

3. Méthodes expérimentales

Des nouvelles approches de synthèse permettant de synthétiser des nanomatériaux de telle manière qu'on peut contrôler la taille, la morphologie et les teneurs de nanoparticules métalliques, ont été développées dans ce travail de recherche.

Objectifs :

- Étudier les effets synergiques entre les nanoparticules de cuivre, d'argent et les nanoparticules d'alumine sur les propriétés catalytiques vis à vis de la réduction des NO_x .
- Évaluer les effets à l'interface entre les nanoparticules d'alumine et les clusters de cuivre et d'argent présynthétisées sur les propriétés catalytiques.

Originalité :

- Surface spécifique très élevée, proche de la surface théorique.
- Possibilité de travailler avec une teneur de nanoparticules métalliques plus élevée.
- Possibilité de travailler dans une plage de concentration d'oxygène comprise entre 1 et 15%.

3.1. Préparation des catalyseurs

3.1.1. Synthèse en une étape

Pour la synthèse des catalyseurs nanocomposites, typiquement des Al_2O_3 métalliques, tels que $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$, $\text{Cu-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$, 0.02g (0.01mmol) de nitrate d'argent et/ou 0.131 g (0.65 mmol) d'acétate de cuivre ont été ajoutés à 50 ml de toluène contenant 1.4g (5.2mmol) d'oleylamine. Après une dissolution complète, dans le mélange, 0.75 g (3.7 mmol) isopropoxyde d'alumine a été ajouté. Le mélange a été agité rigoureusement pendant 1h de temps à température ambiante, puis mis dans un autoclave en acier inoxydable et maintenu à 180°C pendant 20 heures. L'autoclave est ensuite refroidi à température ambiante. Les produits nanocomposites sont précipités dans un excès d'éthanol et après isolés par centrifugation. Les produits résultants sont des solides séchés à 105°C et calcinés à 500°C pendant 4h sous un flux d'air.

3.1.2. Synthèse en deux étapes

La synthèse des catalyseurs nanocomposites de type métal/oxyde métallique, à savoir Ag/Al₂O₃(II) par l'auto-assemblage d'acide oléique ou oleylamine de nanoparticules d'argent et d'alumine présynthétisées dans le toluène, a été suivie par la méthode décrite pour la synthèse en une étape, et consiste en deux étapes: (i) La synthèse des nanoparticules de la couche OL-Ag et de OL-Al₂O₃ dans le toluène. Les nanoparticules hydrophobiques de métal et d'oxyde métallique présynthétisées ont été séparément dispersées dans le toluène. (ii) La suspension des nanoparticules d'argent et celle des nanoparticules d'alumine avec les proportions désirées ont été mélangées, et des suspensions claires/transparentes ont été obtenues. Ces mélanges ont subi par l'évaporation. La dispersion des nanoparticules d'argent et d'alumine est alors réalisée sur place par séchage et ensuite calcination à 550°C pendant 4h.

3.1.3. Préparation d'un catalyseur de référence

L'échantillon d'Ag/Al₂O₃ conventionnel, désigné par Ag/Al₂O₃(C) a été aussi préparé par imprégnation en utilisant une poudre de Al₂O₃-γ commerciale comme support (produits Alfa, SA : 100 m²/g) avec une quantité désirée d'une solution aqueuse de nitrate d'argent, à température ambiante pendant 6h, évaporé à sec à 100°C durant une nuit, puis calcinée sous un flux d'air à 550°C pendant 4h.

3.2. Caractérisation physique des échantillons

3.2.1. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'accéder à des informations sur la taille des particules de solide mésoporeux ainsi que sur l'organisation des pores et sur la présence éventuelle de cristallites d'oxyde ou de métal. En outre, l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) effectuée sur ces matériaux permet d'apprécier la présence et l'éventuelle dispersion de ces cristallites et leur nature. Ainsi l'obtention d'images des échantillons à essayer peut donner une idée de leur structure et de leur taille de nanoparticules.

