HAL
open science

Développement d'outils et de procédures pour la microcinétique expérimentale : application à la réaction CO/O2 sur des catalyseurs Ir/Al2O3 et bimétalliques Pt-Pd/Al2O3

Julien Couble

To cite this version:

Julien Couble. Développement d'outils et de procédures pour la microcinétique expérimentale : application à la réaction CO/O2 sur des catalyseurs Ir/Al2O3 et bimétalliques Pt-Pd/Al2O3. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10087 . tel-01127518

HAL Id: tel-01127518

https://theses.hal.science/tel-01127518

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 87-2012 Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 21 juin 2012

par

Julien COUBLE

Développement d'outils et de procédures pour la micro-cinétique expérimentale : Application à la réaction CO/O_2 sur des catalyseurs Ir/Al_2O_3 et bimétalliques $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$

Directeur de thèse : **Professeur Daniel Bianchi**

JURY :	Pascal Granger (Professeur USTL, Villeneuve d'Ascq)	Rapporteur
	Frédéric Meunier (Chargé de recherche, LCS, Caen)	Rapporteur
	Akim Kaddouri (Professeur, IRCELYON)	Examinateur
	Claude Mirodatos (Directeur de recherche, IRCELYON)	Membre invité
	Daniel Bianchi (Professeur IRCELYON)	Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. A. Bonmartin**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De Marchi
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Remerciements

Je tenais tout d'abord à remercier Michel Lacroix, directeur de l'IRCELYON, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de son établissement, mais aussi Jean-Marc Lancelin, directeur de l'école doctorale de chimie de Lyon.

Mes remerciements vont aussi vers Pascal Granger et Frédéric Meunier pour avoir accepté d'être rapporteur de ces travaux malgré leurs nombreuses occupations. Je voudrais aussi remercier Akim Kaddouri et Claude Mirodatos d'avoir accepté de faire parti de mon jury de thèse.

Je remercie aussi toutes les personnes des services techniques et administratifs de l'IRCELYON qui auront facilité le déroulement de cette thèse tout au long de ces trois années passées ici. J'aurai une pensée particulière pour celles que je vais souvent embêter Christine Delbecque, mais aussi plus dernièrement Alexia Miolane, qui ont toujours été là pour m'aider, des personnes extrêmement gentilles et souriantes, en plus de leur efficacité et de leur compétence.

J'ai une pensée pour tous les doctorants et post-doctorants, que j'ai pu croiser au sein de l'IRCELYON, pendant les animations scientifiques sur les stands de l'ATEC avec qui j'ai pu partagé le bonheur de faire découvrir cette science aux plus petits comme aux plus grands.

Je voudrais remercier chaleureusement Paul, Frédéric, Badr, Emmanuel, Jérôme et François. Si le plaisir de me rendre au laboratoire n'a fait que s'amplifier c'est grâce à eux. Tout au long de ces quelques années (depuis le stage de master 2), l'ambiance au laboratoire a toujours été fantastique. Plus que de simples collègues, j'ai trouvé de véritables amis, avec qui j'ai pu partager des discussions scientifiques, politiques, footballistiques etc.…. Toutes ces personnes n'ont jamais été avare pour conseiller, aider, discuter. Ils auront rendu chacun à sa façon mon séjour au sein de l'IRCELYON très agréable au quotidien.

Je remercie aussi François, avec qui j'ai partagé la salle de manip cette dernière année et qui a toujours été là pour m'apporter son aide et ses conseils.

Comment ne pas remercier Daniel Bianchi, un professeur admirable qui m'a suivi depuis mes débuts en master 1. Au-delà des excellents cours que j'ai suivis grâce à lui, il m'a donné toute sa confiance aussi bien pour me confier un stage de master 2, une thèse et différents projets. Je ne pourrais jamais assez le remercier d'avoir cru en moi et pour tout ce qu'il a pu faire. Il m'a fait partager son amour pour la science, ses connaissances tout au long de ces années. Il a toujours été là pour moi peu importe l'heure ou le jour. Ces qualités humaines et scientifiques en font un excellent directeur de thèse que je suis réellement fier d'avoir côtoyé.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux vont vers Emilie, celle qui m'a supporté au quotidien. Notre histoire a débuté en même temps que cette thèse. Ton sourire aura été d'une aide précieuse au quotidien. Notre amour a grandi au fur et à mesure, à tel point qu'on a dû le partager à 3. Et oui, ces années de thèse m'auront vu devenir père de mon petit Louka, un petit ange qui est ma plus grande fierté et mon plus grand bonheur.

Un merci particulier à ma mère, on en aura vécu des choses tous les 2, tu m'as élevé avec courage, tu m'as tant apporté. Tu t'es toujours battue pour t'en sortir, tu es une des personnes que j'admire le plus.

Je dédie cette thèse à toute ma (belle) famille, ma sœur, mes ami(e)s, à ma chouchou et à mon fils…

« Il y a plus de choses dans le ciel et sur la Terre que n'en rêve notre philosophie. »

De William Shakespeare

RÉSUMÉ

L'objectif de cette thèse est de développer des outils et des procédures pour l'approche par la micro-cinétique expérimentale, de la réaction CO/O_2 appliquée aux catalyseurs à base d'iridium et de particules bimétalliques Pt-Pd supportées sur alumine. La caractérisation de la première étape clé d'adsorption du réactif CO sur différents métaux (type d'adsorption, chaleurs d'adsorption de chaque espèce) a nécessité le développement d'une méthode initialement adaptée à l'analyse IR en mode transmission dite méthode AEIR (Adsorption Equilibrium InfraRed spectroscopy). Les conditions expérimentales permettant une exploitation quantitative des spectres IR en mode réflexion diffuse ont été déterminées pour l'utilisation de la méthode AEIR. Cette méthode a ensuite été développée en étendant son domaine d'application à des catalyseurs reconnus comme dissociant fortement le CO d'une part en mode réflexion diffuse pour des catalyseurs ne pouvant être étudiés en mode transmission (Fe/Al_2O_3) et d'autre part en mode transmission (Co/Al_2O_3). L'impact des paramètres liés à la préparation du catalyseur (nature du support, dispersion de la phase métallique et formation de particules bimétalliques) sur les chaleurs d'adsorption a ensuite été évalué sur des catalyseurs à base d'iridium et des catalyseurs tels que Pt-Pd, Pt-Cu respectivement. Enfin l'approche micro-cinétique de la réaction CO/O_2 appliquée aux catalyseurs à base d'iridium et de particules bimétalliques Pt-Pd, via une étude par oxydation isotherme des espèces CO adsorbées à basses températures, a montré que les étapes superficielles impliquées étaient similaires à celles sur platine et palladium. Les impacts de divers paramètres expérimentaux sur l'oxydation des espèces CO adsorbées caractérisée par une période d'induction sont qualitativement identiques, seuls les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation apparente de la réaction sont modifiés.

TITRE en anglais

Tools and procedures development for the experimental microkinetic approach: application to the CO/O_2 reaction on Ir/Al_2O_3 and bimetallic catalyst $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$

ABSTRACT

The aim of this thesis is to develop tools and procedures to study by the experimental microkinetic approach, in particular for the CO/O_2 reaction applied to metal supported catalyst containing iridium particles and bimetallic Pt-Pd particles. The characterization of the first elementary step of CO adsorption on different metals (nature of adsorption, heat of adsorption of each species) has required the development of a method initially adapted for the IR analysis in transmission mode: AEIR method (Adsorption Equilibrium InfraRed spectroscopy). The experimental conditions allowing a quantitative exploitation of IR spectra in diffuse reflectance mode has been established allowing the use of the AEIR method. This method has been developed extending the range of application on catalysts that dissociate strongly CO firstly using diffuse reflectance mode for catalyst which can not be study in transmission mode (Fe/Al_2O_3) and then in transmission mode (Co/Al_2O_3). The impact of parameters linked to the preparation of catalyst (nature of the support, dispersion of metallic phase, and formation of bimetallic particles) on the heat of adsorption has been evaluated on Ir catalysts and bimetallic particles like Pt-Pd, Pt-Cu respectively. Then, the microkinetic approach of the CO/O_2 reaction dedicated to Ir and Pt-Pd catalysts, considering the isothermal oxidation of CO adsorbed species at low temperature, has shown that the superficial steps involved were similar to those for Pt and Pd catalysts. The impacts of several experimental parameters on the oxidation of CO adsorbed species characterized by an induction period are qualitatively identical, only the kinetic parameters like the apparent activation energy are modified.

DISCIPLINE

Catalyse et chimie-physique

MOTS-CLES

Experimental microkinetic approach, CO/O_2 reaction, isothermal oxidation, AEIR method, Ir/Al_2O_3, $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$, FTIR, bimetallic catalysts

INTITULÉ ET ADRESSE DE L'UFR OU DU LABORATOIRE

IRCELYON 2, avenue Albert Einstein 69626 VILLEURBANNE Cedex

Sommaire

Introduction

I – Contexte général de l'étude ..... - 3 -
I- A. Approche cinétique formelle ..... - 5 -
I- B. Approche micro-cinétique ..... - 5 -
I- C. Approche micro-cinétique expérimentale ..... - 6 -
I- D. Choix d'une réaction modèle : l'oxydation du CO ..... - 7 -
1. Les normes « Euro»[29-31] ..... - 7 -
2. Méthode de dépollution appliquée aux moteurs à essence : le pot catalytique ..... - 9 -

II – Objectifs de l'étude ..... - 10 -
II- A. Mécanisme de la réaction catalytique de CO/O_2 ..... - 10 -
1. Approche cinétique formelle ..... - 10 -
2. Approche micro-cinétique expérimentale ..... - 13 -
II- B. Développement des outils analytiques ..... - 14 -

Références bibliographiques ..... - 17 -

Chapitre I

I. Catalyseurs étudiés ..... - 21 -
I- A. Méthode de préparation ..... - 21 -
1. Synthèse par imprégnation à sec (IS) ..... - 21 -
I- B. Catalyseurs étudiés ..... - 21 -

II. Systèmes d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... - 22 -
II- A. Système d'analyse par IRTF en mode transmission[5, 6] : ..... - 23 -
1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux ..... - 23 -
2. La cellule infrarouge en mode transmission ..... - 24 -
3. Le spectromètre IR ..... - 26 -
II- B. Système d'analyse par IRTF en mode réflexion diffuse : ..... - 26 -
1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux : ..... - 26 -
2. Cellule infrarouge en mode réflexion diffuse[7] : ..... - 26 -
3. Le spectromètre IR ..... - 28 -

III. Système d'analyse par spectrométrie de masse ..... - 28 -
III- A. Système de sélection, régulation et contrôle des gaz ..... - 28 -
III- B. Le réacteur et le système de régulation de température ..... - 29 -
III- C. Le système d'analyse ..... - 29 -
III- D. Le système d'acquisition et de traitement des données ..... - 31 -

IV. Préparation des mélanges gazeux ..... - 32 -

V. Analyses texturales (BET) ..... - 33 -

VI. Conclusion ..... - 33 -

Références bibliographiques ..... - 34 -

Chapitre II

I. Introduction ..... - 37 -

II. Théorie de l'adsorption ..... - 38 -
II- A. Théorie des collisions ..... - 38 -
1. Vitesse d'adsorption ..... - 38 -
2. Vitesse de désorption ..... - 39 -
3. Equilibre d'adsorption(Modèle de Langmuir) ..... - 39 -
II- B. Théorie du complexe activé ..... - 40 -
1. Fonctions de partition ..... - 40 -
2. Phénomène d'adsorption ..... - 41 -
3. Phénomène de désorption ..... - 41 -
4. Equilibre d'adsorption ..... - 42 -

III. Les modèles d'adsorption ..... - 42 -
III- A.Modèle de Langmuir[2] ..... - 43 -
III- B.Modèle de Temkin[3] ..... - 43 -

IV. Méthodes expérimentales de détermination des chaleurs d'adsorption ..... - 44 -
IV- A.Microcalorimétrie ..... - 45 -
IV- B.Désorption à température programmée ..... - 47 -
IV- C.La méthode AEIR ..... - 48 -
1. Proportionnalité entre l'aire de la bande IR et la quantité adsorbée : ..... - 49 -
2. Linéarité de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement : ..... - 50 -
3. Hypothèses des espèces adsorbées localisées : ..... - 50 -
4. Intérêts de la méthode AEIR ..... - 51 -

V. Conclusion ..... - 51 -

Références bibliographiques ..... - 53 -

Chapitre III

I. Introduction ..... **-57-**

II. Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse : cas de l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques (Annexe A) ..... **-58-**

II- A. Conditions nécessaires pour une exploitation quantitative : ..... -58-

II- B. Cas de l'adsorption de CO sur TiO_2 : ..... -59-

II- C. Cas de l'adsorption de CO sur CuO/Al_2O_3 : ..... -61-

III. Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse : cas des espèces CO adsorbées sur des particules métalliques réduites ..... **-63-**

III- A. Cas de l'adsorption de CO sur Cu°/Al_2O_3 : ..... -64-

III- B. Cas de l'adsorption de CO sur x %Fe/Al_2O_3 (avec x =1 et 5): ..... -66-

1. Cas de l'adsorption de CO sur 1 % Fe/Al_2O_3 : ..... -66-

2. Cas de l'adsorption de CO sur 5 % Fe/Al_2O_3 : ..... -67-

III-C. Conclusion de l'étude de l'adsorption sur x %Fe/Al_2O_3 ..... -70-

IV. Conclusion ..... **-71-**

Références bibliographiques ..... -72-

Chapitre IV

I. Introduction ..... - 75 -

II. Application de la méthode AEIR : l'adsorption de CO sur Co/Al_2O_3 ..... - 76 -
1. Etudes par infrarouge en mode transmission et par SM : ..... - 76 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption du CO adsorbé : ..... - 78 -

III. Chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur des particules d'iridium ... - 80 -
III-A. Impact du support sur la chaleur d'adsorption de CO-$L_{Ir°}$: ..... - 80 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 80 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Ir°}$: ..... - 82 -
III-B. Impact de la taille des particules sur les chaleurs d'adsorption de CO-$L_{Ir°}$ pour des catalyseurs 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3: ..... - 83 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 83 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Ir°}$: ..... - 84 -
III-C. Impact de la dispersion sur les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Ir°}$ pour des catalyseurs x%Ir/Al_2O_3 (x = 1 et 5) : ..... - 85 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 85 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO-$L_{Ir°}$: ..... - 88 -
III-D. Conclusion : ..... - 90 -

IV. Impact de la présence de particules bimétalliques à base de métaux nobles (Pt-Pd) sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 90 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 91 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 93 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 94 -
4. Conclusion : ..... - 95 -

V. Impact de la présence de particules bimétalliques associant un métal noble et un métal non-noble sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 96 -
V-A. Chaleurs d'adsorption de CO sur Pt-Co/Al_2O_3 : ..... - 96 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 96 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Pt°(Co)}$: ..... - 98 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 98 -
V-B. Chaleurs d'adsorption de CO sur Pt-Cu/Al_2O_3 : ..... - 99 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 99 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées ..... - 101 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 102 -
V-C. Chaleurs d'adsorption de CO sur Pd-Cu/Al_2O_3 : ..... - 103 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 104 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 105 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 106 -
V-D. Chaleurs d'adsorption de CO sur le catalyseur Pd-Fe/Al_2O_3 : ..... - 107 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 107 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 109 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 110 -
V-E. Conclusion sur la modification des chaleurs d'adsorption de CO par formation de particules bimétalliques : ..... - 111 -

VI. Conclusion ..... - 112 -

Références bibliographiques ..... - 114 -

Chapitre V

I. Introduction ..... - 119 -

II. Réaction CO/O_2 sur 5% Ir/Al_2O_3 ..... - 121 -
II-A. Etude des étapes d'adsorption / désorption de CO ..... - 121 -
1. Par spectrométrie de masse ..... - 121 -
2. Par analyse infrarouge ..... - 122 -
II-B. Etude de l'étape d'oxydation des espèces CO_{ads} par O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3 ..... - 123 -
1. Etude des cycles d'OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} par spectrométrie de masse ..... - 123 -
- Impact du prétraitement à 713 K : ..... - 127 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 127 -
- Impact de la pression en O_2 : ..... - 128 -
- Impact de la durée sous He (t_D) : ..... - 129 -
- Impact de la température d'oxydation (T_O) : ..... - 130 -

2. Etude des cycles d' OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} par analyse infrarouge ..... - 132 -
- Réaction d'oxydation des espèces CO-L_{Ir^o} : ..... - 132 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 133 -
- Impact de la pression partielle en O_2 : ..... - 134 -
- Impact de la durée de désorption sous hélium (t_D) : ..... - 135 -
- Impact de la température d'oxydation : ..... - 136 -
- Conclusion : ..... - 137 -

II-C. Test de Light-off en excès d'oxygène : ..... - 138 -
1. Etude de la vitesse d'oxydation par spectrométrie de masse ..... - 138 -
2. Evolution de la surface en cours de light off par analyse IR ..... - 140 -
II-D. Conclusion sur la réaction CO/O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3 ..... - 141 -

III. Réaction CO/O_2 sur le bimétallique Pt-Pd/Al_2O_3 ..... - 142 -
III-A. Etude des étapes d'adsorption /désorption de CO ..... - 143 -
1. Etude par spectrométrie de masse des quantités adsorbées ..... - 143 -
2. Etude des étapes d' adsorption/désorption par analyse infrarouge ..... - 144 -
III-B. Etude de l'étape d'oxydation des espèces CO_{ads} par O_2 ..... - 145 -
1. Par spectrométrie de masse ..... - 145 -
- Impact du prétraitement à 713 K : ..... - 145 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 146 -
- Impact de la pression en O_2 : ..... - 148 -
- Impact de la durée de désorption (t_D) : ..... - 148 -
- Impact de la température d'oxydation (T_O) : ..... - 149 -

2. Par analyse infrarouge ..... - 150 -
- Oxydation des espèces CO adsorbées : ..... - 151 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 152 -
- Impact de la pression de O_2 : ..... - 153 -
- Impact de la durée de désorption (t_D) : ..... - 154 -
- Impact de la température d'oxydation (T_O) : ..... - 155 -

III-C. Tests de Light-off en excès d'oxygène : ..... - 155 -
III-D. Conclusion sur la réaction CO/O_2 appliquée à Pt-Pd/Al_2O_3 ..... - 160 -

IV. Conclusion ..... - 161 -

Références bibliographiques ..... - 163 -

Conclusion **164**

Listes des publications soumises pendant la thèse

3 articles soumis :

2 articles publiés
1 article soumis

Annexe A : Quantitative analysis of infrared spectra of adsorbed species using transmission and diffuse reflectance modes, Case study : Heats of adsorption of CO on TiO_2 and CuO/Al_2O_3.
J.Couble, P.Gravejat, F.Gaillard, D.Bianchi, *Applied Catalysis A, Général*, **371** (2009), 99-107

Annexe B : Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on reduced Fe/Al_2O_3 catalysts using the AEIR method in diffuse reflectance mode.
J.Couble, D.Bianchi, *Applied Catalysis A, General*, **409-410** (2011), 28-38

Annexe C (soumis) : Heats of adsorption of linearly adsorbed CO species on Co^{2+} and Co° sites of reduced Co/Al_2O_3 catalysts in relationship with the CO/H_2 reaction.
J.Couble, D.Bianchi, soumis à *Applied Catalysis A, General*

Introduction

Après une brève introduction sur la catalyse, différentes approches pour l'étude de la cinétique chimique d'une réaction catalytique seront détaillées : la cinétique expérimentale, la cinétique formelle, la micro-cinétique conventionnelle et la micro-cinétique expérimentale. Finalement, les objectifs de la présente étude consacrée au développement et à l'application de la micro-cinétique expérimentale seront présentés en prenant comme exemple une réaction catalytique associée à la dépollution des gaz d'échappement des automobiles : la réaction d'oxydation de CO.

Sommaire

I – Contexte général de l'étude ..... - 3 -
I- A. Approche cinétique formelle ..... - 5 -
I- B. Approche micro-cinétique ..... - 5 -
I- C. Approche micro-cinétique expérimentale ..... - 6 -
I- D. Choix d'une réaction modèle : l'oxydation du CO ..... - 7 -
1. Les normes « Euro»[29-31] ..... - 7 -
2. Méthode de dépollution appliquée aux moteurs à essence : le pot catalytique . - 9 -

II – Objectifs de l'étude ..... - 10 -
II- A. Mécanisme de la réaction catalytique de CO/O_2 ..... - 10 -
1. Approche cinétique formelle ..... - 10 -
2. Approche micro-cinétique expérimentale ..... - 13 -
II- B. Développement des outils analytiques ..... - 14 -

Références bibliographiques ..... - 17 -

I – Contexte général de l'étude

Au tout début du XIXème siècle, plusieurs études ont mentionné l'existence de certaines substances influençant la vitesse d'une réaction sans être consommées ni modifiées par la réaction. Berzélius a été le premier à nommer ce phénomène de « catalyse » au cours d'un rapport écrit de 1835[1]. C'est seulement en 1900 par l'intermédiaire de Wilhem Ostwald que la catalyse reçoit une définition précise qui introduit également le concept de cinétique chimique : « Un catalyseur est une substance qui affecte la vitesse d'une réaction sans faire partie des produits finaux ». L'utilisation de la catalyse a ensuite conduit à la mise au point d'un grand nombre de procédés industriels tels que la synthèse de l'ammoniac en 1914 par Fritz Haber[2].

Par la suite trois branches de la catalyse se sont distinguées :

- la catalyse homogène : les réactifs et le catalyseur sont présents dans une seule phase.
- la catalyse hétérogène : les réactifs et les catalyseurs sont dans des phases différentes avec généralement : les réactifs en phase gazeuse et le catalyseur sous forme de solide.
- la catalyse enzymatique : cette branche fait intervenir des molécules (à base de protéines) utilisées par les êtres vivants pour contrôler certaines réactions présentes dans leur organisme.

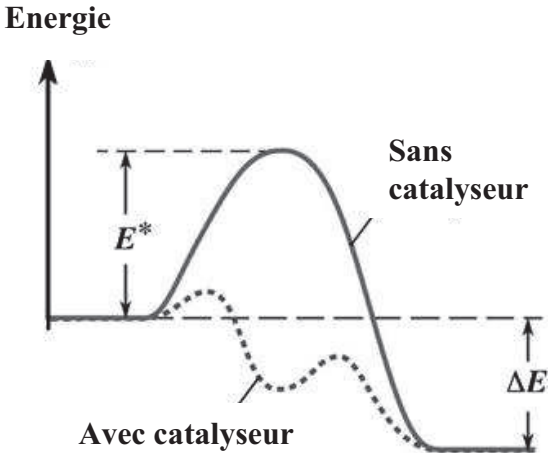


Figure 1[3] : Diagramme en énergie illustrant le chemin réactionnel au cours d'une réaction chimique avec et sans catalyseur.

