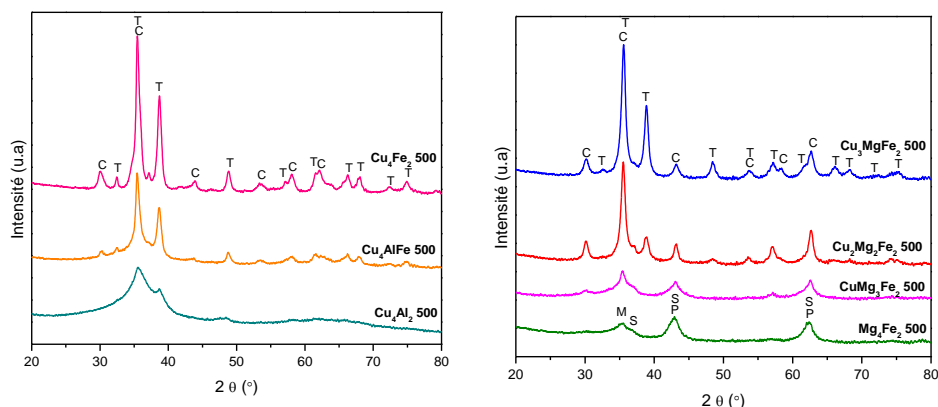


Figure 1. Diffractogrammes de rayons X des hydrotalcites calcinées à 500 °C. P= MgO (périclase), T= CuO (ténorite), M= Fe₃O₄ (magnétite) et/ou γ-Fe₂O₃ (maghémite), S= MgFe₂O₄ (oxyde de Mg et de fer), C= CuFe₂O₄ (spinelle cuivre et fer).

Après calcination à 500°C, la structure hydrotalcite a été transformée en oxydes métalliques mixtes de type : MgO (fichier JCPDS 75-1525), CuO (fichier JCPDS 80-0076), γ-Fe₂O₃ (fichier JCPDS 04-0755) et/ou Fe₃O₄ (fichier JCPDS 65-3107), MgFe₂O₄ (fichier JCPDS 36-0398) et CuFe₂O₄ (fichier JCPDS 77-0010). Les oxydes γ-Fe₂O₃ et Fe₃O₄ ont des raies de diffraction similaires en valeurs de 2 θ et en intensité, il est donc difficile d'identifier avec certitude la nature de ces oxydes. Évidemment, dans le cas de Cu₄Al₂ 500, il s'agit uniquement de CuO. On constate également que la substitution de l'aluminium par le fer et du magnésium par le cuivre entraîne une augmentation de l'intensité des raies de diffraction correspondant aux oxydes identifiés et de la cristallinité des échantillons avec la quantité de cuivre dans l'échantillon. Jabłońska *et al.* (2013) ont obtenu des diffractogrammes de rayons X similaires aux nôtres après calcination d'hydrotalcites Cu-Mg-Fe à 600°C.

Une étude RTP a été effectuée dans le but d'étudier le comportement rédox des systèmes catalytique. Les profils RTP des solides à base de cuivre, de magnésium, d'aluminium et de fer calcinés à 500°C sont présentés sur la Figure 2.

Les pics de réduction inférieurs à 350°C correspondent aux espèces d'oxydes de cuivre, alors que ceux supérieurs à 350°C correspondent aux espèces d'oxyde de fer (Jabłońska *et al.*, 2013). La réduction des espèces de cuivre présentes sous forme de CuO ou de CuFe₂O₄ a lieu à des températures inférieures à 280°C. Les pics à 123, 126, 136 et 146°C correspondent à la réduction des espèces d'oxyde de cuivre hautement dispersés (ions de

cuivre isolés ou formant de petits agglomérats), alors que les pics à 159 et 164°C seront associés à la réduction des espèces d'oxydes de cuivre agglomérés.

La DRX a montré que le fer peut être présent sous les formes CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 . Dans le cas de $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, la réduction du cuivre devrait avoir lieu à basse température et conduire à la formation du cuivre métallique et de Fe_2O_3 . Fe_2O_3 est réduit en Fe_3O_4 à des températures entre 390 et 450°C. Pour les pics à 529 et 544°C, il s'agit de la réduction de Fe_3O_4 en 3FeO (Jabłońska *et al.*, 2013).