3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode permet de déterminer la structure cristalline, c'est une technique très simple et très importante en science des matériaux. Les échantillons analysés possèdent une structure cristalline, la diffraction de ces rayons X à travers les espaces entre les atomes peut-être alors enregistrée et comparée avec les références connues.

Elle permet d'envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur l'échantillon. La technique DRX est très utilisée en science des matériaux à cause de sa simplicité et du fait qu'il s'agit d'une technique non destructive.

Pour connaître les distances entre les plans cristallographiques, la loi de Bragg est utilisée. Sa représentation mathématique est :

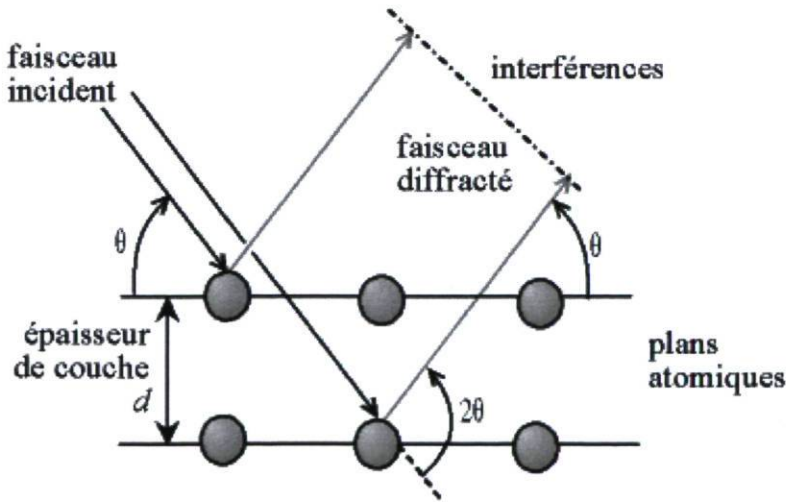
$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(2)$$

Ou :

λ = longueur d'onde du faisceau incident (Å)

d_{hkl} = distance réticulaire entre les plans cristallographiques (Å)

θ = angle de Bragg (rad)



Loi de Bragg : Principe de la diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un refractomètre SIEMENS D5000 possédant une cathode $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les spectres ont été enregistrés pour 2θ compris entre 20 et 80° par pas de 0.1° toutes les 3 secondes.

La taille des domaines cristallins est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Scherrer (Eq. 3) après correction de la largeur de l'instrument :

$$d = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \dots\dots\dots(3)$$

Ou:

d = diamètre moyen des domaines cristallins

λ = longueur d'onde du faisceau incident (CuK α = 1.54184 Å)

β = Largeur à mi-hauteur effective du pic de diffraction (rad)

La valeur de β est obtenue par la formule $\beta^2 = B^2 - b^2$, avec B. largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et b, largeur instrumentale déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur de la réflexion $2\theta = 26.6$ Å obtenue sur du SiO₂ cristallin (quartz).

3.2.3. Détermination de la surface spécifique (BET)

La détermination de la surface spécifique par volumétrie d'azote à 77K est une technique très utilisée. Un poids connu d'échantillon de catalyseur est placé dans une cellule de verre et installé dans l'analyseur, des volumes d'azote précis sont appliqués sur le catalyseur. Les échantillons ont été analysés en utilisant un appareil Quantachrome NOVA 2000. L'échantillon avant de subir le traitement thermique à 200°C sous vide pendant 4 heures a été pesé. Les valeurs de P/Po sont utilisées pour calculer la surface spécifique, les valeurs de $0.05 < P/Po < 0.3$ sont utilisées. Cette région de l'isotherme, connue comme la région linéaire, est alors analysée en utilisant l'équation de BET (Brunauer- Emmet- Teller) :

$$\frac{P/Po}{V(1- P/Po)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{Po} \dots\dots\dots (4)$$

Ou :

V = volume adsorbé

V_m = capacité de la monocouche

P = pression de l'adsorbat

P_0 = pression d'équilibre liquide-vapeur à la température de l'isotherme

C = constante BET, liée à l'énergie d'adsorption de la monocouche

Les valeurs de V_m et C , déterminées à partir de l'équation précédente, ainsi que la valeur de la surface utile d'une molécule d'azote (rapportée comme 16.2\AA^2) permettent de calculer la surface spécifique de l'échantillon.