Le présent travail concerne la catalyse hétérogène (gaz/solide) qui est appliquée dans de nombreux procédés industriels tels que la synthèse de NH_3, la pétrochimie et l'environnement.

Pour une réaction chimique bi-moléculaire du type A + B → C en phase gazeuse, l'interprétation de la vitesse de la réaction par la théorie cinétique des gaz, indique que la réaction se produit lors d'un choc entre A et B à condition qu'une quantité d'énergie cinétique

suffisante : dite énergie d'activation (E*) soit transférée dans les réactifs (*Figure 1*). Pour augmenter la cinétique de la réaction, deux méthodes sont possibles : (i) soit en augmentant la température ce qui augmente l'énergie cinétique des réactifs, (ii) soit en abaissant significativement l'énergie d'activation de la réaction (*Figure 1*) par l'ajout d'un catalyseur dont la fonction est de modifier totalement le chemin réactionnel en entraînant une baisse de l'énergie d'activation favorisant la réaction. La catalyse apparaît en général comme une branche spécifique de la cinétique chimique avec de fortes spécificités pour la catalyse hétérogène. La modification essentielle du chemin réactionnel d'une réaction par un catalyseur solide est associée au fait qu'au moins un des réactifs s'adsorbe sur la surface du catalyseur. Cette étape, majoritairement exothermique, sera suivie par d'autres étapes amenant à la formation du produit de la réaction à la surface du catalyseur qui passera en phase gazeuse par une étape de désorption. Ainsi, une réaction bi-moléculaire en phase gazeuse se fait par une série d'étapes à la surface du catalyseur solide lorsqu'elle est catalysée.

L'un des concepts fondateurs de la catalyse hétérogène gaz/solide est celui *des sites actifs* introduit par H.S Taylor[4] en 1925. A partir d'observations expérimentales, Taylor concluait que certains atomes ou ensemble d'atomes situés en surface du catalyseur solide ont un rôle particulier dans la réaction catalytique. A la différence de la catalyse homogène où tous les sites peuvent être considérés identiques, en catalyse hétérogène l'identification des sites actifs parmi l'ensemble de ceux présents à la surface et leur implication dans la réaction catalytique constituent un thème de recherche même pour des réactions à priori simples comme l'oxydation de CO sur des métaux nobles. Le concept de sites actifs a conduit à évaluer la vitesse de la réaction en présence de catalyseur dite activité catalytique soit en la ramenant à la quantité de catalyseur (par exemple en moles par gramme de catalyseur et par seconde) soit par le nombre de rotation (TurnOver Frequency : TOF) donnant le nombre de molécules de réactif (ou de produit) consommées (ou formées) par site et par seconde. La recherche des sites actifs qui est indissociable de celle des intermédiaires réactionnels de la réaction catalytique a été et est encore de nos jours le thème de nombreux travaux. De la même manière, les intermédiaires doivent être identifiés parmi l'ensemble des espèces adsorbées en surface du catalyseur, formées par les réactifs et les produits de la réaction.

L'un des objectifs de la catalyse hétérogène est de pouvoir corréler la vitesse de formation des produits ou de consommation des réactifs d'une réaction catalytique aux étapes élémentaires se déroulant en surface du catalyseur. Pour répondre à cet objectif et conformément à la cinétique chimique, la première étape des travaux consiste à étudier l'impact des paramètres expérimentaux sur la vitesse de la réaction en particulier les pressions partielles des réactifs et des produits et la température. Dans le cas de la catalyse hétérogène ces mesures doivent se faire en l'absence de contribution des phénomènes de transferts de matière (exemple : transferts des réactifs vers la surface) et thermique. Ceci donne accès aux ordres cinétiques apparents vis-à-vis des réactifs et des produits de la réaction ainsi qu'à la constante de vitesse apparente et à l'énergie d'activation apparente.

A partir de ces données, deux approches peuvent donner accès aux étapes superficielles : (i) la cinétique formelle, (ii) la micro-cinétique.

I- A. Approche cinétique formelle

Les courbes expérimentales sont comparées à celles obtenues à partir d'un modèle plausible plus ou moins détaillé du mécanisme de la réaction afin d'extraire les paramètres cinétiques des étapes du modèle proposé [5-8]. Cette approche nécessite, si besoin, l'utilisation d'hypothèses justifiées et d'approximations sur les constantes de vitesse ou les coefficients d'adsorption. Les ordres partiels théoriques de chaque réactif peuvent ainsi être déterminés et la comparaison avec les ordres expérimentaux valide ou non le modèle et les hypothèses simplificatrices.

I- B. Approche micro-cinétique

Une approche récente a été développée dite micro-cinétique dont les principes, objectifs et intérêts ont été résumés par Dumesic et coll[9] en 1993. La micro-cinétique permet de corréler la vitesse expérimentale et le mécanisme réactionnel en limitant le nombre d'hypothèses simplificatrices du modèle par la détermination des paramètres cinétiques de chaque étape élémentaire du modèle. Différentes approches sont utilisées pour déterminer ces paramètres cinétiques :

- par des calculs basés sur les théories classiques telles que la théorie du complexe activé pour laquelle par exemple le facteur de fréquence d'une constante de vitesse de désorption du premier ordre est de 10^{13} s^{-1}[9, 10],
- par des calculs théoriques du type DFT, qui permettent de déterminer la majorité des paramètres cinétiques des étapes élémentaires comme la chaleur d'adsorption d'une molécule sur une surface modèle [11-14],
- par les méthodes expérimentales[15,16] sur des catalyseurs issus généralement de la science des surfaces : surfaces dites « modèles » ou des monocristaux[17] afin de simplifier les conditions expérimentales (absence de limitations diffusionnelles et homogénéité des sites d'adsorption). Cependant, ces surfaces modèles ne sont pas toujours représentatives des catalyseurs réels en particulier pour les particules métalliques supportées. En effet, la dispersion de ces particules conduit à des surfaces ayant une composition des sites superficiels plus complexe : présence de nombreux défauts avec des sites situés sur des coins, arrêtes ou terrasses. De plus, les études sur des monocristaux ne prennent pas en compte une possible interaction des particules métalliques avec le support dans le cas des catalyseurs conventionnels. Ces différences peuvent affecter significativement les paramètres cinétiques des étapes élémentaires de la

réaction catalytique. Le calcul des données cinétiques peut alors conduire à un écart important avec les mesures expérimentales.

Suivant l'approche micro-cinétique, les paramètres cinétiques étant connus pour l'ensemble des étapes superficielles, la détermination de l'activité catalytique est obtenue sans ou avec un nombre limité d'hypothèses simplificatrices.

I- C. Approche micro-cinétique expérimentale

Le défaut majeur de la micro-cinétique est lié au fait que pour une réaction catalytique donnée sur un catalyseur réel, les paramètres des étapes élémentaires peuvent provenir de différentes méthodes expérimentales et théoriques. Cette hétérogénéité disparaît lorsque l'étude concerne uniquement des calculs DFT. Cependant, dans ce cas précis c'est la surface modèle utilisée dans les calculs qui peut être notablement différente de celle d'un catalyseur réel.

Dans le but de limiter les problèmes associés (i) à l'hétérogénéité des origines des paramètres cinétiques des étapes élémentaires et (ii) aux surfaces modèles, une approche particulière de la micro-cinétique a été développée au laboratoire, dite micro-cinétique expérimentale. Celle-ci consiste à mesurer sur un catalyseur conventionnel les paramètres cinétiques des étapes d'un mécanisme cinétique plausible de la réaction. Ces paramètres permettent par la suite de déterminer l'activité du catalyseur qui est ensuite comparée à l'activité mesurée expérimentalement avec un nombre très limité d'hypothèses. Cette approche de l'activité catalytique s'apparente à la science des surfaces mais en considérant un catalyseur réel étudié dans des conditions proches de son utilisation. Par exemple, par rapport à la science des surfaces utilisant fréquemment des conditions sous vide secondaire voire ultravide, la micro-cinétique expérimentale utilise des pressions élevées ce qui signifie que des espèces faiblement adsorbées peuvent être présentes sur la surface alors qu'elles ne sont pas prises en compte par la science des surfaces (« pressure gap »).

Compte-tenu des objectifs, la micro-cinétique expérimentale nécessite le développement d'outils et de procédures adaptés aux conditions expérimentales.

Le développement de cette approche a permis de déterminer les paramètres cinétiques contrôlant différentes réactions catalytiques telles que : l'oxydation du CO sur Pt/Al_2O_3[18-22], l'oxydation photo-catalytique du propan-2-ol sur TiO_2[23, 24], la reconstruction des particules d'or[25], l'oxydation catalytique des suies Diesel en présence de CeO_2[26, 27]. La thèse s'inscrit dans la poursuite du développement de l'approche micro-cinétique expérimentale en recherchant de nouveaux outils analytiques et en appliquant la démarche à une réaction catalytique simple mais d'intérêt pour la protection de l'environnement la réaction d'oxydation de CO, déjà étudiée par le passé mais en considérant de nouvelles particules métalliques.

I- D. Choix d'une réaction modèle : l'oxydation du CO

La protection de l'environnement et plus particulièrement la dépollution automobile sont devenues ces dernières années un enjeu économique majeur pour les constructeurs automobiles. En effet, même si les sources de pollution sont multiples, le secteur du transport routier représente le principal acteur des émissions polluantes dans l'atmosphère. Il contribue majoritairement à l'émission de certains types de polluants comme le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC), les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2) et les particules[28]. Pour limiter les émissions d'un parc automobile croissant, l'Europe a mis en place une réglementation nommée norme « Euro ».

1. Les normes « Euro »[29-31]

C'est en 1992, que l'Europe a choisi de règlementer les émissions automobiles. Des normes ont défini alors des limites d'émissions polluantes imposées aux constructeurs automobiles sur les véhicules neufs. Ces limites, généralement exprimées en mg/km, dépendent de la catégorie du véhicule (moteurs essence ou Diesel) et concernent les polluants suivants : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les particules. Ces différents composés présentent des effets nocifs pour la santé humaine, entraînant notamment de nombreux problèmes respiratoires[32, 33]. Pour les normes « Euro », les rejets de CO_2 ne sont pas considérés comme polluant direct dangereux pour l'homme.

Les valeurs règlementaires sont relatives à des mesures réalisées sur banc moteur suivant un protocole précis auquel correspond un cycle d'essai normalisé dit NEDC[31] (New European Driving Cycle) d'une vingtaine de minutes avec une vitesse moyenne proche de 33 km/h. Celui-ci simule un cycle de conduite urbaine dit ECE (Economic Commission for Europe), puis un cycle de conduite extra-urbaine dit EUDC (Extra-Urban Driving Cycle).

L'application généralisée de la norme « Euro 1 », dès le 1er janvier 1993, a obligé les constructeurs à équiper leurs véhicules essences de pots catalytiques (dits catalyseurs trois voies). Ce pot permet d'oxyder le CO et les HC en CO_2 et dans le même temps de réduire les oxydes d'azote (NO_x en N_2).

Les normes « Euro » se sont succédées avec des limites de plus en plus restrictives, obligeant les constructeurs à améliorer significativement la performance de leurs catalyseurs.

La norme « Euro 3 » appliquée au 1er janvier 2001 a différencié les limites d'émissions pour les HC et pour les NO_x, imposant un respect des normes dès le démarrage à froid du véhicule (auparavant, les mesures étaient effectuées après 40 secondes de fonctionnement du moteur). La norme « Euro 4 » entrée en vigueur au 1er janvier 2005 a globalement contraint les constructeurs à diviser par 2 les émissions polluantes (voir *Tableau A*). Ces performances doivent être maintenues pendant 100 000 km ou 10 ans.

Depuis le 1er septembre 2009, les véhicules immatriculés dépendent de la norme « Euro 5 »[34]. Celle-ci est la première à laisser apparaître pour les moteurs à essence à injection directe une limitation sur la masse des particules émises identique à celle des moteurs Diesel. L'entrée en vigueur de la norme « Euro 6 »[34] est programmée pour le 1er septembre 2014. Cette norme « Euro 6 » pourrait introduire une nouvelle limitation en terme de particules en considérant non seulement la masse totale émise, mais aussi leur nombre. Cet intérêt pour les particules émises a fait suite à des rapports sur les effets néfastes des particules fines pour la santé humaine[32, 33].

Normes	**Dates d'application**	**CO (mg/km)**		**NO_x (mg/km)**		**HC (mg/km)**		**Masse des particules (mg/km)**		**Nombre de particules / km**	
		E	*D*	*E*	*D*	*E*	*D*	*E*	*D*	*E*	*D*
Euro 1	01/01/1993	2720	2720						140		
Euro 2	01/01/1996	2200	1000						100		
Euro 3	01/01/2000*	2300	640	150	500	200	60		50		
Euro 4	01/01/2005*	1000	500	80	250	100	50		25		
Euro 5	01/09/2009*	1000	500	60	180	100	50	5[a]	5		
Euro 6	01/09/2014*	1000	500	60	80	100	90	5[a]	5	b	6.10^{11}

Tableau A : Evolution des normes européennes concernant les émissions des véhicules légers (< 2600 kg) pour les moteurs à essence (E) et les moteurs Diesel (D)

* : Dates d'application pour les véhicules correspondant à de nouveaux modèles, la date d'application pour l'ensemble des véhicules neufs correspondant à un an après la date indiquée,

[a] : valeurs valables uniquement pour les moteurs à essence à injection directe

b : valeurs limites devant être définies au plus tard avant la date d'entrée en vigueur

Ces efforts réalisés sur les véhicules légers par les constructeurs automobiles se déroulent en synergie avec les pétroliers. En effet, des directives européennes ont été émises pour disposer de carburants plus propres avec notamment la suppression du plomb[35] dès 2000 et la diminution progressive de la teneur en soufre[36]. Cette diminution significative a permis de limiter l'empoisonnement par le soufre dans les nouveaux procédés catalytiques de dépollution.

Pour remédier à la part grandissante de la pollution imputée aux transports automobiles et pour le respect des législations mises en place, les constructeurs n'ont cessé de proposer des solutions : optimisation du fonctionnement du moteur, amélioration de la combustion[37] et principalement l'évolution et le développement de nombreux systèmes de traitement des gaz d'échappement[38], dont le plus ancien et le plus connu : le pot catalytique.

2. *Méthode de dépollution appliquée aux moteurs à essence : le pot catalytique*

Le premier système de dépollution a été mis en place suite à l'entrée en vigueur de la norme « Euro 1 » : le pot catalytique. Les premiers procédés catalytiques à base de platine et palladium supportés sur Al_2O_3 avaient pour objectif principal l'oxydation de CO et des hydrocarbures imbrûlés (HC). Ce système a été ensuite remplacé par le procédé catalytique dit « trois voies »[39], sur les véhicules à moteur à essence pour l'élimination simultanée de CO, HC et des NO_x avec des systèmes catalytiques à base de Pt-Pd-Rh supporté sur CeO_2/Al_2O_3. Les réactions catalytiques impliquées sont :

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \quad (1)$$

$$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O \quad (2)$$

$$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + CO_2 \quad (3)$$

$$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + H_2O \quad (4)$$

$$10\ NO + C_3H_8 \rightarrow 5\ N_2 + 4\ H_2O + 3\ CO_2 \quad (5)$$

$$2\ NO + CO \rightarrow N_2O + CO_2 \quad (6)$$

La liste des réactions énumérées précédemment n'est pas exhaustive. En effet, de part la multitude de composés pouvant être présents dans le flux de gaz d'échappement, de nombreuses réactions parallèles peuvent avoir lieu.

Pour répondre à ces attentes, le pot catalytique est placé en sortie moteur et est composé d'une enveloppe en acier inoxydable dans laquelle est inséré un monolithe sur lequel est déposée une couche d'oxydes métalliques et sur laquelle sont déposés les catalyseurs. Le monolithe est généralement une céramique à base de cordiérite (silico aluminate de magnésium : 2 MgO, 2 Al_2O_3, 5 SiO_2)[41] en structure de nid d'abeille avec 50 à 70 canaux/cm². Ces caractéristiques permettent d'obtenir un système très stable thermiquement (faible dilatation) et d'offrir une grande surface de contact (catalyseur/gaz). Le monolithe est ensuite enduit d'un oxyde poreux de haute surface (100 m²/g) constitué d'alumine enrichie par de la cérine[42], connue pour ses capacités à stocker l'oxygène. Enfin, la phase active contenant les catalyseurs est déposée. Celle-ci est composée des trois métaux nobles Pt, Rh et Pd, avec une composition de l'ordre de 1% pour le platine et le palladium et de 0,2% pour le rhodium (en poids d'enduit Al_2O_3-CeO_2). Ces proportions peuvent être modifiées suivant le contexte boursier et économique, qui peut faire grimper les prix de ces métaux.

Le platine joue un rôle actif pour les réactions d'oxydation (1) et (2) tandis que le rhodium est nécessaire pour la réduction des NO_x[43](3), (4) et (5).

De plus, le rhodium permet d'avoir une bonne sélectivité en N_2 favorisant la réaction (3) vis-à-vis de la réaction parasite (6), formant un puissant gaz à effet de serre (N_2O). Le palladium présente l'avantage de posséder des propriétés intéressantes pour l'oxydation et pour la réduction.

Le fonctionnement optimal de ce système préconise que les gaz d'échappement soient à la stœchiométrie, obtenue pour un rapport volumique air / carburant = 14,6. Pour obtenir ces conditions, une sonde à oxygène dite *sonde lambda* mesure la stœchiométrie en continu, et régule l'injection afin d'être dans une gamme de valeurs proches de 14,6. Pour un rapport supérieur à 14,6, la conversion des NO_x n'est plus maximale et pour un rapport inférieur à 14,6, l'oxydation du CO et des HC n'est plus assurée de manière optimale.

Il est à noter que le mécanisme de ces réactions au sein même du pot catalytique est fortement dépendant d'un certain nombre de paramètres[44] comme le type de métaux nobles, leurs teneurs, la nature du support, les températures et le vieillissement[45].

Les pots catalytiques apparaissent comme un excellent moyen de respecter la législation en limitant significativement la teneur des polluants émis. Cependant, sa durée de vie limitée et inférieure à celle du véhicule, sa gamme de température de fonctionnement à des températures élevées (proche de 400°C, température acquise après 10/15 kilomètres de fonctionnement) et son prix sont les inconvénients majeurs.

De nombreuses recherches sont réalisées pour répondre aux normes de plus en plus drastiques et avoir un système plus performant et moins coûteux.

C'est dans ce contexte d'amélioration de la dépollution automobile via un progrès dans la compréhension des mécanismes se déroulant au sein du pot catalytique, que le choix d'une réaction modèle s'est porté sur la réaction d'oxydation du CO.

II – Objectifs de l'étude

Cette thèse a pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes et des cinétiques des réactions catalytiques se déroulant sur les catalyseurs à base de métaux nobles via le développement de la micro-cinétique expérimentale appliquée à une réaction modèle : l'oxydation de CO.

L'oxydation de CO sur des catalyseurs à base de métaux nobles a fait l'objet de nombreuses études[3,15,46,47]. Elle a été étudiée sur un grand nombre de surfaces : monocristaux, particules modèles, particules métalliques supportées.

La première étape de la micro-cinétique expérimentale consiste à choisir un mécanisme cinétique plausible pour la réaction catalytique. Pour cela, les mécanismes de la réaction CO/O_2 recensés dans le cadre des deux approches par la cinétique formelle et par la micro-cinétique expérimentale sont détaillés.

II- A. Mécanisme de la réaction catalytique de CO/O_2

1. Approche cinétique formelle

Malgré son apparente simplicité, cette réaction fait l'objet de nombreux débats sur le mécanisme réactionnel et les étapes élémentaires mises en jeu. En 1986, Razon et Schmitz[48]

ont d'ailleurs répertorié plus de 90 modèles cinétiques de cette réaction sur des catalyseurs à base de platine. Les différences entre les multiples modèles interviennent soit sur les types de réaction de surface entre O_2 et le CO[49] (Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal ou les deux à la fois[50,51]), soit sur le nombre d'étapes élémentaires, soit sur le(s) étape(s) contrôlant la vitesse de réaction.

Les principales données de cinétique formelle dans la littérature pour la réaction CO/O_2 sur le platine font état d'un ordre partiel de (≈-1) et ≈1 pour le CO et O_2 respectivement dans un grand domaine de pressions (0,12 à 8,3 kPa) et de températures (436 à 503 K). Cependant, pour des fortes pressions partielles de CO et faibles pressions partielles en O_2, les ordres cinétiques sont différents[5].