Il est à mentionner que les espèces oxyde de magnésium et oxyde d'aluminium ne montrent pas de pic de réduction en RTP dans nos conditions expérimentales.

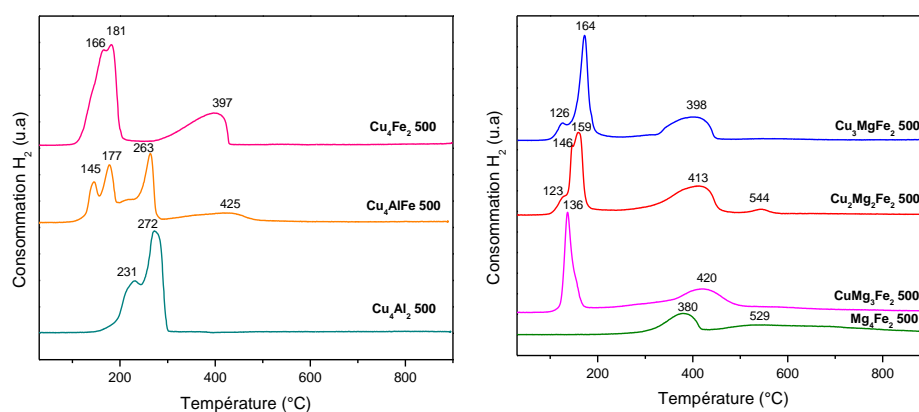


Figure 2. Profils RTP des solides (Cu)MgAl(Fe) calcinés à 500°C.

Tests d'oxydation du propène

Les échantillons calcinés à 500°C ont été testés dans la réaction d'oxydation du propène.

La Figure 3 montre les courbes de conversion du propène en fonction de la température pour les différents catalyseurs.

Il apparaît clairement que les catalyseurs contenant à la fois l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre sont beaucoup plus actifs que ceux contenant l'un des deux oxydes, la conversion étant achevée à température plus basse dans le premier cas. Ceci pourrait être expliqué par l'existence d'une synergie entre les espèces d'oxyde de fer et de cuivre, ou par leur plus facile réductibilité par rapport aux oxydes de magnésium et d'aluminium, qui favorise l'oxydation de propène, comme a révélé la RTP.

D'autre part, la comparaison des courbes de conversion montre que lorsque les ions Al^{3+} sont davantage substitués par les ions Fe^{3+} l'activité catalytique est meilleure. Cette tendance n'est pas observée lorsque les ions Mg^{2+} sont substitués par les ions Cu^{2+} , dans ce cas l'ordre croissant suivant de la conversion du propène donc de l'activité catalytique est obtenu : $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\ 500 < \text{Cu}_3\text{MgFe}_2\ 500 < \text{CuMg}_3\text{Fe}_2\ 500 < \text{Cu}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2\ 500$.

En effet, quand la teneur en cuivre augmente, l'oxyde de cuivre commence à s'agglomérer, réduisant le nombre ou bloquant les sites facilement réductibles, d'où la plus faible réactivité du support $\text{Cu}_3\text{MgFe}_2\ 500$. La meilleure réactivité de $\text{Cu}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2\ 500$ est due à une meilleure dispersion des espèces de cuivre. De plus ce support a montré une plus facile réductibilité en RTP, mettant en route un cycle rédox favorable à l'oxydation du propène.