Les échantillons ont été analysés en utilisant un appareil Quantachrome NOVA 2000. Environ 200 mg d'échantillon ont été utilisés dans chaque analyse. Avant l'expérience, chaque échantillon subit un traitement thermique à 200°C sous vide pendant 4 heures. Pour ces échantillons en particulier, les valeurs de P/P_0 utilisées pour calculer la surface spécifique étaient inférieures à 0,3.

3.3. Caractérisations Redox des échantillons

3.3.1. Réduction à température programmée par H_2 (TPR- H_2)

Cette expérience permet de déterminer la réductibilité du matériau analysé. Un échantillon est chauffé à une vitesse contrôlée dans un réacteur alimenté avec un débit constant d'hydrogène dilué dans un gaz porteur, la consommation d'hydrogène est suivie et enregistrée.

Les expériences TPR- H_2 ont été réalisées à l'aide du système d'essais catalytiques RXM-100. Pour ce travail, une masse de 0.05g est pesée et introduite dans un réacteur en quartz. L'échantillon est alors calciné à 500°C pendant 1h sous un écoulement de gaz constitué de 10% d'oxygène dans l'hélium, réglé à un débit volumétrique total de 20ml/min. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante sous le même mélange et purgé sous hélium pur au même débit (20 mL/min) pendant 1h. Un piège à eau est installé à la sortie du réacteur. Finalement, un débit de 10ml/min d'un mélange de 5% H_2 dans argon est passé à travers le réacteur et le détecteur TCD installé sur le montage. La température du four est ensuite montée d'environ 25°C à 800°C avec une rampe d'échauffement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La quantité d'hydrogène consommée est mesurée à l'aide du détecteur TCD et enregistrée à l'aide d'un ordinateur.

3.4. Réaction Catalytique

3.4.1 Montage catalytique

Le système catalytique pour la réduction des NO_x est divisé en trois parties : une partie pour l'alimentation des gaz composée de plusieurs débitmètres massiques, une partie de réaction comprenant un réacteur tubulaire en quartz puis un four et la dernière partie qu'est celle d'analyse qui est principalement équipé d'un GC, d'une cellule infrarouge pour l'analyse des gaz et d'un analyseur de NO_x .