Depuis les travaux de Engel et Ertl[15], il apparaît que le mécanisme le plus utilisé pour expliquer ces ordres cinétiques implique une étape de Langmuir-Hinshelwood entre les espèces CO adsorbées et les espèces O co-adsorbées, provenant d'une adsorption dissociative d'O_2. Cette étape fait partie d'un ensemble d'étapes élémentaires suivant le modèle cinétique déterminé par l'approche cinétique formelle noté M_{CF} :

Etapes élémentaires	**Constantes de vitesse**	
Adsorption de $CO_{(g)}$: $CO_{(g)} + S \rightarrow CO_{ads}$	$k_{ads(CO)}$	(II-1)
Désorption de CO_{ads} : $CO_{ads} \rightarrow CO_{(g)} + S$	$k_{dés(CO)}$	(II-2)
Adsorption de O_2, sans dissociation : $O_{2\,(g)} + S \rightarrow O_{2\,ads}$	$k_{ads(O2)}$	(II-3)
Désorption de $O_{2\,ads}$: $O_{2\,ads} \rightarrow O_{2\,(g)} + S$	$k_{dés(O2)}$	(II-4)
Dissociation de $O_{2\,ads}$: $O_{2\,ads} + S \rightarrow 2\,O_{ads}$	$k_{diss(O2)}$	(II-5)
Recombinaison de O_{ads} : $2\,O_{ads} \rightarrow O_{2\,ads} + S$	$k_{rec(O2)}$	(II-6)
Réaction de Langmuir-Hinshelwood : $CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2\,ads} + 2\,S$	k_{L-H}	(II-7)
Désorption de $CO_{2\,ads}$: $CO_{2\,ads} \rightarrow CO_{2\,(g)} + S$	$k_{dés(CO2)}$	(II-8)

Dans les relations suivantes, on note : θ_{CO} / θ_O / θ_{CO2} les taux de recouvrements en CO, O et CO_2 respectivement et θ_V étant la fraction de sites libres. Ces différentes espèces sont considérées adsorbées sur les mêmes sites avec comme corollaire des compétitions d'adsorption. En considérant qu'à l'état stationnaire de la réaction les taux de recouvrement des espèces mises en jeu sont constants dans le temps, les relations suivantes sont obtenues :

Pour le taux de recouvrement de CO_{ads} :

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{ads(CO)} \cdot P_{CO} \cdot \theta_v - k_{dés(CO)} \cdot \theta_{CO} - k_{L-H} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_O = 0 \qquad \text{(II-9)}$$

Pour le taux de recouvrement de $O_{2\,ads}$:

$$\frac{d\theta_{O_2}}{dt} = k_{ads(O_2)} \cdot P_{O_2} \cdot \theta_v - k_{dés(O_2)} \cdot \theta_{O_2} - k_{diss(O_2)} \cdot \theta_{O_2} \cdot \theta_v + k_{rec(O_2)} \cdot \theta_O^2 = 0 \qquad \text{(II-10)}$$

Pour le taux de recouvrement de O_{ads} :

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2 \cdot k_{diss(O_2)} \cdot \theta_{O_2} \cdot \theta_v - k_{rec(O_2)} \cdot \theta_O^2 - k_{L-H} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_O = 0 \qquad \text{(II-11)}$$

Suivant l'étape de Langmuir-Hinshelwood (L-H), l'expression de la vitesse de production de CO_2 (donnée en molécules par site et par seconde) est :

$$R_{CO2} = k_{L-H} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_O \qquad \text{(II-12)}$$

Pour déterminer les ordres partiels de la réaction, une série d'hypothèses (H_i) est formulée :

1) **H_1** : l'ensemble des espèces CO_{ads}, $O_{2\ ads}$, O_{ads} et $CO_{2\ ads}$ sont adsorbées sur le même site ce qui signifie que : $\theta_{O_2} + \theta_{CO} + \theta_O + \theta_{CO_2} + \theta_v = 1$ (II-13)
2) **H_2** : la désorption de CO_2 est rapide (taux de recouvrement très faible) soit $\theta_{CO_2} \approx 0$
3) **H_3** : l'espèce CO_{ads} est l'espèce dominante sur la surface : $\theta_{CO} \gg \theta_{O_2} + \theta_O$. La fraction de sites libres devient : $\theta_v = 1 - \theta_{CO}$ (II-14)
4) **H_4** : l'équilibre d'adsorption de CO n'est pas perturbé par l'étape de L-H et correspond au modèle de Langmuir (**H_5**) : $\theta_{CO} = \dfrac{K \cdot P_{CO}}{1 + K \cdot P_{CO}}$ (II-15)

   Avec K le coefficient d'adsorption de CO : $K = k_{ads(CO)}/k_{dés(CO)}$
5) **H_6** : la vitesse de dissociation de $O_{2\ ads}$ est très supérieure à la vitesse de désorption. La relation (II-10) devient : $k_{ads(O_2)} \cdot P_{O_2} \cdot \theta_V - k_{diss(O_2)} \cdot \theta_{O_2} \cdot \theta_V = 0$, soit

$$\theta_{O_2} = \frac{k_{ads(O_2)} \cdot P_{O_2}}{k_{diss(O_2)}} \qquad \text{(II-16)}$$

6) **H_7** : la vitesse de recombinaison de O_{ads} est plus faible que la vitesse de l'étape L-H et la relation (II-11) donne : $2 \cdot k_{diss(O_2)} \cdot \theta_{O_2} \cdot \theta_V - k_{L-H} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_O = 0$, soit

   $2 \cdot k_{diss(O_2)} \cdot \theta_{O_2} \cdot \theta_V = k_{L-H} \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_O$. (II-17)

   En substituant (II-15), (II-16) et (II-17) dans la vitesse de production de CO_2 (II-12), on obtient : $R_{CO_2} = 2 \cdot k_{ads(O_2)} \cdot P_{O_2} \cdot (1 - \theta_{CO}) = \dfrac{2 \cdot k_{ads(O_2)} \cdot P_{O_2}}{1 + K \cdot P_{CO}}$
7) **H_8** : Il est admis que $KP_{CO} >> 1$ (l'espèce CO_{ads} est fortement adsorbée), la vitesse de la réaction d'oxydation de CO devient : $R_{CO_2} = \dfrac{2 \cdot k_{ads(O_2)} \cdot P_{O_2}}{K \cdot P_{CO}}$ (II-18)

La relation (II-18) explique les ordres partiels expérimentaux de 1 pour O_2 et (-1) pour CO. Comme le coefficient d'adsorption K est lié à la chaleur d'adsorption de CO : E_{CO}, par la relation $K = K_0 \cdot \exp\left(\dfrac{E_{CO}}{R \cdot T}\right)$ et en considérant que l'adsorption d'O_2 n'est pas activée, la relation (II-18) conduit à la conclusion que l'énergie d'activation de la réaction est égale à la chaleur d'adsorption. Ceci signifierait qu'une diminution de la chaleur d'adsorption de CO favoriserait la réaction CO/O_2.

Cependant, il apparaît clairement que le point faible de l'approche de la réaction CO/O_2 par la cinétique formelle est le nombre d'hypothèses (8) émises pour obtenir une relation simplifiée de la vitesse de production de CO_2 permettant d'interpréter les données cinétiques. A ces hypothèses s'ajoute celle sur l'étape de Langmuir-Hinshelwood. Ceci explique le grand nombre de modèles recensés par Razon et Schmitz[48].

2. *Approche micro-cinétique expérimentale*

La micro-cinétique expérimentale se distingue de la cinétique formelle par sa capacité à déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques de chaque étape élémentaire d'un mécanisme cinétique plausible sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés. Dans le cadre de l'étude de la réaction d'oxydation du CO sur le platine, le modèle cinétique plausible choisi par Bourane et coll[18-22] diffère du mécanisme $\mathbf{M_{CF}}$, puisqu'il ne comporte que 4 étapes :

Mécanisme M_{MC} :

S1	*Adsorption/Désorption de CO:*	$CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{ads}$
S2	*Adsorption/Désorption dissociative d'O_2 :*	$O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,O_{ads}$
S3	*Etape de Langmuir-Hinshelwood:*	$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2\,ads}$
S4	*Désorption de CO_2:*	$CO_{2\,ads} \rightarrow CO_{2\,(g)}$

A partir de ce modèle cinétique, la micro-cinétique expérimentale impose de caractériser les paramètres cinétiques de chaque étape par des procédures adaptées. La première étape constitue l'équilibre d'adsorption de CO qui peut être étudiée par la spectroscopie IR. Ceci montre que l'adsorption de CO sur des catalyseurs supportés à base de platine conduit à la formation de différentes espèces CO adsorbées[52] : linéaires, pontées et trois fois coordinées. La micro-cinétique expérimentale impose de considérer le rôle de chaque espèce dans la réaction. Bourane et Bianchi[18-22] ont montré que deux mécanismes distincts devaient être considérés suivant le domaine de température et le rapport des pressions partielles des réactifs CO et O_2 :

- Le premier mécanisme, noté **M1**, considère que la surface est principalement recouverte de CO (surface notée Pt-CO). Le mécanisme fait intervenir une étape élémentaire de L-H entre l'espèce CO fortement adsorbée linéaire (CO-L) et une espèce oxygène faiblement adsorbée (O_{wads}) formée sur les sites libérés par les espèces CO pontées et existant uniquement lorsque les espèces CO_{ads} sont présentes sur la surface de Pt. Ce modèle est valable (a) pour toutes températures en excès de CO et (b) à basses températures en excès d'O_2.
- Le deuxième mécanisme, noté **M2**, considère que l'espèce dominant le recouvrement des particules est l'oxygène (surface notée Pt-O). La réaction

L-H a ici lieu entre l'espèce CO-L et une espèce oxygène fortement adsorbée (O_{sads}). Ce mécanisme intervient à hautes températures en excès d'O_2. Le passage de **M1** à **M2** se fait de manière brusque (ignition). Il est dû au fait que la vitesse apparente d'adsorption de CO est insuffisante par rapport à l'étape de L-H du modèle **M1** entraînant une disparition brusque de l'état de surface Pt-CO pour l'état Pt-O.

La micro-cinétique expérimentale a permis de montrer qu'il n'existe pas un seul mécanisme valable pour la réaction CO/O_2 quelles que soient les conditions expérimentales. La poursuite de l'étude de la réaction CO/O_2 sur des catalyseurs Pd/Al_2O_3 a montré que le mécanisme cinétique était similaire à celui sur Pt/Al_2O_3 mais les rôles joués par les espèces linéaires et pontées sont inversés compte tenu de leurs chaleurs d'adsorption respectives. Ces résultats ont amené au développement d'un mécanisme généralisable $\mathbf{M1_{MN}}$ à basses températures et en excès d'O_2 sur les métaux nobles défini à partir du modèle $\mathbf{M_{MC}}$ et **M1** :

S1a	*Adsorption de CO:*	$2\ CO_{(g)} \rightarrow CO_{sads} + CO_{wads}$
S1b	*Désorption de CO:*	$CO_{wads} \rightarrow CO_{(g)} + x\ S$
S2a	*Adsorption dissociative d'O_2 :*	$O_{2\ (g)} + x\ S \rightarrow 2\ O_{wads}$
S2b	*Désorption associative d'O_2 :*	$2\ O_{wads} \rightarrow O_{2\ (g)} + x\ S$
S3	*Etape de Langmuir-Hinshelwood:*	$CO_{sads} + O_{wads} \rightarrow CO_{2\ ads}$
S4	*Désorption de CO_2:*	$CO_{2\ ads} \rightarrow CO_{2\ (g)}$

Avec CO_{sads} et CO_{wads} = espèces CO fortement et faiblement adsorbées respectivement et O_{wads} = espèces O faiblement adsorbées.

II- B. Développement des outils analytiques

Dans l'optique d'appliquer cette approche micro-cinétique expérimentale, à différentes réactions catalytiques, des outils analytiques ont dû être développés pour déterminer l'ensemble des paramètres cinétiques. L'étape S1 regroupant les deux premières étapes superficielles (adsorption/désorption) pour le CO sur la surface peut être définie par différents paramètres tels que le taux de recouvrement, le coefficient d'adsorption à différentes températures, et la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement. Ces paramètres peuvent être déterminés suivant différentes méthodes : microcalorimétrie[53-58], Désorption à température programmée[59-61] et la méthode AEIR[52, 62-67].

Cette dernière est un outil spécialement développé au laboratoire associant l'exploitation qualitative et quantitative des spectres IR des espèces adsorbées. Elle permet de déterminer les chaleurs d'adsorption propres à chaque espèce adsorbée à différents recouvrements soit par la méthode de Clausius-Clapeyron (chaleur isostérique)[68, 69], soit en utilisant un modèle d'adsorption (Temkin ou Langmuir)[52, 66, 67].

L'un des objectifs de la présente thèse est d'étendre le domaine d'application de la méthode AEIR considérée comme un outil de développement de l'application de la micro-cinétique expérimentale. Initialement développée pour l'analyse IR en mode transmission grâce à une cellule IR originale ayant des performances (*P*, *T*, débit) et une facilité d'utilisation supérieures aux cellules commerciales, il a été cherché dans quelles conditions expérimentales cette méthode serait applicable en mode réflexion diffuse en employant une cellule DRIFT commerciale. L'intérêt de ces travaux est double : ils permettraient d'une part l'utilisation de la méthode AEIR à d'autres équipes sachant que le mode DRIFT est largement employé dans la littérature et d'autre part à l'étude de catalyseurs ayant une faible transmission ou difficilement comprimable sous forme de disque transparent aux IR. Après la mise en évidence des conditions d'utilisation des cellules DRIFT pour la méthode AEIR, une étude a été réalisée pour mesurer les chaleurs d'adsorption des espèces CO formées sur un catalyseur ne pouvant pas être utilisé en mode transmission Fe/Al_2O_3.

L'objectif de la thèse s'inscrit ainsi dans la continuité des travaux précédemment réalisés dans les thèses de A. Bourane[70], S. Derrouiche[71] et E. Rozé[72]. Elle est une contribution au développement :

(i) des outils d'analyse permettant de déterminer les paramètres cinétiques des étapes d'adsorption/désorption de CO sur différents métaux supportés en élargissant le domaine d'application de la méthode AEIR (1) à l'utilisation de l'analyse infrarouge en mode réflexion diffuse et (2) à l'étude des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur de nouvelles particules métalliques supportées dissociant fortement CO (exemple : Fe° et Co°).

(ii) de l'approche micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 en vérifiant si le mécanisme cinétique proposé sur Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 est généralisable aux catalyseurs supportés sur Al_2O_3 à base de particules d'Ir et de particules bimétalliques Pt-Pd.

Ce document de thèse est organisé en 5 chapitres auxquels s'ajoutent des annexes regroupant les articles publiés ou soumis à publication.

Le **premier chapitre** concerne les techniques expérimentales et les bancs expérimentaux utilisés lors de l'approche micro-cinétique et la description de la préparation / caractérisation des catalyseurs.

Le **second chapitre** présente les méthodes de détermination des chaleurs d'adsorption ainsi que le principe de la méthode AEIR développée au laboratoire.

Le **troisième chapitre** est consacré à l'application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse. Dans une première étape, la méthode sera appliquée sur des oxydes métalliques simples en comparant les résultats obtenus en mode réflexion diffuse, en mode transmission et par des mesures volumétriques en spectrométrie de masse. Dans une deuxième étape, la méthode AEIR en réflexion diffuse est appliquée à l'adsorption de CO sur des particules métalliques réduites à base de Cu et de Fe.

Le **quatrième chapitre** concerne le développement de la méthode AEIR en mode transmission avec l'étude (a) de l'impact de la préparation des catalyseurs d'Ir supportés (nature du support et dispersion) sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées (b) de la modification des chaleurs d'adsorption par formation de particules bimétalliques Pt-Co, Pt-Cu, Pd-Cu et Pd-Fe, Pt-Pd, et (c) de catalyseurs à base de Co, métal connu pour dissocier fortement le CO.

Le **cinquième chapitre** est une contribution à l'approche micro-cinétique expérimentale de la réaction d'oxydation de CO par O_2 sur les catalyseurs à base d'Ir et sur un catalyseur bimétallique de Pt-Pd, suivant un développement similaire à celui réalisé dans les travaux précédents du laboratoire. L'objectif est de vérifier que le modèle développé sur Pt/Al_2O_3 s'applique également à ce type de solide.

Références bibliographiques

[1] H. Batis, M. Chastrette, *Actualite Chimique* **2004**, 52.
[2] A. P. Chagas, *Quimica Nova* **2007**, *30*, 240.
[3] G. Ertl, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 3524.
[4] H.S.Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **1925**, *108*, 105.
[5] R. H. Nibbelke, M. A. J. Campman, J. Hoebink, G. B. Marin, *Journal of Catalysis* **1997**, *171*, 358.
[6] M. P. Harold, M. E. Garske, *Journal of Catalysis* **1991**, *127*, 524.
[7] R. K. Herz, S. P. Marin, *Journal of Catalysis* **1980**, *65*, 281.
[8] B. W. Wojciechowski, S. P. Asprey, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *190*, 1.
[9] J. A. Dumesic, e. coll., *"The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis"* **1993**, ACS Prof. Ref. Book.
[10] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *Mc Graw-Hill Book Company* **1945**, *"The Theory of Rate Process"*, New.
[11] A. Sumer, A. E. Aksoylu, *Surface Science* **2008**, *602*, 1636.
[12] O. Skoplyak, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Surface Science* **2008**, *602*, 3578.
[13] I. Pasti, S. Mentus, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 6225.
[14] S. E. Mason, I. Grinberg, A. M. Rappe, *Physical Review B* **2004**, *69*.
[15] T. Engel, G. Ertl, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weez, in *Advances in Catalysis, Vol. Volume 28*, Academic Press, **1979**, pp. 1.
[16] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surface Science Reports* **1991**, *14*, 1.
[17] C. H. F. Peden, *Acs Symposium Series* **1992**, *482*, 143.
[18] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 499.
[19] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2003**, *220*, 3.
[20] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 126.
[21] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 114.
[22] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2001**, *202*, 34.
[23] F. Arsac, D. Bianchi, J. M. Chovelon, C. Ferronato, J. M. Herrmann, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 4202.
[24] F. Arsac, D. Bianchi, J. M. Chovellon, C. Ferronato, J. M. Herrmann, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 4213.
[25] E. Roze, E. Quinet, V. Caps, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8194.
[26] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Energy & Fuels*, *24*, 4766.
[27] B. Bassou, N. Guilhaume, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Energy & Fuels*, *24*, 4781.
[28] www.citepa.org.
[29] *Information presse* **2007**, www.ademe.fr.
[30] http://www.moteurnature.com/actu/normes.php.
[31] *Synthèse de la directive européenne 70/220/CEE* **1970**, , http://europa.eu/legislation_summaries/other/l21047_fr.htm.
[32] A. Pronk, J. Coble, P. A. Stewart, *J Expos Sci Environ Epidemiol* **2009**, *19*, 443.
[33] R. D. Brook, B. Franklin, W. Cascio, Y. L. Hong, G. Howard, M. Lipsett, R. Luepker, M. Mittleman, J. Samet, S. C. Smith, I. Tager, *Circulation* **2004**, *109*, 2655.
[34] *Journal officiel de l'Union Européenne* **2007**, *http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:171:0001:01:FR:PDF*.
[35] *Directive européenne concernant la qualité de l'essence n° 98/70/CE* **1998**, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4403.

[36] *Directive européenne concernant la qualité de l'essence n° 2009/30/CE* **2009**, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.8387.
[37] N. Docquier, S. Candel, *Progress in Energy and Combustion Science* **2002**, *28*, 107.
[38] M. V. Twigg, *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, *70*, 2.
[39] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catalysis Today* **2003**, *77*, 419.
[40] M. D. Amiridis, T. J. Zhang, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis B-Environmental* **1996**, *10*, 203.
[41] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82*, 149.
[42] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* **1999**, *50*, 285.
[43] R. Burch, P. J. Millington, *Catalysis Today* **1995**, *26*, 185.
[44] J. A. Botas, M. A. Gutierrez-Ortiz, M. P. Gonzalez-Marcos, J. A. Gonzalez-Marcos, J. R. Gonzalez-Velasco, *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, *32*, 243.
[45] M. Moldovan, M. M. Gomez, M. A. Palacios, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, *14*, 1163.
[46] Y. F. Y. Yao, *Journal of Catalysis* **1984**, *87*, 152.
[47] S. E. Voltz, C. R. Morgan, Liederma.D, S. M. Jacob, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1973**, *12*, 294.
[48] L. F. Razon, R. A. Schmitz, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1986**, *28*, 89.
[49] S. Salomons, R. E. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel, S. Malmberg, J. Gieshoff, *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, *70*, 305.
[50] H. P. Bonzel, R. Ku, *Surface Science* **1973**, *40*, 85.
[51] A. Golchet, J. M. White, *Journal of Catalysis* **1978**, *53*, 266.
[52] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.
[53] N. Cardonamartinez, J. A. Dumesic, *Advances in Catalysis* **1992**, *38*, 149.
[54] B. E. Spiewak, J. A. Dumesic, *Thermochimica Acta* **1997**, *290*, 43.
[55] B. E. Spiewak, R. D. Cortright, J.A.Dumesic, G.Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis* **1997**, *A*.
[56] A. Guerrero-Ruiz, S. W. Yang, Q. Xin, A. Maroto-Valiente, M. Benito-Gonzalez, I. Rodriguez-Ramos, *Langmuir* **2000**, *16*, 8100.
[57] R. M. Watwe, B. E. Spiewak, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Catalysis Letters* **1998**, *51*, 139.
[58] S. G. Podkolzin, J. Y. Shen, J. J. de Pablo, J. A. Dumesic, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4169.
[59] Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *Journal of Physical Chemistry* **1963**, *67*, 144.
[60] P.A.Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203.
[61] C.Carter, *Vacuum* **1962**, *12*, 245.
[62] T. Chafik, O. Dulaurent, J. L. Gass, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 503.
[63] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13010.
[64] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Langmuir* **2001**, *17*, 5496.
[65] O. Dulaurent, M. Nawdali, A. Bourane, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *201*, 271.
[66] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6001.
[67] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 237.
[68] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2665.
[69] O. Dulaurent, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *196*, 271.
[70] A. Bourane, *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2002**, *N° 212-2002*.
[71] S.Derrouiche, *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2006**, *N°118-2006*.
[72] E. Rozé, *thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2010**.

Chapitre I

Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux méthodes de préparation des catalyseurs étudiés et à la description (i) des différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des espèces adsorbées (spectroscopie IRTF et spectrométrie de masse) et (ii) des divers montages expérimentaux utilisés lors de l'application des procédures de la micro-cinétique expérimentale à la catalyse hétérogène.

Sommaire

I. Catalyseurs étudiés ..... - 21 -
I- A. Méthode de préparation ..... - 21 -
1. Synthèse par imprégnation à sec (IS) ..... - 21 -
I- B. Catalyseurs étudiés ..... - 21 -

II. Systèmes d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... - 22 -
II- A. Système d'analyse par IRTF en mode transmission[5, 6] : ..... - 23 -
1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux ..... - 23 -
2. La cellule infrarouge en mode transmission ..... - 24 -
3. Le spectromètre IR ..... - 26 -
II- B. Système d'analyse par IRTF en mode réflexion diffuse : ..... - 26 -
1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux : ..... - 26 -
2. Cellule infrarouge en mode réflexion diffuse[7] : ..... - 26 -
3. Le spectromètre IR ..... - 28 -

III. Système d'analyse par spectrométrie de masse ..... - 28 -
III- A. Système de sélection, régulation et contrôle des gaz ..... - 28 -
III- B. Le réacteur et le système de régulation de température ..... - 29 -
III- C. Le système d'analyse ..... - 29 -
III- D. Le système d'acquisition et de traitement des données ..... - 31 -

IV. Préparation des mélanges gazeux ..... - 32 -

V. Analyses texturales (BET) ..... - 33 -

VI. Conclusion ..... - 33 -

Références bibliographiques ..... - 34 -

I. Catalyseurs étudiés

I- A. Méthode de préparation

La préparation des catalyseurs est une étape importante pour obtenir des solides stables thermiquement et possédant de bonnes activités catalytiques. Ainsi, la dispersion des particules métalliques supportées et leurs interactions avec le support sont des paramètres clefs pour fixer les performances du catalyseur. Dans cette étude, la méthode principale de préparation des catalyseurs a été l'imprégnation à sec.