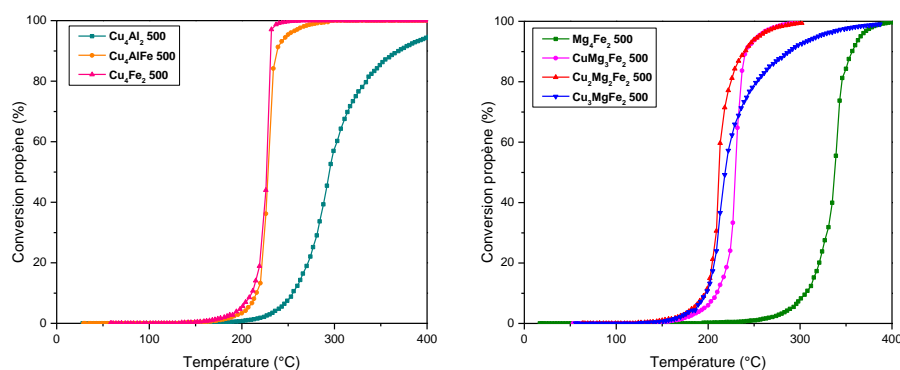


Figure 3. Conversion de 6000 ppm propène (%) en fonction de la température (°C).

Notons qu'en fin de réaction, tous les solides sont entièrement sélectifs en CO_2 et H_2O quelle que soit la température de réaction.

Tests d'oxydation du propène et de réduction des NOx simultanément

Une série d'oxydes mixtes $\text{Cu}_x\text{Mg}_{4-x}\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_y\ 500$ avec différents rapports molaires a été testée dans la réduction sélective du NO par C_3H_6 . La Figure 4 montre les températures du « light-off », températures correspondant à un taux de conversion de propène de 50%, en présence et en absence de NOx, et le pourcentage maximal de conversion des NOx.

Les résultats montrent qu'une meilleure conversion des NOx est obtenue pour les supports contenant de très faibles teneurs de cuivre, ou même ne contenant pas de cuivre et une faible teneur en fer. Effectivement, $\text{CuMg}_3\text{Fe}_2\ 500$ et $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\ 500$ ont donné la meilleure conversion de NOx, qui est de 22,7 %. Une étude effectuée par Yuan *et al.* (2014) sur la réduction catalytique du NO par le propène a montré que les ions Cu^{2+} dispersés à la surface du catalyseur sont les sites actifs alors que les espèces cuivriques du volume pourraient être des sites d'adsorption des nitrates.

Cependant, l'apport des NOx dans le mélange réactionnel n'améliore pas l'activité vis-à-vis de l'oxydation du propène. Ceci est expliqué par l'occupation des sites actifs du catalyseur par les NOx ce qui rend l'oxydation du propène plus difficile.

Le meilleur catalyseur pour l'oxydation du propène et la réduction des NOx simultanément est $\text{Cu}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2$ 500.

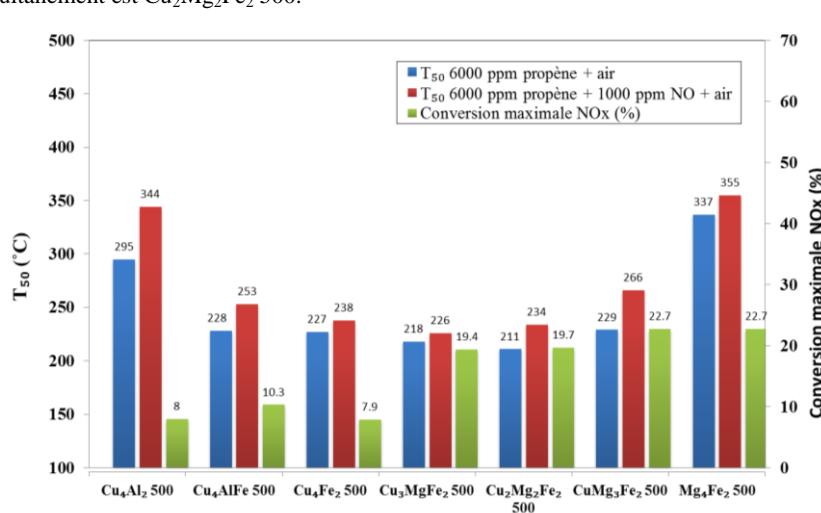


Figure 4: T_{50} (°C) de propène converti et conversion des NOx (%) des différents catalyseurs.