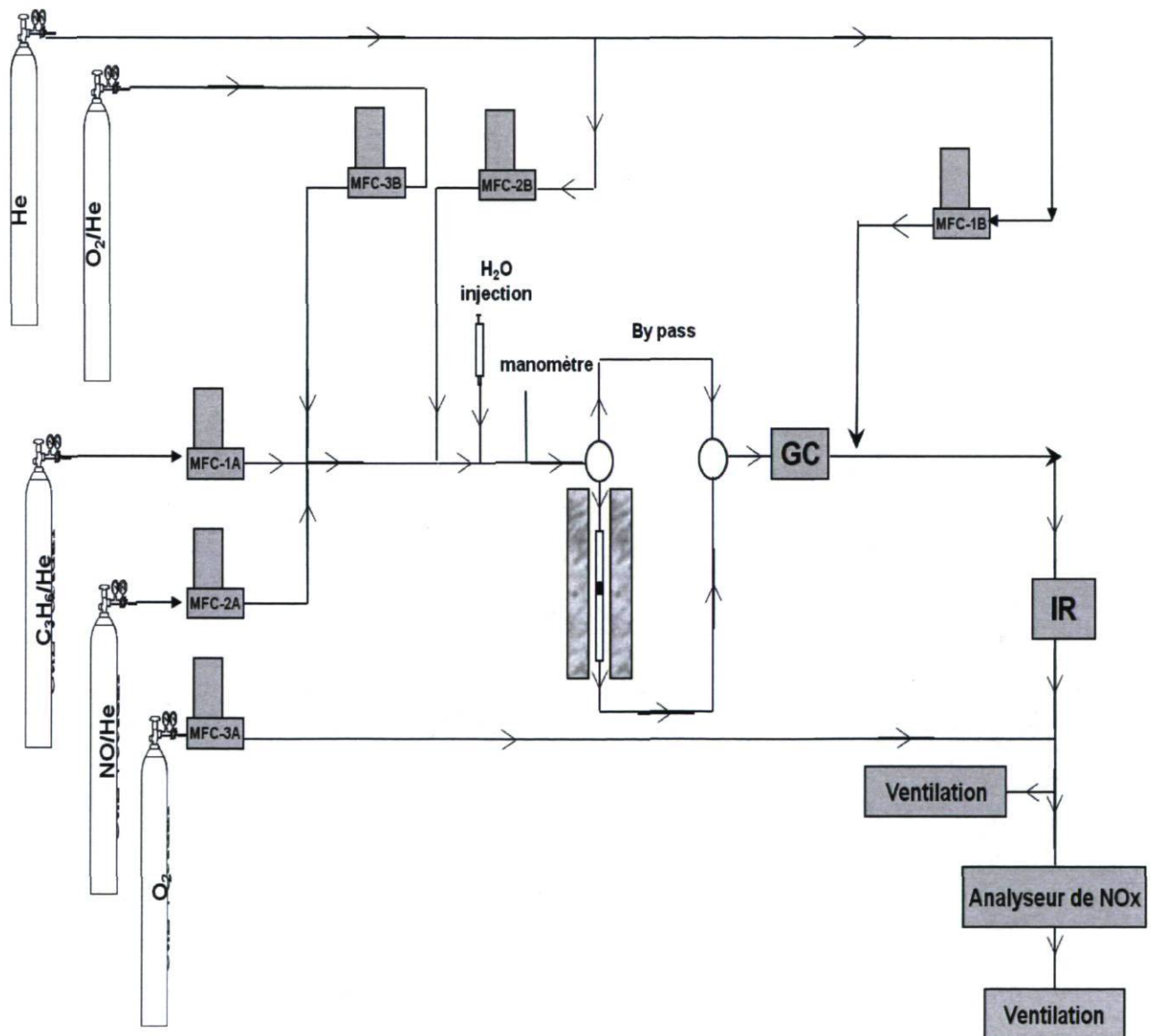


Figure. A. Système catalytique pour la réduction sélective du NO par le propylène C_3H_6 .

1. Alimentation de gaz: La partie d'alimentation est constituée d'une série de débitmètres MFC-1A et 2A, Omega FSK-9095, MFC-1B, 2B et 3B, MKS 1259C calibrés et ajustés pour obtenir les mélanges désirés de gaz, ainsi que de toutes les connexions nécessaires. Le débit d'alimentation du réacteur était de 60ml/min ce qui correspond à une vitesse spatiale horaire (GHSV) d'environ 19000 h⁻¹. Selon les conditions réactionnelles on a réglé chaque débitmètre à un débit de gaz donné. La vitesse spatiale dépend également du volume du lit catalytique.

2. Réaction: Cette section inclut le réacteur tubulaire, et le système de contrôle de température. Le premier est fait de quartz, avec un diamètre de 7 mm et avec une restriction à son milieu pour tenir le bouchon de laine de silice nécessaire à supporter le catalyseur à essayer. Le système de contrôle de température inclut un four tubulaire qui couvre toute la longueur du réacteur. À l'intérieur du réacteur il y a un thermocouple de type K (TC), connecté à un régulateur de température (Omega CN3240).