1. Synthèse par imprégnation à sec (IS)

Pour un catalyseur monométallique, cette méthode consiste en l'imprégnation du support par une solution aqueuse contenant le précurseur de sel métallique dans un bécher en téflon, afin d'éviter les pertes en métaux. La solution nécessaire à l'imprégnation est préparée en dissolvant une quantité de précurseur de la phase métallique, permettant d'obtenir le pourcentage de métal souhaité, dans un volume d'eau distillée nécessaire au remplissage complet des pores du support (exemple : 1,1 cm^3/g de γ-Al_2O_3). La solution de sel métallique est ajoutée progressivement sous agitation à la quantité de support jusqu'à l'obtention d'un gel. Celui-ci est ensuite séché sous air à température ambiante pendant 48 h. Le solide obtenu est ensuite broyé, et déshydraté sous air à 383 K pendant 2 heures, puis calciné à 753 K sous air pendant 5 heures (suivant une montée en température de 1 K/minute). La poudre obtenue est répertoriée et stockée dans un flacon en verre avant utilisation.

Les catalyseurs bimétalliques ont été préparés par la méthode IS. L'imprégnation à sec est réalisée en une étape via la dissolution des sels précurseurs des deux métaux dans une quantité d'eau distillée suffisante. La fin de la procédure est identique à celle effectuée sur les catalyseurs monométalliques.

Les catalyseurs mono ou bimétalliques sont ensuite réduits *in situ* à haute température (713 K) sous flux d'hydrogène suivant une procédure propre à chaque solide et décrite par la suite.

I- B. Catalyseurs étudiés

Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques ont été préparés soit pour le développement des outils lors de l'application de la micro-cinétique expérimentale soit pour son utilisation pour l'étude de la réaction CO/O_2.

Le *Tableau 1* donne l'ensemble des catalyseurs utilisés et/ou préparés lors de cette thèse. Les catalyseurs Pt/Al_2O_3, $1\%Ir/Al_2O_3$ et Cu/Al_2O_3 ont été préparés et utilisés dans des travaux antérieurs [1-3] et actuels.

Catalyseurs monométalliques	*Références*
4,7 % Cu (non-chloré) / Al_2O_3	Annexe A/B
1 % Fe / Al_2O_3	Annexe B
5 % Fe / Al_2O_3	Annexe B
10 % Co / Al_2O_3	Annexe C
2 % Co / Al_2O_3	Annexe C
0,8 % Co/Al_2O_3	Annexe C
1 % Ir / SiO_2-Al_2O_3 (φ = 1,5 nm)	
1 % Ir / SiO_2-Al_2O_3 (φ = 5,4 nm)	
1 % Ir / Al_2O_3	
5 % Ir / Al_2O_3	
2,9 % Pt / Al_2O_3	
Catalyseurs bimétalliques	
7 % Pt - 3 % Co / Al_2O_3	
1 % Pt - 1 % Cu / Al_2O_3	
2 % Pd - 0,6 % Cu / Al_2O_3	
2 % Pd - 1 % Fe /Al_2O_3	
1% Pt - 1 % Pd / Al_2O_3	

Tableau 1: Liste des catalyseurs utilisés et/ou préparés lors de la thèse

II. Systèmes d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La caractérisation *in-situ* d'un catalyseur par spectroscopie infrarouge pendant une réaction catalytique a été l'un des objectifs de recherche en catalyse hétérogène pendant ces 50 dernières années[4]. Grâce à cette technique, il est en effet possible de déterminer les espèces adsorbées à la surface des catalyseurs pouvant participer au mécanisme réactionnel. C'est dans cet objectif que les cellules IR permettant d'étudier les surfaces en régime transitoire ont été développées.

Deux cellules infrarouges ont été utilisées au cours de cette thèse : une fonctionnant en mode transmission et l'autre en mode réflexion diffuse. D'une manière classique, ces cellules donnent des informations qualitatives sur la nature des espèces adsorbées sur la surface des catalyseurs. L'originalité des travaux pour le développement de la micro-cinétique expérimentale concernent l'utilisation quantitative des spectres IR des espèces adsorbées pour l'obtention de données soit cinétiques (constantes de vitesses, énergies d'activation) soit thermodynamiques (coefficient d'adsorption, chaleur d'adsorption) sur les espèces adsorbées.

Les deux cellules fonctionnant, sous flux gazeux, sont reliées à un dispositif de sélection, contrôle et régulation des débits gazeux décrit ci-dessous.

II- A. Système d'analyse par IRTF en mode transmission[5, 6] :

1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux

Un système de sélection, contrôle et régulation des débits gazeux (*Figure I-1*) permet de diriger les gaz vers le réacteur d'étude soit (i) la cellule infrarouge en mode transmission soit (ii) la cellule infrarouge en mode réflexion diffuse. Les gaz peuvent être des gaz purs (He, O_2, H_2) ou des mélanges gazeux avec des pressions partielles variables. Ces mélanges sont préparés au laboratoire par détentes successives au moyen d'une rampe à gaz SETARAM.

Le contrôle et la régulation des débits gazeux sont assurés par des débitmètres massiques (Brooks). Différentes vannes (V_3, V_4, V_5) permettent de modifier rapidement la composition du flux gazeux dans la cellule IR. Des pièges à azote liquide sont insérés dans le montage pour éliminer d'éventuelles traces d'eau présentes dans les gaz.

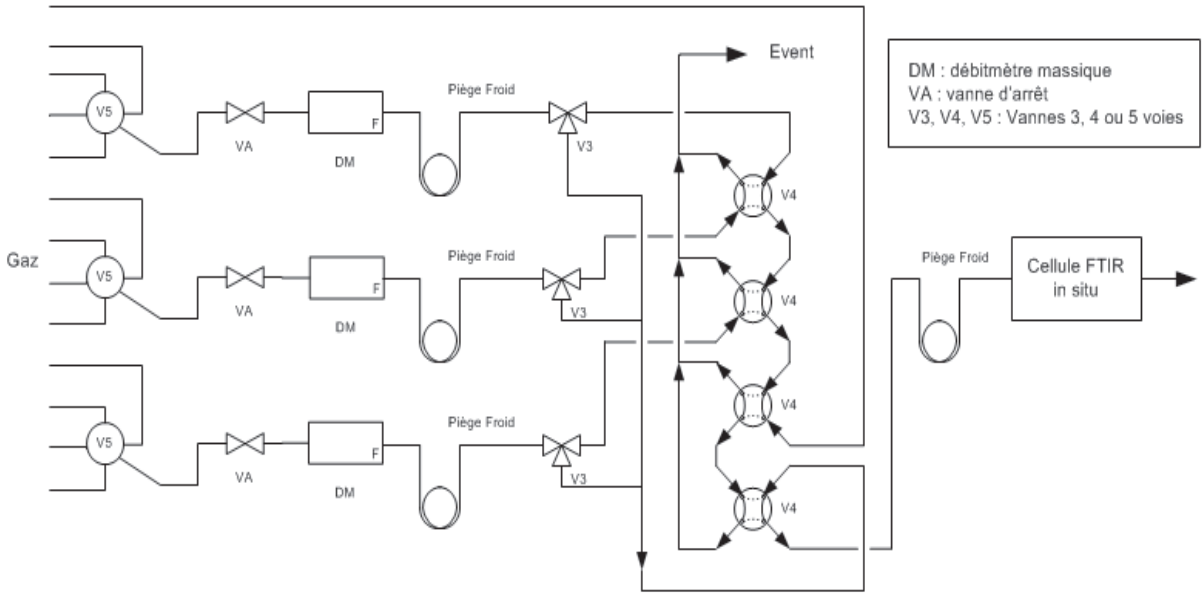


Figure I-1 : Système de sélection, contrôle et régulation des débits gazeux

2. La cellule infrarouge en mode transmission

La cellule infrarouge en mode transmission a été élaborée au laboratoire dans le cadre d'études antérieures[5]. Réalisée en acier inoxydable, elle répond à des exigences particulières telles que : (i) une acquisition rapide, (ii) une contribution minimum de la phase gaz et (iii) une souplesse expérimentale permettant d'utiliser différentes conditions réactionnelles. Sa principale caractéristique est d'associer un volume interne très faible (1 à 2 cm^3) qui assure un changement rapide de composition et une faible contribution de la phase gaz à un possible fonctionnement sur une large gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 800 K. La cellule est constituée de deux parties : le corps de cellule et le porte échantillon : *Figure I-2 parties A et B* respectivement.

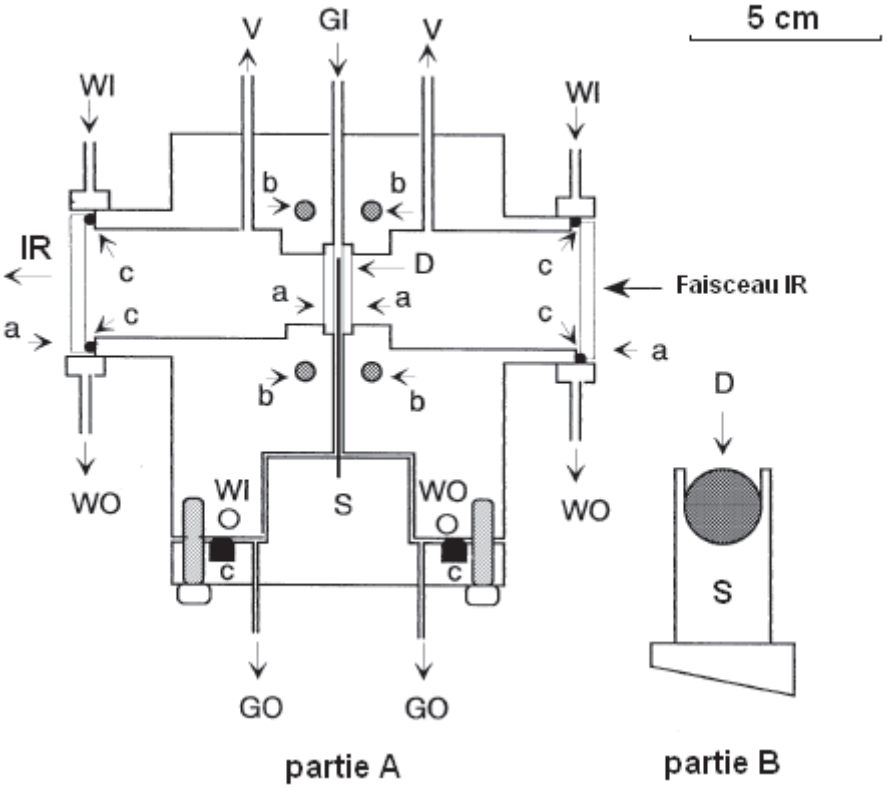
(i) *Le corps de la cellule* (*Figure I-2, partie A*) :

Cette cellule est constituée d'une première paire de fenêtres en CaF_2 (diamètre de 20 mm, épaisseur de 2 mm) situées au cœur de la cellule. Elles délimitent un réacteur catalytique de petit volume (1-2 cm^3) dans lequel est introduit le catalyseur. Ces faces sont positionnées sans joint d'étanchéité sur des plans métalliques rodés. La distance entre les faces est de 2,2 mm. La deuxième paire de fenêtres (diamètre de 35 mm, épaisseur de 4 mm) est située aux extrémités de la cellule. Elles sont équipées de joints toriques, qui sont refroidis par un débit d'eau. L'espace entre les fenêtres extérieures et intérieures est mis sous vide par l'intermédiaire d'une pompe à palettes.

Les montées en température sont assurées par dix cartouches chauffantes (puissance par cartouche : 100 W) réparties autour du volume interne constituant le réacteur. Ceci permet de constituer un chauffage homogène de l'échantillon, et d'assurer une vitesse de montée de l'ordre de $\beta = 10$ K/min.

(ii) *Le porte-échantillon* (*Figure I-2 , partie B*) :

Il est constitué de deux parties amovibles : l'étrier et une partie cylindrique sur laquelle repose l'étrier. Le haut de celui-ci permet d'accueillir la pastille de catalyseur qui est préparée par compression de la poudre au moyen d'une presse et d'une matrice. Le diamètre de la pastille est d'environ 18 mm et sa masse se situe dans la gamme 30-90 mg.



Partie A : Corps de la cellule

(a) : Fenêtres en Fluorine

(b) : Cartouches chauffantes

(c) : Joints Viton

(V) : Vide (pompe à palettes)

(GI) : Entrée des gaz (empruntée par le thermocouple)

(GO) : Sortie des gaz

(WI) et (WO) : Entrée et sortie du circuit de refroidissement

Partie B : Porte échantillon

(D) : Pastille de catalyseur

(S) : Porte échantillon

Figure I-2 : Cellule IR en mode transmission : corps de la cellule (partie A) et porte-échantillon (partie B)

Le flux gazeux est introduit dans le réacteur par le haut de part et d'autre de la pastille, puis est évacué par le bas.

La base du porte-échantillon contient un joint torique refroidi par circulation d'eau, qui permet d'assurer l'étanchéité de l'ensemble de la cellule. L'ensemble du montage est isolé thermiquement à l'intérieur d'un compartiment composé de fibres réfractaires.

Le contrôle de la température est effectué par un thermocouple de type K (0,25 mm), placé à quelques millimètres de la pastille de catalyseur.

3. Le spectromètre IR

Le système d'analyse des espèces adsorbées est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier : NICOLET 6700 de la société ThermoScientific. Il est équipé de 2 détecteurs : DTGS et MCT refroidi par azote liquide. Il permet d'étudier les spectres infrarouges dans la gamme 4000-1000 cm^{-1} et d'effectuer une acquisition à la fréquence maximale d'un spectre par seconde.

Le logiciel d'acquisition (OMNIC) permet de traiter informatiquement les spectres afin de s'affranchir du spectre du substrat brut, et ainsi de s'intéresser uniquement aux espèces adsorbées en surface du catalyseur présent. Les spectres infrarouges sont enregistrés soit en transmission, soit en absorbance.

II- B. Système d'analyse par IRTF en mode réflexion diffuse :

1. Système de sélection, contrôle et régulation du débit gazeux :

Le système de sélection, de contrôle et de régulation du débit gazeux est le même que celui utilisé dans le système d'analyse IRTF en mode transmission.

2. Cellule infrarouge en mode réflexion diffuse[7] :

Le système en mode réflexion diffuse se compose d'un ensemble de miroirs plans et de 2 miroirs elliptiques permettant d'acheminer le rayon infrarouge jusqu'à l'échantillon, comme le montre la *Figure I-3*.

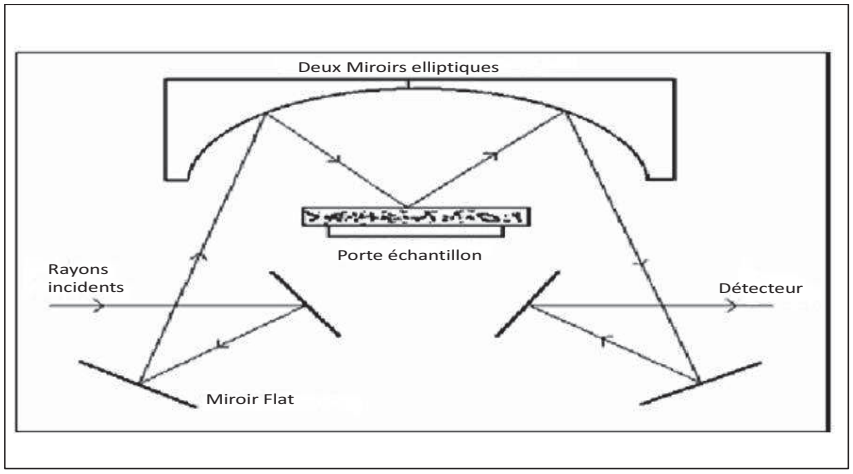


Figure I-3 : Trajet du rayon IR dans le collecteur de la cellule DRIFT

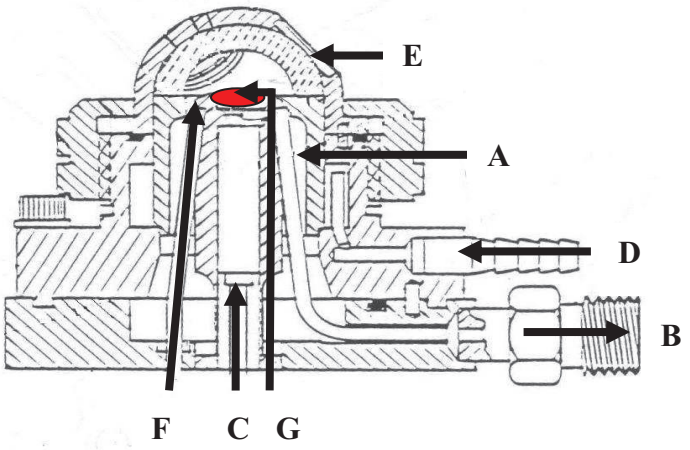
La cellule IR (*Figure I-4*) en mode réflexion diffuse est une cellule en acier inoxydable commerciale associée à un collecteur : Harrick Scientific Corporation (HVC-DR3, type d'accessoire Mantis TM) représentée sur la *Figure I-4*. Cette cellule permet le traitement thermique du solide *in-situ* (293-720 K), via une cartouche chauffante, sous flux gazeux (100-

2000 cm^3/min) à la pression atmosphérique grâce au dispositif de sélection des gaz décrit ci-dessus (*Figure I-1*).

La cellule contient un porte-échantillon dans lequel est introduite la poudre de catalyseur sous forme de grains calibrés (≈ 100 mg). Celle-ci est légèrement comprimée et tamisée afin d'obtenir des particules de diamètre inférieure à 100 µm. Cette précaution a été suggérée par Li et coll[8, 9] pour une exploitation quantitative des spectres afin d'atténuer au maximum la composante spéculaire. L'épaisseur de la poudre (≈ 5 mm) est supérieure à la limite conseillée (3 mm) ce qui permet de considérer une couche semi-infinie[8].

La coupelle est placée au-dessus de la cartouche chauffante. Les gaz traversent le lit de catalyseur du haut vers le bas de la coupelle. Le dôme situé au-dessus du porte-échantillon possède 2 fenêtres en KBr pour le passage du rayonnement IR et une fenêtre en verre pour permettre une observation du lit catalytique. Le dôme est vissé sur le corps de cellule, un joint torique viton assurant l'étanchéité du système. Ce joint est refroidi par circulation d'eau lors des traitements thermiques.

Par rapport à la cellule commerciale, deux thermocouples (Thermocoax, diamètre 0,25 mm) ont été positionnés pour relever les températures en entrée (type K) et en sortie du lit catalytique (type J).



A: Entrée de gaz
B: Sortie de gaz
C: Cartouche chauffante
D: Circuit de refroidissement
E : Fenêtres en KBr
F, G : Thermocouples de type J et K

Figure I-4: Schéma d'une coupe de la cellule IR en mode réflexion diffuse

3. Le spectromètre IR

Le spectromètre à transformée de Fourrier est celui utilisé pour le dispositif en mode transmission : NICOLET 6700.

Les spectres infrarouges sont enregistrés par le logiciel (OMNIC) soit en mode pseudo-absorbance, définie par Sirita, Meunier et coll[10], soit en mode Kubelka-Munk[7, 10, 11].

III. Système d'analyse par spectrométrie de masse

Ce système d'analyse permet l'étude de la surface du catalyseur via des mesures volumétriques par application des méthodes d'analyse en régime transitoire. L'intérêt de ce montage est de pouvoir allier différentes expériences telles que (i) le prétraitement du solide, (ii) la chimisorption de gaz, (iii) la désorption à température programmée des espèces adsorbées sur le solide et (iv) la réaction des espèces adsorbées avec un gaz soit en isotherme soit à température programmée.

Le dispositif expérimental se compose de quatre parties :

- Le système de sélection, régulation et contrôle des gaz,
- Le réacteur et son four avec son système de programmation et de régulation de la température,
- Le système d'analyse par spectrométrie de masse
- Le système d'acquisition et de traitement des données.

III- A. Système de sélection, régulation et contrôle des gaz

Le système de sélection, contrôle et régulation des débits gazeux est similaire à celui décrit pour les études IR, un microréacteur en quartz se substituant à la cellule IR. Un piège à azote liquide peut être placé avant le réacteur afin d'éliminer les traces d'eau contenues dans les gaz.

Une fraction du gaz en sortie du réacteur est dirigée via un capillaire vers le spectromètre de masse, afin de déterminer les fractions molaires des différents gaz. Des mélanges de gaz peuvent être réalisés, ainsi qu'un by-pass du réacteur afin d'analyser par SM la composition du gaz en entrée de réacteur.

III- B. Le réacteur et le système de régulation de température

Le réacteur et la mise en forme du catalyseur répondent à différents critères : (i) un fonctionnement sous flux continu (réacteur de type CSTR), (ii) un fonctionnement du catalyseur sous régime chimique. Le microréacteur utilisé est de type U, en quartz.

Le catalyseur initialement sous forme de poudre est comprimé sous forme de pastille, afin d'éviter les pertes de charge, puis fragmenté, tamisé et introduit dans le microréacteur en quartz ($V \approx 1$ cm^3). L'échantillon (m = 200/500 mg) est placé sur un bouchon de laine de quartz. La température du lit catalytique est relevée grâce à un thermocouple de type K (diamètre 0,25 mm) placé dans la masse de catalyseur.

Les montées en température sont assurées par un four de faible inertie contrôlé par un système de régulation électronique. Celui-ci permet d'atteindre 1000°C avec une vitesse de montée linéaire de 1 à 300°C/min.

Lors des expériences d'adsorption ou de réactions catalytiques, l'hélium est utilisé comme gaz majoritaire et l'argon comme gaz traceur. Ceci permet par exemple de quantifier le CO s'adsorbant sur la surface lors de la permutation des gaz en quantifiant par intégration l'aire entre les courbes de percée du traceur (argon) et du CO.

III- C. Le système d'analyse

L'analyse est assurée par un spectromètre de masse quadripolaire « Transpector CIS 200M » de la société INFICON permettant une analyse des pics de masse entre 1 et 200 u.m.a (unité de masse atomique) à la fréquence de 1 Hz.

Le TRANSPECTOR CIS est suffisamment sensible pour mesurer moins d'une partie par million relative à l'intensité d'un pic de référence (traditionnellement la masse 40 de l'argon).

Le spectromètre se décompose en différents sous-ensembles comme le montre la *Figure I-5* : (i) le système d'introduction, (ii) la source d'ions, (iii) l'analyseur et (iv) le détecteur.