CONCLUSION

Différents oxydes $\text{Cu}_x\text{Mg}_{4-x}\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_9$ avec $0 < x < 4$ et $0 < y < 2$ ont été préparés par voie hydrocalcite puis calcinés à 500°C. La diffraction des rayons X (DRX) a mis en évidence la destruction de la structure hydrocalcite après les calcinations effectuées et la formation d'oxydes simples ou mixtes.

Une meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation du propène et de l'élimination simultanée du propène et des NOx est obtenue pour les solides où le magnésium est remplacé par le cuivre et l'aluminium par le fer. Ceci est dû à une plus facile réductibilité des solides en présence d'oxydes de cuivre et de fer. Cependant une meilleure activité est obtenue pour les catalyseurs contenant des ions Cu^{2+} bien dispersés. Pour de fortes teneurs en cuivre, ces espèces ont tendance à s'agglomérer d'où la plus faible réactivité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation du propène et de la réduction des NOx dans ce cas.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Conseil National de la Recherche Scientifique-Liban (CNRS-Liban) et l'Université du Littoral Côte d'Opale pour la bourse de thèse de Raya Mrad.

RÉFÉRENCES

- Aissat, A., Courcot, D., Cousin, R., Siffert, S. 2011. VOCs removal in the presence of NO_x on Cs-Cu/ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 176: 120-125.
- Bertinchamps, F., Treinen, M., Eloy, P., Dos Santos, A.-M., Mestdagh, M.M., Gaigneaux, E.M. 2007. Understanding the activation mechanism induced by NO_x on the performances of VO_x/TiO₂ based catalysts in the total oxidation of chlorinated VOCs. *Applied Catalysis, B*, 70: 360-369.
- Jabłońska, M., Palomares, A.E., Chmielarz, L. 2013. NO_x storage/reduction catalysts based on Mg/Zn/Al/Fe hydrotalcite-like materials. *Chemical Engineering Journal*, 231: 273-280.
- Jablonska, M., Chmielarz, L., Węgrzyn, A., Guzik, K., Piwowarska, Z., Witkowski, S., Walton, R.I., Dunne, P.W., Kovanda, F. 2013. Thermal transformations of Cu-Mg (Zn)-Al(Fe) hydrotalcite-like materials into metal oxide systems and their catalytic activity in selective oxidation of ammonia to dinitrogen. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 14(2): 731-747.
- Karthik, M., Lin, L.-Y., Bai, H. 2009. Bifunctional mesoporous Cu-Al-MCM-41 materials for the simultaneous catalytic abatement of NO_x and VOCs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117: 153-160.
- Khosravi, M., Sola, C., Abedi, A., Hayes, R.E., Epling, W.S., Votsmeier, M. 2014. Oxidation and selective catalytic reduction of NO by propene over Pt and Pt:Pd diesel oxidation catalysts. *Applied Catalysis, B*, 147: 264-274.
- Kim, S.S., Choi, S.H., Lee, S.M., Hong, S.C. 2012. Enhanced catalytic activity of Pt/Al₂O₃ on the CH₄ SCR. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 272-276.
- Lu, C.-Y., Wey, M.-Y. 2007. Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 88: 557-567.
- Montanari B., Vaccari, A., Gazzanob, M., Käßner, P., Pappc, H., Paselc, J., Dziembajd, R., More, P.M., Jagtap, N., Kulal, A.B., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B. 2014. Magnesia doped Ag/Al₂O₃ Sulfur tolerant catalyst for low temperature HC-SCR of NO_x. *Applied Catalysis, B*, 144: 408-415.
- Vaccari, A. 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 41: 53-71.
- Yuan, D., Li, X., Zhao, Q., Zhao, J., Liu, S., Tadé, M. 2013. Effect of surface Lewis acidity on selective catalytic reduction of NO by C₃H₆ over calcined hydrotalcite. *Applied Catalysis, A*, 451: 176-183.
- Yuan, D., Li, X., Zhao, Q., Zhao, J., Tadé, M., Liu, S. 2014. A novel CuTi-containing catalyst derived from hydrotalcite-like compounds for selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ under lean-burn conditions. *Journal of Catalysis*, 309: 268-279.