3. Analyse: C'est dans cette section que se fait l'analyse des gaz qui sortent du réacteur. L'analyse se fait avec trois appareils différents. Les analyses d'azote(N₂) et d'oxygène (O₂) sont effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 équipé d'un détecteur à conductivité thermique GC (TCD). Le chromatographe est muni de deux colonnes de séparation (Molecular Sieve 13X et Silicone OV-101). Les chromatogrammes sont enregistrés à l'aide d'un intégrateur HP 3393A.

La détection de C₃H₆, CO₂, CO, NO, NO₂, N₂O et H₂O se fait sur l'analyseur infrarouge FTLA 2000. Les concentrations de chaque gaz sont rapportées en ppm et enregistrées directement sur un ordinateur.

Finalement, un analyseur par chimiluminescence de NO_x/NO/NO₂ (Advanced Pollution Instrumentation 200AH) est aussi installé. Ce système fait réagir le NO avec une quantité d'ozone en excès. Le monoxyde d'azote réagit en formant de l'oxygène et du NO₂. La réaction libère de l'énergie sous forme de lumière visible (Chimiluminescence). L'intensité de la lumière produite, mesurée grâce à un photodétecteur, est proportionnelle à la quantité de NO. Pour la détermination de NO₂ celui-ci est d'abord converti en NO, le signal NO_x est alors l'addition du signal de NO et de NO₂ converti. Un ordinateur à l'intérieur du système garde cette information et calcule la concentration de NO₂ en faisant la soustraction entre le signal de NO_x et celui du NO.

Tous les signaux sont rapportés en ppm et enregistrés manuellement sur une feuille de calcul Excel afin de contrôler l'acte catalytique vis à vis de la réduction sélective des NO_x .

3.4.2. Réaction en présence d'oxygène

Une série d'expériences en présence d'oxygène a été faite à une température comprise entre 150 à 600°C avec une concentration d'oxygène variable. La même quantité de catalyseur utilisée pour l'expérience en absence d'oxygène a été utilisée pour les expériences en présence d'oxygène. La concentration de NO est 1000 ppm et celle du propylène est 3000 ppm toutes deux, ainsi que le débit global (60 ml/min) ont été maintenues constantes en fonction du temps. Cette expérience a été effectuée seulement sur les deux catalyseurs avec l'activité la plus élevée en absence d'oxygène. Le rendement d'azote, la conversion totale de propylène et le rendement combiné de CO_2 et CO sont rapportés. Ils sont calculés à partir des données obtenues par chromatographie en phase gazeuse (GC) et par l'analyse infrarouge (IR).

3.4.3. Réaction en absence d'oxygène

Une masse de 50mg de chaque catalyseur synthétisé a été essayée avec un mélange gazeux contenant 1000ppm NO, 3000ppm C_3H_6 et 1% O_2 dilués dans l'hélium. Le débit du gaz a été fixé à 60 ml/min, ce qui donne une vitesse spatiale GHSV = 19000/h. L'analyse du gaz est faite à chaque 50°C à partir de 150°C et jusqu'à 600°C. Avant d'ajouter le mélange de gaz au réacteur, une mesure de la concentration du gaz alimenté a été prise à des fins de calcul. Les valeurs de concentration obtenues avant et après réaction ont été enregistrées une fois qu'elles sont apparues stables pendant 20 min sur l'analyseur l'infrarouge. Les données provenant des trois systèmes d'analyse disponibles ont été enregistrées à chaque point d'expérience.

Le rendement de N_2 est d'obtenu à partir des données provenant du chromatographe en phase gazeuse (GC). La conversion de NO, le rendement de N_2O et la conversion de C_3H_6 sont obtenus à partir des données provenant du système d'analyse infrarouge (IR).