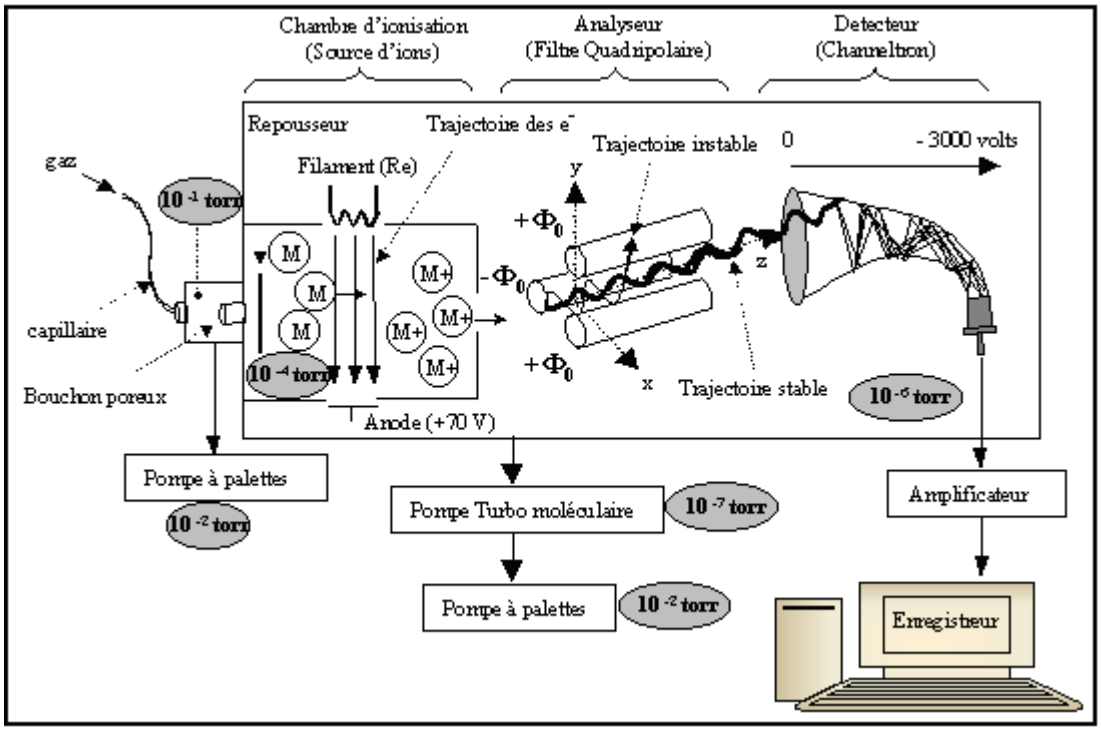


Figure I-5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

(i) Le système d'introduction :

Le système d'introduction a été conçu de telle manière que l'échantillon de mélange gazeux passe d'une pression élevée (dans notre cas, la pression atmosphérique), à la basse pression de la source d'ions sans modification de la composition du mélange. Ceci est assuré par une série de canalisations de diamètres sélectionnés permettant un contrôle du régime d'écoulement des gaz.

(ii) La source d'ionisation :

L'ionisation des molécules à analyser se fait par impact électronique (*Figure I-5*) suivant la réaction :

$$M + e^- \rightarrow M^+ + 2\,e^- \qquad (1)$$

Le Transpector est équipé d'une source fermée ce qui augmente la sensibilité de la détection. Les électrons e^- sont générés par l'association d'un filament de rhénium chauffé et d'une anode portée à une tension de + 70 V :

Compte tenu du système d'introduction, le nombre d'ions formés par la réaction (1) est directement proportionnel au nombre de molécules présentes dans l'échantillon, c'est-à-dire à la pression partielle dans l'échantillon prélevé en continu. Les ions formés sont ensuite accélérés et dirigés vers l'analyseur.

(iii) L'analyseur :

Le spectromètre de masse fonctionne avec un séparateur de masse quadripolaire à haute fréquence. Il est constitué de 4 électrodes parallèles situées autour d'un axe Z, et soumises au même potentiel. Cependant, les électrodes adjacentes ont des potentiels égaux mais opposés ($-\Phi_0$, $+\Phi_0$) avec $\Phi_0 = U - V (\cos 2\pi.f.t)$, avec U tension continue et V tension alternative. Les ions formés dans la source sont dirigés vers le filtre quadripolaire suivant l'axe Z. A l'intérieur de celui-ci, la trajectoire oscillante des ions est décrite par les équations de Mathieu. Il est possible de définir un domaine de stabilité de la trajectoire des ions pour un intervalle de rapport masse/charge. Les autres ions sont eux captés par les électrodes (trajectoire instable).

(iv) Le détecteur:

Le spectromètre de masse utilisé au laboratoire est équipé d'un channeltron et d'un cylindre de Faraday (voir *Figure I-5*). La surface interne du channeltron est un matériau électro-émetteur qui produit des électrons dès qu'un ion entre en collision avec sa surface. Les électrons émis sont ensuite détectés par la surface conductrice. La détection peut ainsi être améliorée par un facteur pouvant varier entre 10^4 et 10^8 selon la tension appliquée.

III- D. Le système d'acquisition et de traitement des données

L'acquisition des données (amplitude des pics et relevé de la température) se fait via le logiciel Transpector Ware.

Le traitement quantitatif des données est basé sur trois principes :

(i) Un composé chimique, pour des conditions opératoires identiques, possède les mêmes caractéristiques (même fragmentation et même rapport d'intensité entre les pics).

(ii) L'intensité des pics correspondant à un composé donné est proportionnelle à sa pression partielle.

(iii) L'intensité des pics est additive si les composés présents dans un même échantillon donnent un même pic de masse.

Ces trois principes se traduisent mathématiquement par un système de « n » équations linéaires. La résolution numérique de cette matrice se réalise grâce au logiciel mathématique MATHCAD qui permet de déterminer la composition d'un mélange gazeux à « n » constituants.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}$$ Pour laquelle m = n = nombres de constituants analysés.

La matrice de résolution du système à « n » équations est déterminée par étalonnage du spectromètre de masse pour l'ensemble des gaz utilisés lors des expériences en régime transitoire. Les courbes des principaux gaz analysés sont représentées dans la *Figure I-6* (CO, CO_2, O_2, H_2, Ar). Cet étalonnage, réalisé de manière périodique, permet en outre de vérifier la linéarité entre la réponse du SM et la pression partielle du gaz analysé. La variation de la sensibilité du SM est corrigée systématiquement par analyse d'un gaz étalon (ici l'hélium) au début, en cours et en fin de manipulation.

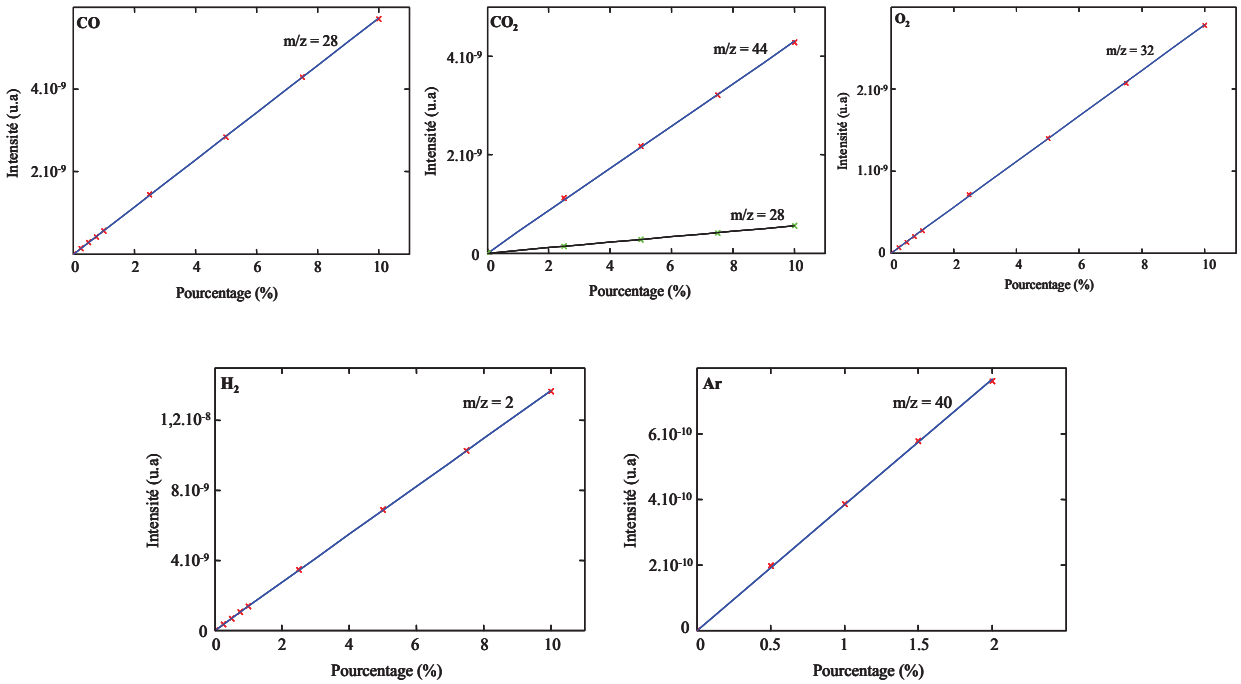


Figure I – 6 : Courbes d'étalonnage du spectromètre de masse : intensité du signal du SM en fonction de la pression partielle du gaz étalonné (% dans He).

La résolution numérique donne l'évolution des fractions molaires de chaque constituant dans le flux gazeux analysé en fonction du temps. Ces données sont ensuite converties en vitesse de réaction ou de désorption en fonction du temps puis en quantités de molécules adsorbées, produites ou désorbées par intégration sur un temps donné.

IV. Préparation des mélanges gazeux

L'étalonnage du spectromètre de masse et les études de micro-cinétique expérimentale nécessitent l'utilisation de nombreux mélanges gazeux. Ces mélanges sont réalisés au laboratoire grâce à une rampe de préparation « Trace haute précision » de la société SETARAM.

Celle-ci est équipée de différents manomètres, voies et vannes. Reposant sur la loi des gaz parfaits, elle permet de préparer des bouteilles de compositions variables du ppm à plusieurs % dans un gaz majoritaire (ici l'hélium), via un système de dilutions et détentes successives dans des volumes connus.

Les gaz utilisés pour la réalisation des différents mélanges sont fournis par la société Air Liquide et présentent une pureté de 0,9999% pour H_2, He et Ar, 99,997% pour CO et 99,9995% pour O_2.

Les teneurs des mélanges préparés grâce à cette rampe sont comparées périodiquement à celles de bouteilles étalons certifiées par AIR LIQUIDE, via IRTF ou spectromètre de masse. Aucune différence significative n'a été observée entre les 2 types de mélange.

V. Analyses texturales (BET)

Les mesures des propriétés texturales ont été réalisées par adsorption physique d'azote sur un appareil automatisé TriStar 3000 V6.04. Les échantillons sont préalablement chauffés à 200°C pendant 3 heures sous vide secondaire afin d'éliminer les espèces adsorbées sur l'échantillon, principalement l'eau contenue dans les pores.

La surface spécifique est calculée à l'aide de l'équation BET fondée sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller[12] à partir de l'isotherme de physisorption d'azote à 77 K. Le volume poreux et la répartition des rayons des pores sont déterminés par l'équation BJH (Barret, Joyner et Hallenda)[13] à partir de l'isotherme de désorption d'azote à 77K.

VI. Conclusion

Le parc expérimental présenté permet d'avoir tous les outils nécessaires à l'application des procédures pour la micro-cinétique expérimentale. Les cellules infrarouges fonctionnant en mode transmission et en mode réflexion diffuse offrent la possibilité de réaliser une étude qualitative et quantitative. La spectrométrie de masse donne accès aux différentes vitesses de réactions et aux calculs des quantités de matière mises en jeu lors de la réaction catalytique de CO/O_2.

Ces outils permettront par la suite de caractériser chacune des étapes élémentaires de la réaction CO/O_2, et notamment, la première étape clef du mécanisme : l'adsorption / désorption du CO sur les particules métalliques.

Références bibliographiques

[1] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 7254.

[2] O. Dulaurent, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *196*, 271.

[3] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2665.

[4] R. Janusz, *Catalysis Today* **2001**, *68*, 263.

[5] T. Chafik, O. Dulaurent, J. L. Gass, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 503.

[6] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.

[7] J. Couble, P. Gravejat, F. Gaillard, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2009**, *371*, 99.

[8] B. G. Li, R. D. Gonzalez, *Applied Spectroscopy* **1998**, *52*, 1488.

[9] K. Moradi, C. Depecker, J. Barbillat, J. Corset, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, *55*, 43.

[10] J. Sirita, S. Phanichphant, F. C. Meunier, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 3912.

[11] P.Kubelka, F.Munk, *Zeits.f.tech Physik* **1931**, *12*, 593.

[12] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.

[13] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373.

Chapitre II

Théorie de l'adsorption Détermination des chaleurs d'adsorption

Ce chapitre concerne le descriptif des différentes théories de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un catalyseur associé à une étude bibliographique sur les méthodes expérimentales de détermination des chaleurs d'adsorption. Leurs avantages et inconvénients seront discutés puis comparés à ceux d'une méthode originale de détermination des chaleurs d'adsorption développée au laboratoire dite méthode AEIR.

Sommaire

I. Introduction ..... - 37 -

II. Théorie de l'adsorption ..... - 38 -
II- A. Théorie des collisions ..... - 38 -
1. Vitesse d'adsorption ..... - 38 -
2. Vitesse de désorption ..... - 39 -
3. Equilibre d'adsorption(Modèle de Langmuir) ..... - 39 -
II- B. Théorie du complexe activé ..... - 40 -
1. Fonctions de partition ..... - 40 -
2. Phénomène d'adsorption ..... - 41 -
3. Phénomène de désorption ..... - 41 -
4. Equilibre d'adsorption ..... - 42 -

III. Les modèles d'adsorption ..... - 42 -
III- A.Modèle de Langmuir[2] ..... - 43 -
III- B.Modèle de Temkin[3] ..... - 43 -

IV. Méthodes expérimentales de détermination des chaleurs d'adsorption ..... - 44 -
IV- A.Microcalorimétrie ..... - 45 -
IV- B.Désorption à température programmée ..... - 47 -
IV- C.La méthode AEIR ..... - 48 -
1. Proportionnalité entre l'aire de la bande IR et la quantité adsorbée : ..... - 49 -
2. Linéarité de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement : ..... - 50 -
3. Hypothèses des espèces adsorbées localisées : ..... - 50 -
4. Intérêts de la méthode AEIR ..... - 51 -

V. Conclusion ..... - 51 -

Références bibliographiques ..... - 53 -

I. Introduction

Le présent travail concerne des réactions de catalyse hétérogène entre des composés gazeux et un catalyseur solide.

Un catalyseur a pour but de modifier le chemin réactionnel de la réaction pour favoriser sa vitesse. L'étape clef est l'interaction que le catalyseur peut avoir avec les réactifs. En présence d'un couple solide-gaz approprié, les molécules gazeuses se fixent à la surface du catalyseur suivant un phénomène spontané dit d'adsorption. Cependant, suivant les conditions expérimentales (pression partielle, température) ces molécules adsorbées peuvent retourner en phase gaz par un processus dit de désorption. Les valeurs des vitesses d'adsorption et de désorption fixent la quantité de gaz adsorbé suivant l'équilibre d'adsorption.

Ces interactions entre le catalyseur et les réactifs gazeux peuvent se classer en deux catégories :

- la physisorption : phénomène faisant intervenir les forces de Van der Waals, caractérisé par des énergies de liaison gaz/solide faibles. Ce processus ne modifie pas les orbitales électroniques de l'adsorbat.
- la chimisorption : processus faisant intervenir des forces de liaisons plus élevées et révélant une association « chimique » entre l'adsorbat et le site d'adsorption. Elle implique le recouvrement des orbitales électroniques de la molécule adsorbée et du solide.

L'adsorption d'un gaz provoque une diminution du désordre du système conduisant à une variation d'entropie (ΔS) négative. La thermodynamique impose une variation de l'enthalpie libre négative pour une transformation spontanée. Ceci implique une variation d'enthalpie (ΔH) négative suivant l'équation $\Delta G = \Delta H - T*\Delta S$. L'adsorption est donc un processus exothermique et l'énergie libérée est appelée chaleur d'adsorption (notée E). Cependant un processus endothermique ($\Delta H > 0$) n'est pas à exclure notamment dans le cas d'une chimisorption dissociative avec des espèces adsorbées mobiles sur la surface pouvant conduire à un ($\Delta S > 0$).

La valeur de la chaleur d'adsorption est une quantification de la force liant le réactif gazeux au catalyseur solide et contrôle en partie le recouvrement du solide en fonction des conditions opératoires (pression partielle et température).

Dans une première partie, la théorie de l'adsorption sera détaillée par l'intermédiaire de deux approches thermodynamiques : théorie du complexe activé et théorie cinétique des gaz. Puis une étude bibliographique sera réalisée afin de comparer les différentes techniques de détermination des chaleurs d'adsorption.

Les avantages et les inconvénients seront répertoriés pour chacune d'entre elles. Enfin une description détaillée de la méthode AEIR, technique développée au laboratoire et qui a

pour objectif la détermination des chaleurs d'adsorption des différentes espèces adsorbées formées par l'adsorption d'un gaz sur un solide en tenant compte des différents processus qui peuvent lui être associés comme l'impact du recouvrement et la reconstruction de la surface, sera effectuée.

II. Théorie de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption se décrit généralement suivant deux approches thermodynamiques : la théorie des collisions et la théorie du complexe activé.

II- A. Théorie des collisions

1. Vitesse d'adsorption

Cette théorie modélise l'adsorption comme étant le résultat d'un choc entre une molécule gazeuse (A) et la surface du catalyseur. La formule de Herz-Knudsen permet de quantifier le nombre de chocs (μ).

$$\mu = \frac{P_a}{\sqrt{(2*\pi*m_a*k*T)}} \quad \text{(chocs * m}^{-2}\text{ * s}^{-1}\text{)} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec P_a = pression partielle en gaz A (Pa)
M_A = masse moléculaire de A (g)
k = constante de Boltzmann ($J*K^{-1}$)
T = température du système (K)

La vitesse d'adsorption est donc directement proportionnelle au nombre de chocs des molécules de gaz sur des sites spécifiques à la surface du catalyseur. Dans le cadre d'une adsorption non-dissociative activée ($A_{(g)} + s \rightarrow A_{ads}$) avec une chaleur d'adsorption indépendante du recouvrement (Modèle de Langmuir), la vitesse peut être déterminée par la formule (II-2) :

$$v_a = \mu*\sigma*\exp(\frac{-Ea}{R*T})*(1-\theta) \quad \text{(molécules * site}^{-1}\text{ * s}^{-1}\text{)} \qquad \text{(II-2)}$$

Avec σ = la surface occupée par un site
E_a = l'énergie d'activation
R = constante des gaz parfait
θ = recouvrement des sites à l'instant *t* par A

De même, lors d'une adsorption dissociative ($A_{2g} + 2\ s \rightarrow 2\ A_{ads}$), la formule de la vitesse devient :

$$v_a = \mu * \sigma * \exp(\frac{-Ea}{R*T}) * (1-\theta)^2 \qquad \text{(molécules * site}^{-1}\text{ * s}^{-1}\text{)} \qquad \text{(II-3)}$$

2. Vitesse de désorption

La désorption peut intervenir par un apport énergétique suffisant. Ce phénomène peut être considéré comme une réaction de décomposition unimoléculaire. La vitesse de désorption est proportionnelle au taux de recouvrement des sites et à la constante de vitesse k_d. Le facteur de fréquence de la constante de vitesse est fixé suivant le modèle de Lindemann à 10^{13} s^{-1}.

Dans le cadre d'une désorption du premier ordre (adsorption non-dissociative), la vitesse de désorption est :

$$v_d = 10^{13} * \exp(\frac{-Ed}{R*T}) * \theta \qquad \text{(II-4)}$$

D'une manière similaire, lors d'une désorption du second ordre (adsorption dissociative), la vitesse de désorption devient :

$$v_d = 10^{13} * \exp(\frac{-Ed}{R*T}) * \theta^2 \qquad \text{(II-5)}$$

3. Equilibre d'adsorption (Modèle de Langmuir)

Les phénomènes d'adsorption et de désorption ont lieu simultanément. Il s'établit alors un équilibre d'adsorption, pour lequel $(v_a)_{éq} = (v_d)_{éq}$.

Le taux de recouvrement des sites à l'équilibre est alors donné par :

$$\left(\frac{\theta_{éq}}{1-\theta_{éq}}\right)^n = K_a * P_a \qquad \text{(II-6)}$$

Avec

$$K_a = \frac{10^{-13} * \sigma}{\sqrt{2*\pi*m_a*k*T}} * \exp\left(\frac{E}{R*T}\right) \qquad \text{(II-7)}$$

La chaleur d'adsorption est définie par : E = chaleur d'adsorption = E_d - E_a.

On obtient : pour n = 1 (adsorption dissociative) : $\theta_{éq} = \frac{K_a * P_a}{1 + K_a * P_a}$ (II-8)

Pour n = 2 (adsorption non-dissociative) : $\theta_{éq} = \dfrac{\sqrt{K_a * P_a}}{1+\sqrt{K_a * P_a}}$ (II-9)

II- B. Théorie du complexe activé

La théorie du complexe activé diffère de la théorie des collisions, puisqu'elle considère que l'adsorption des molécules gazeuses à la surface du catalyseur se fait via la formation d'un complexe activé, noté AS*, suivant l'équation suivante :

$$A_{(g)} + S \rightarrow AS^* \rightarrow AS_{(ads)}$$

Cet état transitoire conduit à un équilibre fictif entre $A_{(g)}$, S et AS*. Celui-ci peut être traité par les lois de la thermodynamique statistique et ainsi être caractérisé par les différentes fonctions de partition des espèces concernées[1]. La structure des molécules à l'état gazeux et à l'état adsorbé est ainsi prise en compte.

La vitesse d'adsorption est donnée par :

$$V_a = \frac{k*T}{h} * K^{\circ}_c * \left[A_g\right] * \left[S\right] \qquad \text{(II-10)}$$

Avec K°_c étant une pseudo-constante d'équilibre exprimée suivant la formule :

$$K^{\circ}_c = \frac{Z^{\circ *}_{AS*}}{Z^{\circ}_{Ag} * Z^{\circ}_S} * \exp\left(-\frac{Ea}{R*T}\right) \qquad \text{(II-11)}$$

où Z° sont les fonctions de partition du complexe, des molécules et du site respectivement.

1. Fonctions de partition

La fonction de partition est une grandeur caractérisant les propriétés statistiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Elle correspond, pour un gaz, au produit des 3 fonctions de partition dépendantes des énergies de translation, de rotation et de vibration. Les énergies électroniques et nucléaires ne sont pas prises en compte.

Fonction de partition de translation : $Z^0_t = \left(\dfrac{2*\pi*m*k*T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ (II-12)

Fonction de partition de rotation : $Z_r = \sum (2J+1) * \exp\left(-\dfrac{J*(J+1)*\theta_r}{T}\right)$ (II-13)

Où J est le nombre quantique de rotation et θ_r est la température caractéristique de rotation. En catalyse, les gammes de température généralement utilisées amènent à la simplification suivante : $\theta_r << T$ et en tenant compte de la symétrie de la molécule, la

contribution de la rotation à la fonction de partition devient $Z_r = \frac{T}{\sigma * \theta_r}$ pour une molécule linéaire (avec σ = 1 ou 2 pour une molécule de type A-A et A-B).

Pour une molécule non-linéaire, Z_r devient $Z_r = \sqrt{\pi} * \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma * \sqrt{\theta_1 * \theta_2 * \theta_3}}$ où θ_1, θ_2, θ_3 sont les températures caractéristiques de rotation correspondant aux 3 degrés de liberté de rotation.

<u>Fonction de partition de vibration :</u> $$Z_v = \prod_j \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vj}}{T}\right)} \qquad \text{(II-14)}$$

Où j varie de 1 à 3N-X, N étant le nombre d'atomes constituant la molécule et X = 6 ou 5 pour une molécule non linéaire et linéaire respectivement.

Si $\theta_v << T$, alors $Z_v = 1$ (cas fréquent)

Si $\theta_v >> T$, alors $Z_v = \frac{T}{\theta_v}$.

2. Phénomène d'adsorption

La fonction de partition du site S est égale à 1, puisque seule la vibration est possible et contribue à la fonction. La fonction de partition de la molécule de gaz A est équivalente à la fonction de partition de translation (les contributions de la vibration et la rotation sont souvent négligées dans la gamme de températures étudiées).

L'espèce adsorbée est considérée comme localisée ce qui permet de s'affranchir de la contribution de la fonction de partition de translation soit $Z°_{(AS*)} = 1$. Cette hypothèse est celle proposée pour la méthode AEIR et a été validée par Tompkins qui justifie le caractère localisé par le fait que le temps de séjour de la molécule sur un site est plus grand que le temps mis pour passer d'un site à un autre. Le cas d'une adsorption non localisée n'est pas considéré.

Après simplification des formules (II-10) et (II-11), la vitesse d'adsorption est donnée par :

$$Va = \frac{d\theta}{dt} = \frac{h^2}{(2*\pi*m*k*T)^{\frac{3}{2}}} * \exp\left(-\frac{Ea}{R*T}\right) * (1-\theta) * P_A \quad (s^{-1}) \qquad \text{(II-15)}$$

3. Phénomène de désorption

L'étape de désorption considère que l'espèce adsorbée AS_{ads} désorbe via le même complexe activé AS* (principe de la réversibilité microscopique) pour donner $A_{(g)}$ et S suivant la réaction : $AS_{ads} \rightarrow AS^* \rightarrow A_{(g)} + S$.

La vitesse de désorption est donnée par : $V_d = \frac{k*T}{h} * K^*_c * [AS_{ads}]$ (II-16)

Avec $K^*_c = \frac{Z^{\circ *}_{AS*}}{Z^\circ_{ASads}} * \exp\left(-\frac{Ed}{R*T}\right)$. (II-17)

Les espèces AS_{ads} et AS* ont des structures similaires, leurs fonctions de partition sont donc égales. La vitesse de désorption devient :

$$V_d = -\frac{d\theta}{dt} = \frac{k*T}{h} * \exp\left(-\frac{Ed}{R*T}\right) * \theta \quad (s^{-1}) \qquad \text{(II-18)}$$

Le facteur ($\frac{k*T}{h}$) est très proche de celui de la théorie des collisions. En effet, pour $T = 300$ K, ($\frac{k*T}{h}$) $\approx 10^{13}$ s^{-1}.

4. Equilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption étant atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, les équations (II-15) et (II-18) donnent l'expression du coefficient d'adsorption :

$$K_a = \frac{h^3}{k*(2*\pi*m*k)^{\frac{3}{2}}} * \frac{1}{T^{\frac{5}{2}}} * \exp\left(-\frac{E}{R*T}\right) \qquad \text{(II-19)}$$

avec $E = E_d - E_a$ = chaleur d'adsorption de A.

III. Les modèles d'adsorption

Il existe de nombreux modèles d'adsorption, parmi lesquels ceux de Langmuir, Temkin et Freundlich qui sont les plus fréquemment utilisés pour modéliser des données expérimentales. L'ensemble de ces modèles ont une base d'hypothèses communes :

- l'adsorption a lieu sur les sites en surface, et leur nombre étant connu, l'adsorption se limite à une mono-couche,
- une molécule s'adsorbe sur un site libre. Si le site est occupé, la molécule frappe la surface de manière élastique, et retourne en phase gaz sans perte d'énergie cinétique,
- une molécule adsorbée est désorbée dès lors que les vibrations transmises par le réseau du solide lui fournissent une énergie supérieure ou égale à sa chaleur d'adsorption,
- à l'équilibre, les vitesses de désorption et d'adsorption sont égales.

III- A. Modèle de Langmuir[2]

Le modèle de Langmuir a été le premier modèle proposé, il repose sur deux hypothèses supplémentaires : (i) la surface est idéalement homogène et par conséquent tous les sites sont équivalents, (ii) il n'existe pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées sur des sites voisins. Ceci signifie que la chaleur d'adsorption est indépendante du recouvrement des sites.

A l'équilibre d'adsorption, la théorie des collisions et la théorie du complexe activé mènent à des expressions similaires du taux de recouvrement des sites par les espèces adsorbées mais les coefficients d'adsorption n'ont pas les mêmes expressions :

$$\theta_{éq} = \frac{(K_a * P_a)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_a * P_a)^{\frac{1}{n}}} \qquad \text{(II-20)}$$

avec n = 1 ou 2 pour l'adsorption non dissociative et dissociative respectivement.

Le modèle de Langmuir est un des plus utilisés en catalyse mais il possède de nombreux inconvénients. Il ne correspond que très rarement aux observations expérimentales en particulier pour de larges domaines de pression et de températures. Ceci est en partie due à l'hétérogénéité des sites superficiels. De même, les interactions entre les espèces adsorbées (augmentation du recouvrement) ne sont pas prises en compte dans le modèle.

D'autres modèles ont été développés afin de répondre de manière plus précise aux résultats expérimentaux. Ces modèles ont principalement comme base le modèle de Langmuir en ajoutant des contraintes sur la chaleur d'adsorption afin de prendre en compte la non-uniformité des sites d'adsorption. Ces sites superficiels sont différenciés en admettant une fonction de distribution de la chaleur d'adsorption (hétérogénéité intrinsèque ou induite). La prise en compte de cette hétérogénéité a amené au modèle de Temkin.

III- B. Modèle de Temkin[3]

Le modèle de Temkin est basé sur une variation linéaire de la chaleur d'adsorption des espèces adsorbées en fonction du recouvrement.

Le taux de recouvrement de l'ensemble des sites est donné par :

$$\theta = \int \frac{K(E) * P_a}{1 + K(E) * P_a} * \frac{dN}{N} \qquad \text{(II-21)}$$

Avec $\frac{dN}{N} = \frac{dE}{\Delta E}$, $\Delta E = E_0 - E_1$

Soit

$$\theta = \int \frac{K(E)P_a}{1+K(E)P_a}\frac{dE}{\Delta E} \quad , \quad \Delta E = E_0 - E_1 \qquad \text{(II-22)}$$

Avec E_0 = chaleur d'adsorption à faible recouvrement et E_1 = chaleur d'adsorption à fort recouvrement.

L'expression du coefficient d'adsorption est fournie par la théorie du complexe activé en supposant que les espèces adsorbées sont localisées :

$$\mathrm{K(E)} = \frac{\mathrm{h}^3}{\mathrm{k.(2\pi.m.k)}^{3/2}} \cdot \frac{1}{\mathrm{T_a}^{5/2}} \cdot exp\left(\frac{E}{R.T_a}\right) \qquad \text{(II-23)}$$

L'intégrale (II-22) devient :

$$\theta = \frac{R.T_a}{E_0 - E_1} \cdot ln\left(\frac{1+K(E_0).P_a}{1+K(E_1).P_a}\right) \qquad \text{(II-24)}$$

D'autres modèles d'adsorption ont été élaborés pour prendre en compte l'hétérogénéité des sites comme le modèle d'adsorption de Freundlich qui diffère par sa fonction de distribution qui est de forme exponentielle.

IV. Méthodes expérimentales de détermination des chaleurs d'adsorption

La première étape clef dans un mécanisme de réaction catalytique (catalyse hétérogène) est l'adsorption. L'une des manières d'étudier et de caractériser cette étape est de déterminer les chaleurs d'adsorption de l'espèce adsorbée. Pour cela, les procédures les plus couramment utilisées sont (i) la Désorption à Température Programmée (DTP) afin d'obtenir des informations sur la cinétique de désorption, (ii) la microcalorimétrie pour mesurer la chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une molécule, ou (iii) des techniques reposant sur des mesures réalisées à l'équilibre d'adsorption[4, 5]. Chacune de ces méthodes présentent des avantages mais aussi quelques inconvénients.

Celles-ci font intervenir différentes possibilités de calcul pour déterminer les chaleurs d'adsorption. Les différentes mesures possibles sont :

- la chaleur intégrale (q_{int}), qui correspond à l'énergie libérée lors de l'adsorption d'une quantité n_{ads} dans les conditions de l'expérience,
- la chaleur différentielle (q_{diff}), qui correspond à la pente de la courbe $q_{int} = f(n_{ads})$, déterminée à partir de différentes valeurs de chaleur intégrale en fonction de la

quantité adsorbée (expériences avec plusieurs pressions d'adsorption) $q_{diff} = \left(\frac{\delta q_{\text{int}}}{\delta n} \right)_{T,A}$

- la chaleur isostérique (q_{iso}) : signifiant littéralement chaleur à même taux de recouvrement, est déterminée en utilisant la formule de Clausius-Clapeyron après les mesures du taux de recouvrement pour différentes conditions expérimentales en isobare ou isotherme. A partir des courbes obtenues, la chaleur isostérique est déterminée via la relation : $\left(\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \right)_{\theta} = -\frac{q_{iso}}{RT}$ (II-25)

Les chaleurs isostériques ont notamment été utilisées par Bianchi et coll[6, 7] pour les systèmes CO/Pt et CO/Ir afin de confirmer les résultats obtenus grâce à la méthode AEIR.

IV- A. Microcalorimétrie

La microcalorimétrie est une science qui permet la mesure de la chaleur dégagée lors de différents phénomènes endothermiques ou exothermiques. Dans le cas de l'adsorption d'une molécule sur la surface d'un matériau, la variation d'enthalpie ($\Delta H<0$) du système « adsorbant + adsorbat » entraîne la libération d'une certaine quantité de chaleur. Celle-ci est mesurée dans un calorimètre adapté. Grâce à ces mesures, la chaleur intégrale et les chaleurs différentielles peuvent être obtenues. Dans ce dernier cas, pour une température d'adsorption fixée, des quantités croissantes d'adsorbat sont envoyées sur le catalyseur solide afin d'obtenir l'évolution de la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement.

Cet appareillage est un outil très apprécié en catalyse hétérogène[5] et notamment pour mesurer l'énergie caractérisant la force d'adsorption d'une molécule sur une surface donnée[8]. La microcalorimétrie a été largement utilisée dans le cadre d'adsorption de molécules basiques sur des sites métalliques sous forme oxydés[8], mais aussi sur des sites métalliques réduits. Cependant, de nombreuses difficultés apparaissent pour conserver les sites métalliques sous forme réduits à cause des durées de manipulation qui favorisent l'empoisonnement via des traces d'espèces oxygénées (O_2, H_2O, CO, CO_2)[9].

De nombreuses avancées techniques ont permis de développer la microcalorimétrie « d'adsorption »[10]. Tout d'abord Gravelle et coll[11, 12] ont été parmi les premiers à réaliser ce type d'expérience sur des métaux supportés (nickel) en utilisant le microcalorimètre Tian-Calvet, sous flux de chaleur[13, 14], du nom d'un célèbre chercheur marseillais. Par la suite, celui-ci a pu être couplé à des appareils d'analyse quantitative, afin de déterminer les quantités exactes adsorbées et d'obtenir ainsi les isothermes d'adsorption.

Toutefois, une large gamme de différents calorimètres s'est développée ces dernières années permettant l'étude de nombreux métaux supportés : travaux de Vannice et coll[15-17] sur platine supporté sur un microcalorimètre DSC (Differential Scanning Calorimetry), travaux de Ponec et Cerny[18-21] sur un calorimètre isopéribolique.

Une avancée récente en calorimétrie a été réalisée par l'équipe de King et coll[22-26], en développant un outil dit microcalorimètre SCAC (Single Crystal Adsorption Calorimeter) permettant d'étudier la chaleur d'adsorption sur des monocristaux.

Malgré ces avancées technologiques qui ont permis le développement et l'amélioration de la microcalorimétrie d'adsorption, cette technique possède deux inconvénients majeurs dans l'optique d'une application de la micro-cinétique expérimentale.

(1) L'un des inconvénients de la microcalorimétrie est de fournir une valeur moyenne de la chaleur d'adsorption lorsque plusieurs espèces adsorbées sont présentes. A faible recouvrement, seules les espèces adsorbées fortement seront prises en compte, à contrario à fort recouvrement les espèces faiblement et fortement adsorbées sont considérées, entraînant une diminution des chaleurs d'adsorption. Celle-ci peut provenir de différents phénomènes : la présence de différentes espèces adsorbées, la diminution linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement, à un effet de « bande »[27] et un effet de couche[28], ce dernier étant lié à un effet de diffusion du gaz vers l'intérieur des pores. Le cas de l'adsorption de CO sur Pd/Al_2O_3 peut servir d'illustration. Les chaleurs d'adsorption différentielles obtenues par microcalorimétrie sur un catalyseur à base de Pd supporté sur alumine ont été étudiées par Guerrero-Ruiz et coll[29]. L'étude est complétée par une étude infrarouge qui montre que trois espèces CO adsorbées sont présentes sur le catalyseur : des espèces CO linéaires, pontées et multi-liées. Les chaleurs d'adsorption sont dans la gamme 210-170 kJ/mol, pour des recouvrements faibles, 140-120 kJ/mol pour des recouvrements moyens et 95-60 kJ/mol pour des recouvrements élevés. Cependant les auteurs n'ont pas pu différencier les contributions de chaque espèce à ces mesures. A titre de comparaison, la méthode AEIR développée au laboratoire a permis la détermination des chaleurs d'adsorption individuelles des deux espèces adsorbées majoritaires sur la surface comme l'ont montré Dulaurent et coll[30] : E_0 = 92 et E_1 = 54 kJ/mol pour l'espèce CO linéairement adsorbée et E_0 = 168 kJ/mol et E_1 = 92 kJ/mol pour l'espèce CO adsorbée de manière pontée. De ce fait, les valeurs obtenues peuvent correspondre à des moyennes des chaleurs d'adsorption des différentes espèces présentées par Guerrero-Ruiz et coll[29].

(2) Le deuxième inconvénient provient du fait que les expériences ne sont pas réalisées sous équilibre d'adsorption comme l'a montré Dumesic et coll[31, 32]. Les auteurs ont étudié l'adsorption de CO sur Pt/SiO_2 par microcalorimétrie pour mesurer la chaleur différentielle. Les résultats ont montré que la chaleur différentielle d'adsorption augmente avec la température d'adsorption. Les auteurs ont expliqué cela par un non-équilibre

d'adsorption impliqué par le fait que les mesures sont réalisées par augmentation progressive de la quantité de CO adsorbée. En effet, à basse température, l'ensemble des sites métalliques de platine n'interagit pas avec le CO de manière égale. Ce phénomène est amplifié dans le cas d'espèces fortement adsorbées, ce qui entraîne un gradient de recouvrement dans l'échantillon, moyennant les résultats.

En conclusion, la microcalorimétrie est un outil qui permet d'accéder aux chaleurs d'adsorption mais présentant des inconvénients significatifs dans la perspective du développement et de l'application de la micro-cinétique expérimentale : (i) l'impossibilité d'accéder aux chaleurs d'adsorption individuelles de chaque espèce en cas de présence simultanée de plusieurs espèces adsorbées, (ii) la difficulté de vérifier l'impact de la présence d'impuretés pouvant contaminer l'échantillon[33], (iii) la possibilité de réactions parallèles à l'adsorption, (iv) le fait que pour des températures basses (300 K) l'adsorption ne s'effectue pas sous équilibre d'adsorption.

IV- B. Désorption à température programmée

Les espèces adsorbées en surface des catalyseurs ne peuvent désorber que lors d'un apport d'énergie suffisant. Cet apport peut être réalisé en augmentant progressivement la température du système. Cette technique est appelée : la désorption à température programmée. Elle est couramment utilisée afin de déterminer l'énergie d'activation de désorption des espèces adsorbées, les ordres cinétiques des processus de désorption et la quantité d'espèces adsorbées.

Les premiers travaux de DTP ont été réalisés par Carter[34], Redhead[35] et Amenomiya et Cvetanovic[36] en 1962 et 1963 respectivement. Cette technique est effectuée en réalisant l'adsorption d'un gaz sur une surface, puis après refroidissement (à une température limitant la désorption) à réaliser une élévation programmée de la température généralement avec une montée linéaire (β). Le chauffage se fait soit sous vide soit sous flux de gaz inerte par différentes méthodes (effet Joule, rayonnement, induction). Un spectromètre de masse est fréquemment utilisé pour analyser les espèces gazeuse désorbant de l'échantillon.

La vitesse de désorption est donnée par la relation :

$$V_d = -\frac{d\theta}{dt} = k_d * \theta^n \quad \text{avec la constante de vitesse : } k_d = \upsilon_d * \exp\left(-\frac{E_d}{R*T}\right)$$

Où υ_d= facteur de fréquence = 10^{13} s^{-1}

n = 1 et 2 pour les cas d'adsorption sans et avec dissociation

E_d = énergie d'activation de désorption (J/mol)

L'évolution de la vitesse de désorption en fonction de la température présente un profil de pic passant par un maximum à la température T_m, permettant de déterminer l'énergie d'activation de désorption. Au sommet du pic la dérivée de la vitesse est nulle donnant :

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{\upsilon_d}{\beta_m} * n * \theta_m^{n-1} * \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) \qquad \text{(II-26)}$$

Les désorptions d'ordre 1 et 2 donnent des pics asymétriques et symétriques respectivement. La résolution de cette équation permet d'obtenir les valeurs de E_d et υ_d.

Cependant, dans la pratique, les mesures expérimentales peuvent être influencées par différents phénomènes comme la ré-adsorption, puisque la pression partielle en CO lors de la désorption sous atmosphère inerte n'est pas négligeable sur toute la gamme de température étudiée. D'autres processus peuvent influencer la valeur des chaleurs obtenues tels que (i) des réactions parallèles comme la dissociation de CO, (ii) un phénomène de contamination de l'échantillon par des impuretés, (iii) des processus de transfert de masse et de chaleur comme l'ont montré Gorte et coll[37, 38]. Ces auteurs ont établi un jeu de 6 critères permettant, à partir des conditions expérimentales utilisées, d'estimer la contribution de différents processus affectant un signal TPD.

En conclusion si les procédures DTP sont bien adaptées à l'étude d'espèces adsorbées sur des surfaces modèles comme les monocristaux qui permettent dans les conditions de la science des surfaces de s'affranchir de nombreuses difficultés, leur utilisation avec des catalyseurs conventionnels est plus délicate. Pour une meilleure exactitude, ces expériences doivent être réalisées dans des conditions expérimentales respectant des critères précis dont ceux proposés par Gorte et coll[37, 38].

IV- C. La méthode AEIR

L'approche d'une réaction catalytique par la micro-cinétique expérimentale impose de s'intéresser à chaque étape élémentaire, et donc à l'adsorption de chaque espèce adsorbée présente. Ceci a conduit au développement d'une technique originale de mesure de la chaleur d'adsorption par D. Bianchi et coll[39] en utilisant la spectroscopie infrarouge en mode transmission pour une exploitation quantitative. L'une des originalités de la méthode est basée sur le fait que la spectroscopie infrarouge offre un moyen d'accroître la résolution de l'analyse de la surface en permettant de différencier les contributions des différentes espèces adsorbées à la chaleur d'adsorption du gaz. Cette méthode dite AEIR (Adsorption Equilibrium Infra Red spectroscopy) a été développée en considérant l'adsorption de CO à 300 K sur Pt/Al_2O_3[7, 40] sous P_{CO} = 1 kPa. Dans ces conditions ont été détectées trois espèces CO adsorbées : linéaires, pontées et trois fois coordinées.

La méthode permet une détermination aisée et précise de la chaleur d'adsorption de chaque espèce adsorbée à différents recouvrements θ et ceci même en présence d'espèces co-adsorbées ce qui représente un avantage significatif par rapport aux autres techniques.

La méthode AEIR consiste principalement à utiliser l'intensité des bandes infrarouges pour déterminer l'évolution du taux de recouvrement de chaque espèce adsorbée en fonction de la température d'adsorption et sous une pression partielle en adsorbat constante. L'exploitation des données peut se faire via deux méthodes :

(i) soit en déterminant la chaleur isostérique à différents taux de recouvrement, à partir de plusieurs courbes expérimentales $\theta = f(T_a)$ obtenues par variation de la pression d'adsorption. Cette exploitation des données a cependant les inconvénients classiques de cette procédure : (a) il faut réaliser un grand nombre d'isothermes ou d'isobares pour valider les valeurs des chaleurs d'adsorption, (b) les erreurs expérimentales ont un fort impact sur les valeurs des chaleurs isostériques, (c) pour les chaleurs d'adsorption élevées la gamme de recouvrement est limitée et (d) cette procédure ne valide pas une expression mathématique pour le coefficient d'adsorption ce qui est une étape importante de l'approche d'une réaction catalytique par la microcinétique.

(ii) soit en déterminant les chaleurs d'adsorption à $\theta = 0$ et $\theta = 1$ permettant une superposition des courbes expérimentales et théoriques de $\theta = f(T_a)$. Les différentes études menées pour le développement de la méthode AEIR ont montré que celles-ci sont fournies soit par le modèle de Temkin, soit par le modèle de Langmuir.

Pour son développement, la méthode AEIR a utilisé différentes approximations 1), 2) et 3) qui ont été justifiées au cours de différents travaux.

1. Proportionnalité entre l'aire de la bande IR et la quantité adsorbée :

La méthode AEIR repose sur l'hypothèse de la proportionnalité entre l'aire de la bande infrarouge et la quantité de molécules adsorbées en surface sur l'ensemble de la gamme de recouvrement ($\theta = 0$ à 1).

Le taux de recouvrement d'une espèce adsorbée X à T_a et P_a est donné par :

$$\theta_x(T_a, P_a) = \frac{A(T_a, P_a)}{A_{max}} \qquad \text{(II-27)}$$

où $A(T_a,P_a)$ et A_{max} sont les aires des bandes infrarouges à T_a, P_a et à saturation des sites respectivement.

Lors du développement de la méthode AEIR la proportionnalité entre l'aire de la bande IR de l'espèce CO linéaire et sa quantité sur une surface a été validée en comparant les courbes du taux de recouvrement = *f*(température d'adsorption) obtenues par FTIR et par des mesures volumétriques obtenues à l'aide d'un spectromètre de masse sur le catalyseur

2,9%Pt/Al_2O_3[40]. La linéarité entre l'aire de la bande IR de l'espèce CO linéaire et sa quantité sur la surface a pu être vérifiée pour un recouvrement compris entre 0,6 et 1 (1 seule espèce CO linéairement adsorbée présente à hautes températures), malgré la contribution, lors des mesures volumétriques à hautes températures, de divers processus superficiels. Pour confirmer la linéarité, une étude similaire a été entreprise sur l'espèce linéaire CO adsorbée sur des sites Cu° à la surface du catalyseur 4,7%Cu/Al_2O_3[41, 42]. Le système CO/Cu permet d'éliminer les difficultés rencontrées sur Pt/Al_2O_3 afin de vérifier la linéarité sur l'ensemble du taux de recouvrement ($\theta = 0$ à 1). En effet par spectroscopie infrarouge il est observé que l'adsorption de CO à 300 K sous P_{CO} = 1 kPa sur Cu/Al_2O_3 donne une seule bande IR à 2092 cm^{-1} attribuée à une espèce linéaire. Cette espèce a une chaleur d'adsorption nettement plus faible que l'espèce linéaire sur les particules de platine. Ceci a permis d'établir que les courbes $\theta = f(T_a)$ obtenues soit par FTIR *in situ* soit par mesures volumétriques sont identiques pour une même pression d'adsorption P_a sur toute la gamme de recouvrement.

Une étude similaire a été réalisée avec un catalyseur Ir/Al_2O_3[6]. Ceci permet d'admettre que la proportionnalité entre la bande infrarouge et la quantité de l'espèce adsorbée analysée est valable pour tous types d'espèces adsorbées et de surface. Ceci permet d'utiliser les courbes expérimentales $\theta_{exp} = f(T_a)$ de chaque espèce adsorbée pour déterminer leurs chaleurs d'adsorption.

2. Linéarité de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement :

L'hypothèse d'une évolution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement a été justifiée en calculant les chaleurs isostériques pour le système CO/Pt[6, 7]. A partir des différentes courbes du taux de recouvrement en fonction de la température obtenues pour trois pressions d'adsorption différentes, la chaleur isostérique pour différents taux de recouvrement est déterminée grâce à l'équation de Clausius-Clapeyron. Les valeurs obtenues sont en parfait accord avec celles obtenues par la méthode AEIR, confirmant la validité d'une diminution linéaire de la chaleur isostérique avec le taux de recouvrement.

3. Hypothèse des espèces adsorbées localisées :

L'hypothèse d'espèces localisées permet d'admettre que le coefficient d'adsorption est donné par la relation (II-23) et que l'approximation de Temkin amène à la relation (II-24).
Pour valider cette hypothèse, la comparaison entre les valeurs des chaleurs d'adsorption obtenues grâce au modèle de Temkin et les valeurs des chaleurs isostériques à différents recouvrements a été effectuée. En effet, la détermination des chaleurs isostériques ne nécessitent pas d'hypothèse sur le caractère localisé des espèces.

Cette comparaison a été réalisée pour les systèmes CO/Pt[6, 7] et CO/Ir[6, 7]. Les valeurs de E_0 et E_1 ont été déterminées sur ces deux catalyseurs, pour les espèces CO linéaires et celles-ci montrent un très bon accord avec les chaleurs isostériques déterminées. Ces données

ont permis de confirmer le bon accord entre les différentes données et de valider le caractère localisé des espèces.

4. Intérêts de la méthode AEIR

L'intérêt principal de la méthode AEIR est de pouvoir déterminer les chaleurs d'adsorption de chaque espèce adsorbée à partir d'une seule isobare d'adsorption. Cette simplicité expérimentale permet de pouvoir appliquer cette méthode à de nombreux solides et d'étudier les impacts de différents paramètres sur la chaleur d'adsorption pour les catalyseurs métalliques supportés comme la nature du support[43], la méthode de préparation[44], le degré d'oxydation[42] et la dispersion du métal[45] et la présence de particules bimétalliques[39, 46].

La méthode AEIR a ainsi été appliquée sur les catalyseurs métalliques suivants supportés sur Al_2O_3 : Pt[7, 39, 40], Pd[30], Cu[42], Ir[6], Ni[47], Ag[4]. Ceci a permis de déterminer les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO rencontrées sur chaque catalyseur (linéaire, pontée, trois-fois coordinées, gem-dicarbonyles).

Cette technique présente un autre intérêt primordial : elle permet d'étudier la chaleur d'adsorption d'une espèce en présence d'autres espèces co-adsorbées telles que O_2, H_2, CO_2[48]. Ces résultats montrent que la possible contamination de l'échantillon pendant la durée d'une manipulation n'impacte pas les résultats obtenus. Ce point est très avantageux comparé aux autres techniques (microcalorimétrie et TPD) qui sont fortement influencées par la présence de « polluants ».

La méthode AEIR peut aussi s'appliquer pour l'étude de l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques comme ZrO_2[49] ou TiO_2[50] pouvant servir de supports pour les catalyseurs métalliques supportés.

La méthode AEIR est aussi applicable à toutes les molécules caractérisées par une bande infrarouge : par exemple les chaleurs d'adsorption des espèces NO adsorbées sur Pt [51].

V. Conclusion

La présence de différentes phases (ici solide et gazeuse) nécessite de porter un vif intérêt à ce qui se passe dans la zone interfaciale. La présentation des différentes théories thermodynamiques de l'adsorption (théorie du complexe activé, théorie des collisions) permet d'avoir une vue d'ensemble sur les modèles qu'il est possible d'utiliser pour caractériser l'étape de chimisorption. Il a été vu que cette étape peut se définir suivant le taux de recouvrement mais surtout suivant la chaleur d'adsorption de l'espèce adsorbée.

Différentes méthodes analytiques permettent la détermination des chaleurs d'adsorption comme la microcalorimétrie, la TPD et la méthode AEIR. L'étude bibliographique montre que les deux premières méthodes ne peuvent convenir dans le cadre de l'application de l'approche micro-cinétique expérimentale.

L'impact de la contamination de l'échantillon sur les chaleurs d'adsorption et principalement l'impossibilité d'obtenir les chaleurs d'adsorption de chaque espèce adsorbée sont des inconvénients rédhibitoires pour notre étude.

La méthode AEIR est la seule technique capable de répondre à nos attentes et apparaît comme l'outil indispensable pour l'application de l'approche micro-cinétique expérimentale. Elle permet de caractériser parfaitement la première étape élémentaire qu'est l'adsorption sur la surface via les chaleurs d'adsorption de chaque espèce réactive adsorbée. Cette méthode est utilisée uniquement par analyse infrarouge en mode transmission.

Cependant, l'étude de catalyseurs solides présentant soit des difficultés à être compactés sous forme de pastille soit une transparence aux rayons infrarouges semble impossible par cette technique. C'est dans ce cadre que l'étude de l'application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse a été réalisée.

Références bibliographiques

[1] A.Pacault, *Edts Masson et Cie* **1963**.
[2] I. Langmuir, *Physical Review* **1915**, *6*, 79.
[3] M.Temkin, *Acta Physicochimica* **1935**, *3*, 312.
[4] P. Gravejat, S. Derrouiche, D. Farrussengn, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 9496.
[5] N. Cardonamartinez, J. A. Dumesic, *Advances in Catalysis* **1992**, *38*, 149.
[6] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2665.
[7] O. Dulaurent, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *196*, 271.
[8] B. E. Spiewak, R. D. Cortright, J.A.Dumesic, G.Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis* **1997**, *A*.
[9] B. E. Spiewak, J. A. Dumesic, *Thermochimica Acta* **1998**, *312*, 95.
[10] S. Cerny, *Surface Science Reports* **1996**, *26*, 3.
[11] J. J. Prinsloo, P. C. Gravelle, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1980**, *76*, 512.
[12] J. J. Prinsloo, P. C. Gravelle, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1982**, *78*, 273.
[13] E. Calvet, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **1948**, *226*, 1702.
[14] N.Cardona-Martinez, J.A.Dumesic, *Adv.Catal.* **1992**, *38*, 149.
[15] M. A. Vannice, L. C. Hasselbring, B. Sen, *Journal of Catalysis* **1985**, *95*, 57.
[16] M. A. Vannice, L. C. Hasselbring, B. Sen, *Journal of Catalysis* **1986**, *97*, 66.
[17] M. A. Vannice, L. C. Hasselbring, B. Sen, *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 2972.
[18] S. Cerny, V. Ponec, L. Hladek, *Journal of Catalysis* **1966**, *5*, 27.
[19] V. Ponec, Z. Knor, S. Cerny, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1965**, *30*, 208.
[20] V. Ponec, Z. Knor, S. Cerny, *Journal of Catalysis* **1965**, *4*, 485.
[21] S. Cerny, V. Ponec, *Catalysis Reviews* **1968**, *2*, 249.
[22] A. Stuck, C. E. Wartnaby, Y. Y. Yeo, J. T. Stuckless, N. AlSarraf, D. A. King, *Surface Science* **1996**, *349*, 229.
[23] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, *Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 1990.
[24] R. Kose, W. A. Brown, D. A. King, *Surface Science* **1998**, *402*, 856.
[25] H. Gross, C. T. Campbell, D. A. King, *Surface Science* **2004**, *572*, 179.
[26] V. Fiorin, D. Borthwick, D. A. King, in *Model Systems in Catalysis: Single Crystals to Supported Enzyme Mimics*, pp. 175.
[27] D. Brennan, J. M. Jackson, *Proceedings of the Chemical Society of London* **1963**, 375.
[28] O.Beek, *Adv.Catal.* **1951**, *2*, 151.
[29] A. Guerrero-Ruiz, S. W. Yang, Q. Xin, A. Maroto-Valiente, M. Benito-Gonzalez, I. Rodriguez-Ramos, *Langmuir* **2000**, *16*, 8100.
[30] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 237.
[31] R. M. Watwe, B. E. Spiewak, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Catalysis Letters* **1998**, *51*, 139.
[32] S. G. Podkolzin, J. Y. Shen, J. J. de Pablo, J. A. Dumesic, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4169.
[33] B. E. Spiewak, J. A. Dumesic, *Thermochimica Acta* **1997**, *290*, 43.
[34] C.Carter, *Vacuum* **1962**, *12*, 245.
[35] P.A.Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203.
[36] Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *Journal of Physical Chemistry* **1963**, *67*, 144.

[37] R. J. Gorte, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1982**, *184*, 73.
[38] R. J. Gorte, *Journal of Catalysis* **1982**, *75*, 164.
[39] T. Chafik, O. Dulaurent, J. L. Gass, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 503.
[40] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.
[41] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 7254.
[42] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6001.
[43] P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, P. Vernoux, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2005**, *278*, 223.
[44] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *192*, 273.
[45] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2003**, *218*, 447.
[46] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *192*, 262.
[47] S. Derrouiche, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2006**, *313*, 208.
[48] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Langmuir* **2001**, *17*, 5496.
[49] O. Dulaurent, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2001**, *207*, 211.
[50] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13010.
[51] A. Bourane, O. Dulaurent, S. Salasc, C. Sarda, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2001**, *204*, 77.

Chapitre III

Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse

Ce chapitre est consacré à l'application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse. La méthode AEIR a été précédemment développée au laboratoire en mode transmission[1]. La possibilité d'appliquer celle-ci en mode réflexion diffuse fait partie du développement des outils pour la micro-cinétique expérimentale permettant d'étudier des réactions sur des catalyseurs soit difficilement comprimables soit peu transparents aux infrarouges. L'étude porte dans un premier temps sur l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques qui ne nécessitaient pas des conditions expérimentales rigoureuses vis-à-vis de la présence de traces d'oxygène puis sur les catalyseurs devant être utilisés à l'état réduit. Le contenu de ce chapitre a donné lieu à deux publications parues (**Annexes A et B**). Le chapitre est un résumé détaillé de ces travaux.

Sommaire

I. Introduction ..... -57-

II. Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse : cas de l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques (Annexe A)..... -58-

II- A. Conditions nécessaires pour une exploitation quantitative :..... -58-

II- B. Cas de l'adsorption de CO sur TiO_2 : ..... -59-

II- C. Cas de l'adsorption de CO sur CuO/Al_2O_3 :..... -61-

III. Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse : cas des espèces CO adsorbées sur des particules métalliques réduites ..... -63-

III- A. Cas de l'adsorption de CO sur Cu°/Al_2O_3 :..... -64-

III- B. Cas de l'adsorption de CO sur x %Fe/Al_2O_3 (avec x =1 et 5):..... -66-

1. Cas de l'adsorption de CO sur 1 % Fe/Al_2O_3 :..... -66-

2. Cas de l'adsorption de CO sur 5 % Fe/Al_2O_3 : ..... -67-

III-C. Conclusion de l'étude de l'adsorption sur x %Fe/Al_2O_3 ..... -70-

IV. Conclusion ..... -71-

Références bibliographiques…… -72-

I. Introduction

L'approche des réactions catalytiques par la micro-cinétique expérimentale impose de développer les outils nécessaires à la mesure des paramètres cinétiques des étapes superficielles en particulier des étapes d'adsorption et de désorption des réactifs qui fixent aux basses températures le recouvrement des surfaces. Dans le cas des réactions impliquant le CO, la méthode AEIR développée au laboratoire permet d'obtenir les chaleurs d'adsorption individuelles de chaque espèce adsorbée à partir de l'analyse quantitative des spectres infrarouges en mode transmission[1]. Ceci a été montré par Bourane et coll[2] dans le cas du Pt/Al_2O_3, avec la détermination des chaleurs d'adsorption des espèces linéaires, pontées et trois fois coordinées (CO-3FC). L'exploitation quantitative est basée sur une proportionnalité entre l'aire de la bande IR et la quantité adsorbée d'espèce sur la surface. Différentes études menées au sein du laboratoire ont démontré que ceci est vérifié pour des espèces CO adsorbées sur des particules de Pt[2], Pd[3], Ir[4], Cu[5] supportées sur Al_2O_3.

L'utilisation de la méthode AEIR en mode transmission est possible à condition de disposer d'une cellule infrarouge adaptée. Celle-ci doit en particulier disposer d'un très faible parcours optique, d'un faible volume et permettre un chauffage à haute température. Il n'existe que peu de cellules infrarouges commerciales répondant à ces critères. Cette situation explique que les études actuelles dites *in situ* ou *operando* soient réalisées avec des cellules IR fonctionnant en mode réflexion diffuse (DRIFT) disponibles auprès des constructeurs d'appareil infrarouge. Il peut être également remarqué que les études en DRIFT sont majoritairement qualitatives.

L'intérêt de ce chapitre est d'élargir l'application de la méthode AEIR à cette technique d'analyse en montrant qu'une exploitation quantitative des données peut être réalisée à condition de respecter certains critères disponibles dans la littérature. Ceci a été réalisé en comparant pour un même catalyseur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées en utilisant d'une part le mode transmission d'autre part le mode réflexion diffuse.

Dans une première partie, l'étude concerne l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques : TiO_2 et CuO/Al_2O_3 (Annexe A) qui n'imposait pas de travailler dans des conditions dénuées de toute contamination par O_2.

Enfin dans une seconde partie, et après avoir résolu le problème de la contamination des flux gazeux par l'oxygène, l'étude a été étendue au cas de l'adsorption de CO sur des particules métalliques réduites d'une part sur $Cu°/Al_2O_3$ déjà étudié par le passé[5] puis sur Fe/Al_2O_3 ce qui constitue une étude originale (Annexe B).

II. Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse : cas de l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques (Annexe A)

Dans un premier temps, l'objectif est de vérifier qu'une exploitation quantitative des spectres infrarouges en mode réflexion diffuse est possible. Pour cela, la proportionnalité entre les taux de recouvrement et les bandes IR à différentes températures est vérifiée en comparant les taux de recouvrement obtenus soit à partir des bandes infrarouges en mode réflexion diffuse via la méthode AEIR soit à partir des quantités de CO adsorbées déterminées par mesures volumétriques avec un spectromètre de masse.

Pour réaliser cette étude, le choix s'est porté sur l'adsorption de CO sur les sites $Ti^{+\delta}$ de l'oxyde TiO_2 et sur les sites Cu^+ d'un catalyseur à base de cuivre supporté sur alumine et partiellement réduit : CuO/Al_2O_3. Ces solides présentent plusieurs avantages compte tenu de l'objectif de l'étude : (i) l'adsorption de CO sur ces deux types de sites se fait uniquement de manière linéaire, facilitant l'exploitation des données, (ii) ces espèces ont de faibles chaleurs d'adsorption limitant la gamme de température de travail pour l'application de la méthode AEIR et permettant d'éviter la contribution de réactions parallèles à celles d'adsorption et de désorption et (iii) les cellules DRIFT commerciales ont des objectifs d'applications variées et ne sont pas destinées uniquement aux études de catalyse hétérogène de ce fait leur étanchéité vis-à-vis de l'air extérieur n'est pas assurée.

Dans notre cas, l'entrée de traces d'oxygène via un phénomène d'effusion à travers de petites fuites n'a pas d'influence étant donné l'utilisation de catalyseurs peu sensibles à cette contamination. En revanche, elles ne permettent pas l'étude de catalyseurs à base de particules métalliques réduites comme $Cu°/Al_2O_3$.

II- A. Conditions nécessaires pour une exploitation quantitative :

Les spectres infrarouges en mode réflexion diffuse peuvent être donnés suivant deux modes :

- Soit Kubelka-Munk [6, 7] : $$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2*R_\infty} = f(R_\infty) \qquad \text{(III-1)}$$

Avec R_∞ = réflectance pour une couche semi-infinie
K = coefficient d'adsorption (en cm^{-1})
S = coefficient de diffusion (en cm^{-1})

- Soit pseudo-absorbance [8-11]définie suivant la relation : $-\varepsilon Cl_{eff} = \ln\left(\frac{R'_\infty}{R_\infty}\right)$ (III-2)

Avec ε = coefficient d'extinction
C = concentration en espèces adsorbées
l_{eff} = longueur optique effective de l'échantillon (en m)
R'_∞ = réflectance absolue en présence d'espèces adsorbées
R_∞ = réflectance absolue en l'absence d'espèces adsorbées.

Le mode pseudo-absorbance, qui conduit à une proportionnalité entre la bande IR et la quantité d'espèces adsorbées est obtenue par simplification de la relation (III-1) comme l'ont montré Sirita et coll[12], Matishak et coll[8], et Krishnamurty et coll[13] (**Annexe A**). Pour utiliser la relation (III-2) et justifier d'un domaine de linéarité entre l'intensité de la bande infrarouge et la quantité d'espèce adsorbée, il a ainsi été montré que la réflectance relative $\left(\frac{R_\infty - R'_\infty}{R_\infty}\right)$ doit être supérieure à 0,5. Ceci peut être réalisé en effectuant des dilutions entre le catalyseur et le support seul comme l'a précédemment proposé Sirita et coll[12]. Il a été vérifié que l'utilisation d'un sel transparent aux infrarouges comme KBr pour respecter les conditions d'utilisation de la relation (III-2) peut conduire à une modification des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées (voir ci-dessous pour l'adsorption de CO sur CuO/Al_20_3) et de ce fait ne peut pas être utilisé sans précautions.

II- B. Cas de l'adsorption de CO sur TiO_2 :

Après un traitement sous O_2 à 713 K pour éliminer les impuretés hydrocarbonées, l'adsorption de CO à différentes pressions partielles a été effectuée à 300 K. Ceci entraîne l'apparition d'une bande infrarouge centrée à 2184 cm^{-1}, caractéristique d'une adsorption linéaire sur les sites $Ti^{+\delta}$[14], dont l'intensité augmente avec la pression partielle de CO. La méthode AEIR a été utilisée avec une pression partielle P_{CO} = 10 kPa : la bande IR décroit dès l'augmentation de la température à partir de 300 K. Compte tenu de la relation (III-2) et des conditions opératoires, le recouvrement des sites a été obtenu en considérant

$$\theta_x(T_a, P_a) = \frac{A(T_a, P_a)}{A_{max}}. \qquad \text{(III-3)}$$

Avec $A(T_a,P_a)$ l'aire de la bande IR en mode pseudo-absorbance. Comme la chaleur d'adsorption de l'espèce linéaire est faible, la saturation des sites n'est pas obtenue à T_a = 300 K dans le domaine de pression de CO utilisable. L'aire maximum A_{max} a été déterminée sur

TiO_2 oxydé en mode transmission[14] en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir (relation II-20) appliqué à différentes pressions partielles de CO.

Le taux de recouvrement déterminé pour P_{CO} = 10 kPa à 300 K lors d'un précédent travail est utilisé comme référence pour la présente étude dans les mêmes conditions de pression et de température. Celui-ci permet d'associer ce taux de recouvrement à l'aire calculée à 300 K sous P_{CO} = 10 kPa.

- Détermination des chaleurs d'adsorption :

La *Figure III-1* donne l'évolution du taux de recouvrement de l'espèce CO linéaire en utilisant les spectres IR obtenus en mode réflexion diffuse pour P_{CO} = 10 kPa. Les valeurs des chaleurs d'adsorption obtenues par superposition de la courbe théorique suivant le modèle de Temkin en considérant des espèces adsorbées localisées pour une pression P_{CO} = 10 kPa sont de :

- **E_0 = 50 kJ/mol** et **E_1 = 39,5 kJ/mol** avec un traitement via la pseudo-absorbance,
- **E_0 = 43 kJ/mol** et **E_1 = 42 kJ/mol** avec un traitement via Kubelka-Munk.

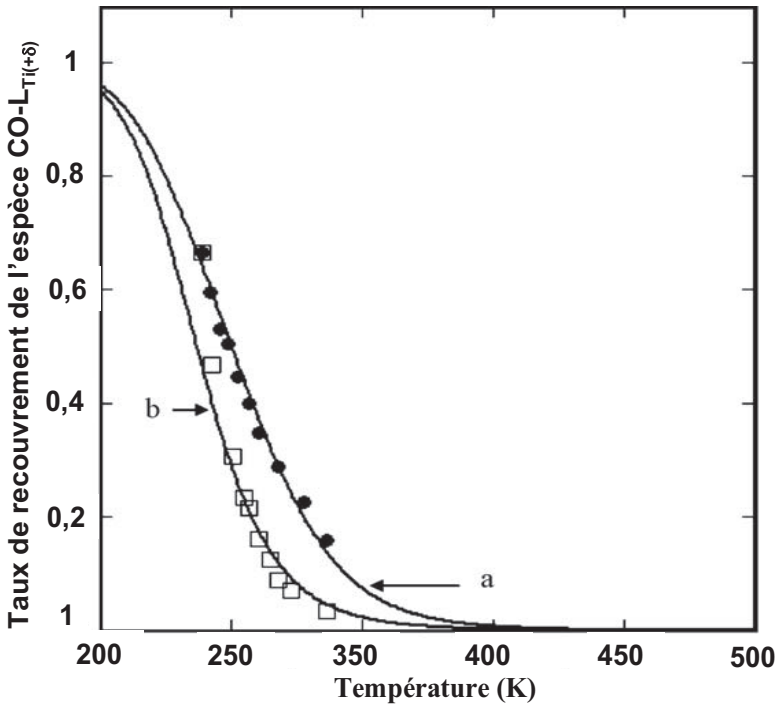


Figure III-1 : Evolution des taux de recouvrements des espèces CO adsorbées CO-$L_{Ti(+\delta)}$ sous P_{CO} = 10 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a sur TiO_2 oxydé en utilisant les spectres obtenus avec les spectres infrarouges en mode pseudo-absorbance (●) associés à sa courbe théorique (a) et en mode Kubelka-Munk (□) associés à sa courbe théorique (b).

Ces valeurs sont en accord avec celles publiées précédemment avec la cellule IR en mode transmission[14]. Il a été également montré que l'utilisation du traitement des données IR par Kubelka-Munk amène à une sous-estimation des chaleurs d'adsorption pour de faibles

recouvrements, en raison d'une non-linéarité entre l'intensité de la bande infrarouge et de la quantité d'espèces adsorbées.

II- C. Cas de l'adsorption de CO sur $Cu^{(+)}/Al_2O_3$:

Des expériences similaires ont été réalisées afin de déterminer les chaleurs d'adsorption de CO sur $Cu^{(+)}/Al_2O_3$. Pour respecter une réflectance relative > 0,5 le catalyseur est dilué de deux manières : (i) avec le support alumine et (ii) avec KBr.

Le catalyseur de 4,7%Cu/Al_2O_3 est traité sous O_2 à 713 K, puis refroidi sous He jusqu'à 300 K. L'adsorption de CO sous P_{CO} = 0,8 kPa à 300 K mène à l'observation d'une bande infrarouge centrée à 2115 cm^{-1} (*Figure III-2*). Cette bande a été identifiée comme étant une espèce de CO adsorbée linéairement sur les sites $Cu^{(+)}$[5, 13]. Après stabilisation, l'évolution de la bande est étudiée au cours de cycles de chauffage jusqu'à T_{max} = 463 K (pour prévenir la réduction des particules CuO par CO[5]) suivi d'un refroidissement jusqu'à 300 K sous une pression de CO de 0,8 kPa.

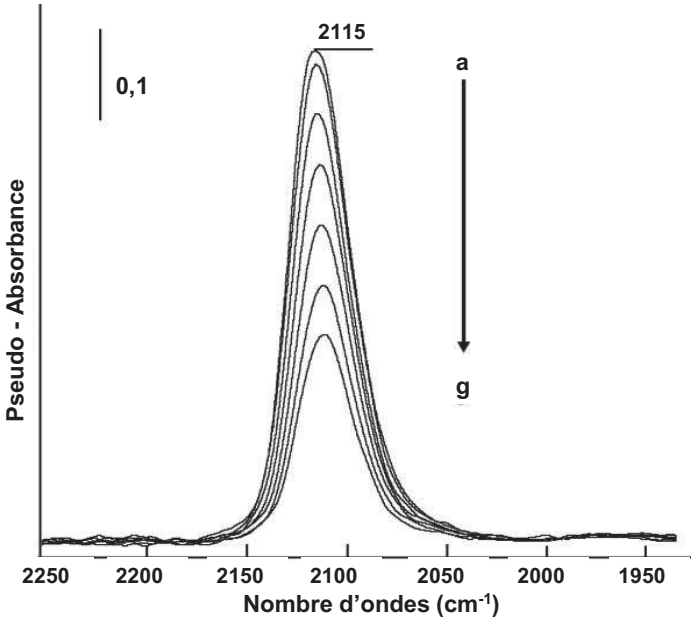


Figure III-2 : Evolution des bandes infrarouges des espèces CO adsorbées sur le catalyseur partiellement réduit 4,7%Cu/Al_2O_3 sous P_{CO} = 0,8 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a (a-g) : T_a = 289, 313, 353, 393, 423, 443, 463 K.

- Détermination des chaleurs d'adsorption :

Après détermination de l'aire de la bande IR à saturation des sites par augmentation de la pression d'adsorption à 300 K, les spectres de la *Figure III-2* traitées en pseudo absorbance permettent de tracer la courbe expérimentale $\theta_{exp} = f(T_a)$. Les valeurs des chaleurs d'adsorption

de l'espèce CO linéaire sont obtenues en recherchant le couple de valeurs donnant le meilleur accord entre courbes expérimentales et théoriques basées sur le modèle de Temkin (voir *Figure III-3*) pour une pression de P_{CO} = 0,8 kPa :

- **E_0 = 115 kJ/mol** et **E_1 = 49 kJ/mol** pour une dilution du catalyseur effectuée avec de l'alumine
- **E_0 = 73 kJ/mol** et **E_1 = 43 kJ/mol** pour une dilution du catalyseur effectuée avec du KBr.

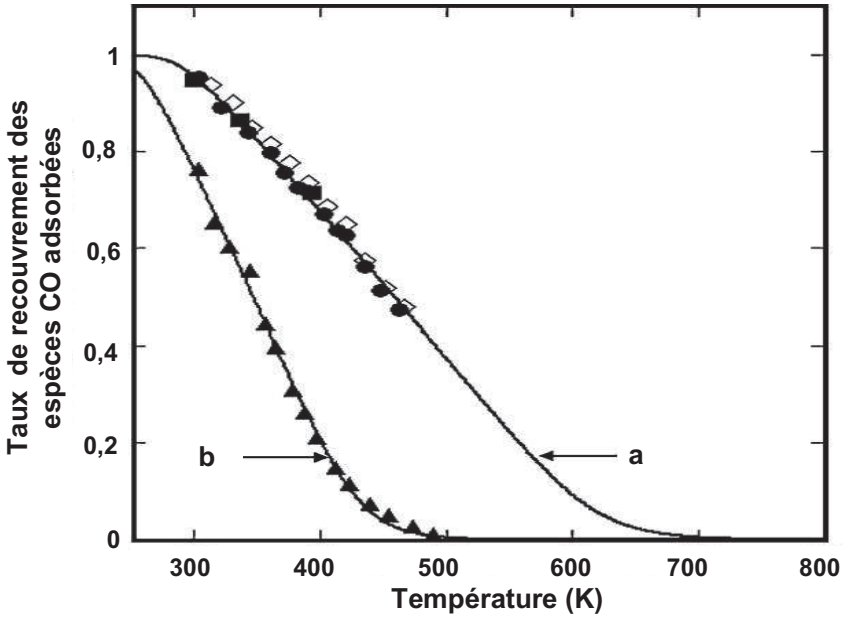


Figure III-3 : Evolution des taux de recouvrements des espèces CO adsorbées CO-L_{Cu+} en fonction de la température d'adsorption T_a sur le catalyseur 4,7%Cu/Al_2O_3 diluée avec (i) de l'alumine et (ii) du KBr sous P_{CO} = 0,8 kPa.

▲, points expérimentaux et (b) courbe théorique associée pour une dilution avec KBr

●, points expérimentaux et (a) courbe théorique associée pour une dilution avec Al_2O_3 (effectué en mode transmission)

◊, points expérimentaux et (a) courbe théorique associée pour une dilution avec Al_2O_3 (effectué en mode réflexion diffuse)

■, points expérimentaux obtenus grâce aux mesures volumétriques réalisées par SM.

Les valeurs obtenues en diluant le catalyseur avec l'alumine sont en accord avec celles obtenues précédemment avec la cellule IR en mode transmission[5] : E_0 = 115 kJ/mol et E_1 = 58 kJ/mol. La valeur pour un fort recouvrement indique une légère différence, qui peut s'expliquer soit par les différences lors de la préparation du catalyseur (prétraitement du solide) soit par la présence d'éventuelles traces de chlore[15]. Ces résultats ont été confirmés en réalisant des mesures volumétriques en régime transitoire, par adsorption de 1 kPa de CO à différentes températures (voir *Figure III-3*).

Les chaleurs d'adsorption obtenues avec une dilution du catalyseur par KBr sont nettement différentes de celles précédemment déterminées. Le mélange conduit à une

interaction entre les sites Cu^+ et le sel KBr modifiant irréversiblement les propriétés d'adsorption, ce qui engendre une diminution significative des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur Cu^+.

Les résultats de cette étude montrent que la méthode AEIR peut s'appliquer en utilisant les spectres infrarouges soit en transmission en mode absorbance soit en réflexion diffuse en mode pseudo-absorbance. Dans ce cas, le catalyseur doit être dilué pour répondre au critère $\left(\frac{R_\infty - R'_\infty}{R_\infty}\right) > 0{,}5$ justifiant d'une linéarité entre l'aire de la bande IR et la quantité de CO adsorbée.

Cependant, l'inconvénient majeur de la cellule DRIFT est son incapacité à conserver des particules réduites comme Cu° supporté sur alumine sur une période suffisante pour mesurer des chaleurs d'adsorption sur ces surfaces (l'adsorption de CO sur un catalyseur réduit sous H_2 à 713 K conduit majoritairement à l'espèce CO linéaire adsorbé sur Cu^+ et non pas sur Cu°). Ceci est dû à la contamination des flux gazeux par entrée de l'oxygène atmosphérique venant partiellement oxyder l'échantillon. Ceci est une limite significative pour l'utilisation de la cellule DRIFT à notre disposition.

L'origine des fuites, conduisant à la contamination par O_2, a été localisée, puis après résolution de cette difficulté, l'étude de l'adsorption de CO sur des particules métalliques réduites a pu être réalisée.

III. Application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse : cas des espèces CO adsorbées sur des particules métalliques réduites

Les possibilités d'utilisation des cellules DRIFT comme outil pour l'approche micro-cinétique expérimentale ont conduit à examiner l'origine de la contamination des flux gazeux par l'oxygène de l'air afin d'étendre l'application aux cas des particules métalliques réduites.

Après différents essais, il a été montré que la contamination s'effectue par un processus d'effusion essentiellement au niveau du collage des fenêtres en KBr sur le corps métallique de la cellule. Le changement de la colle a permis de travailler pendant une courte période sous atmosphère réduite. Ceci nous a conduit à considérer que les fenêtres en KBr, connue pour être hygroscopique, perdaient progressivement à certains endroits leur adhérence à la colle en raison de l'eau d'une part atmosphérique d'autre part due aux réactions à l'intérieur de la cellule. Ceci occasionne des micro-fuites permettant à l'oxygène d'effuser vers l'intérieur de la cellule. Après l'utilisation de fenêtres en CaF_2, des expériences ont été répétées sur de longues périodes montrant la conservation des particules à l'état réduit. Cette amélioration du système a été mise en évidence en étudiant les chaleurs d'adsorption de CO sur Cu°/Al_2O_3 et

en comparant les valeurs à celles de la littérature. Puis une étude originale des chaleurs d'adsorption de CO sur Fe/Al_2O_3 qui présente de faibles propriétés vis-à-vis de la transmission IR a été réalisée.

III- A. Cas de l'adsorption de CO sur Cu°/Al_2O_3 :

La détermination de la chaleur d'adsorption de CO sur $Cu°/Al_2O_3$ en utilisant la méthode AEIR en mode réflexion diffuse est une étape nécessaire pour confirmer que la modification de la cellule a permis de supprimer la contamination des flux gazeux par l'oxygène. La comparaison des valeurs des chaleurs d'adsorption avec celles de la littérature permet également de confirmer que l'exploitation quantitative des spectres infrarouges en mode réflexion diffuse est possible dans le cadre d'applications en catalyse hétérogène.

Le catalyseur est réduit sous H_2 à 713 K, puis refroidi sous H_2 jusqu'à 300 K. L'adsorption sous P_{CO} = 0,8 kPa à 300 K conduit à l'observation d'une bande infrarouge centrée à 2092 cm^{-1} avec un épaulement à 2043 cm^{-1}. Ces bandes sont associées à des espèces CO linéairement adsorbées sur deux types de sites Cu° [5, 16]. Pour la mesure des chaleurs d'adsorption ces deux espèces ne seront pas distinguées. La *Figure III-4* montre des spectres obtenus à 300 K sous P_{CO} = 800 Pa avant et après la suppression de la contamination par l'oxygène suite à la modification de la cellule. Il apparaît clairement que cette amélioration du système permet de conserver les particules métalliques sous forme réduites.

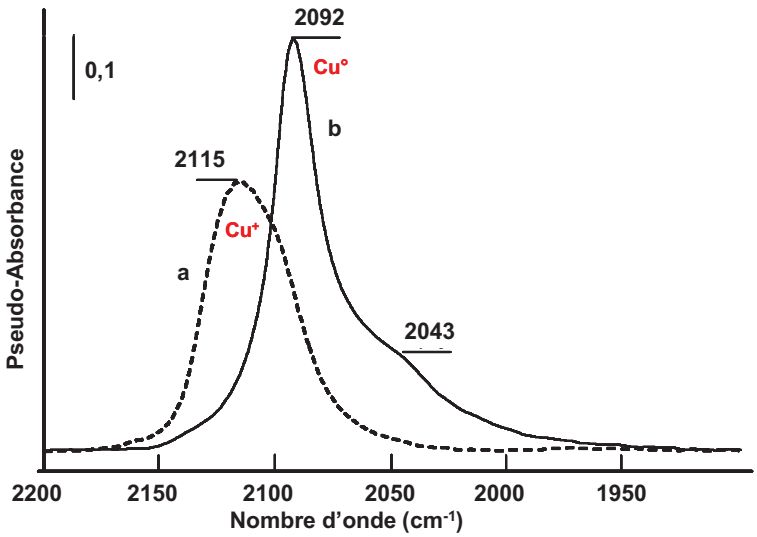


Figure III-4 : Comparaison des spectres du catalyseur réduit 4,7%Cu/Al_2O_3 sous P_{CO} = 800 Pa à T_a = 300 K (a) avant modification de la cellule, (b) après modification de la cellule.

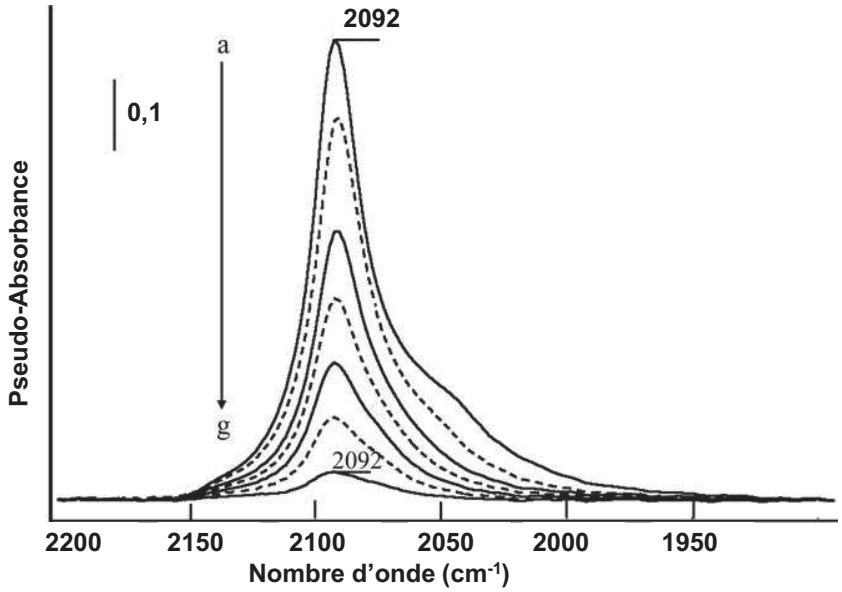


Figure III-5 : Evolution de la bande infrarouge associée à l'espèce CO-$L_{Cu°}$ sous P_{CO} = 0,8 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a (a-g) : T_a = 303, 361, 401, 421, 440, 461, 501 K.

La *Figure III-5* donne l'évolution de la bande IR de l'espèce CO linéaire sur Cu° lors d'une augmentation de la température pour P_{CO} = 0,8 kPa. Il a été vérifié qu'après refroidissement sous CO la bande IR est similaire à celle observée avant augmentation de la température ce qui confirme l'absence de contamination par l'oxygène.

- Détermination des chaleurs d'adsorption :

Conformément à la méthode AEIR, les valeurs des chaleurs d'adsorption sont obtenues après superposition des courbes de $\theta = f(T_a)$ théorique et expérimentale pour une pression de P_{CO} = 0,8 kPa. Ces valeurs sont :

- **E_0 = 87 kJ/mol** et **E_1 = 57 kJ/mol**

Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues en utilisant la cellule IR en transmission[5]: E_0 = 82 kJ/mol et E_1 = 57 kJ/mol. La différence pour la valeur de E_0 est certainement due à l'épaulement à 2045 cm^{-1} qui est plus prononcé que lors de l'étude de Dulaurent et coll[5]. Ceci confirme que l'exploitation quantitative des spectres en réflexion diffuse est possible pour les particules métalliques sous forme réduites. L'infrarouge en mode réflexion diffuse se révèle donc être une bonne alternative au mode transmission. Compte tenu de cette conclusion et afin d'étendre le domaine d'application de la méthode AEIR, la cellule DRIFT a été utilisée pour déterminer les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur un catalyseur à base de particules de fer réduites supportées sur alumine. Le fer est connu pour dissocier fortement le CO et pour avoir de faibles propriétés à l'infrarouge en mode transmission.

III- B. Cas de l'adsorption de CO sur x %Fe/Al_2O_3 (avec x = 1 et 5):

1. Cas de l'adsorption de CO sur 1 % Fe/Al_2O_3 :

Le catalyseur est réduit sous H_2 pendant 2h à 713 K, puis refroidi jusqu'à 300 K. Un flux gazeux composé d'un mélange 0,8%CO/He (P_{CO} = 0,8 kPa) est dirigé sur l'échantillon conduisant à l'apparition d'une bande infrarouge centrée à 2150 cm^{-1} avec un faible épaulement à 2180 cm^{-1}. Cette bande est associée à l'adsorption linéaire de CO sur $Fe^{(2+)}$[17-21]. Wielers et coll[21] considère que ces particules de fer sont en interaction forte avec l'alumine. De même, Mihaylov et coll[18] ont montré que différentes bandes infrarouges peuvent être détectées suivant l'environnement du site $Fe^{(2+)}$ supporté sur zéolithe. L'épaulement à 2180 cm^{-1} est probablement dû à une adsorption linéaire sur un site $Fe^{(2+)}$ avec un environnement différent. Une permutation 0,8%CO/He → He montre la disparition quasi immédiate de la bande infrarouge indiquant que l'espèce CO est faiblement adsorbée. Après réintroduction du mélange 0,8%CO/He, la température est augmentée progressivement en suivant l'évolution des bandes IR (*Figure III-6*).

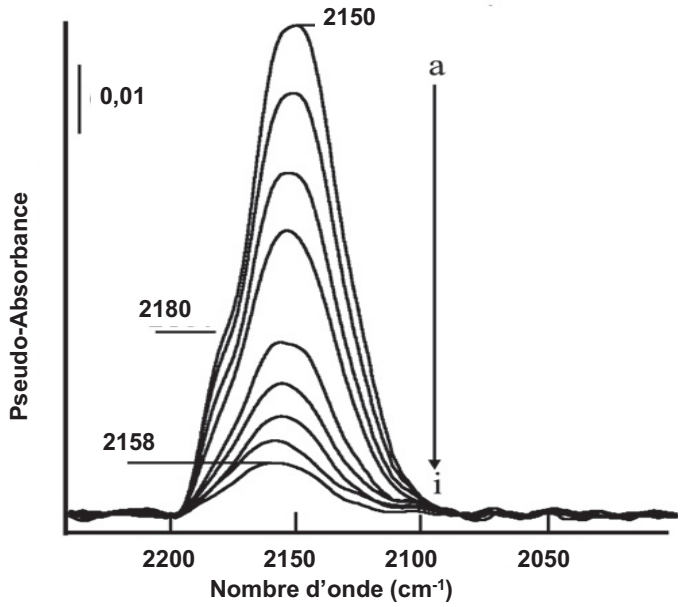


Figure III-6 : Evolution de la bande infrarouge des espèces CO linéaires sur les sites $Fe^{(+2)}$ pour le catalyseur 1%Fe/Al_2O_3 sous P_{CO} = 0,8 kPa en fonction de la température d'adsorption (a-i) : T_a = 302, 313, 323, 334, 354, 364, 374, 383 and 393 K

- Détermination des chaleurs d'adsorption :

Après détermination de l'aire de la bande IR à saturation des sites $Fe^{(2+)}$ à 300 K par variation de la pression partielle de CO, la courbe expérimentale de l'évolution du taux de recouvrement de l'espèce CO linéaire en fonction de la température d'adsorption pour P_{CO} = 0,8 kPa est obtenue (*Figure III-7*). Conformément à la méthode AEIR, les valeurs des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO adsorbée linéairement sur les sites $Fe^{(+2)}$ sont obtenues

après superposition des courbes de $\theta = f(T_a)$ théoriques et expérimentales (voir *Figure III-7*) pour une pression de P_{CO} = 0,8 kPa :

E_0 = 66 kJ/mol et **E_1 = 45 kJ/mol**

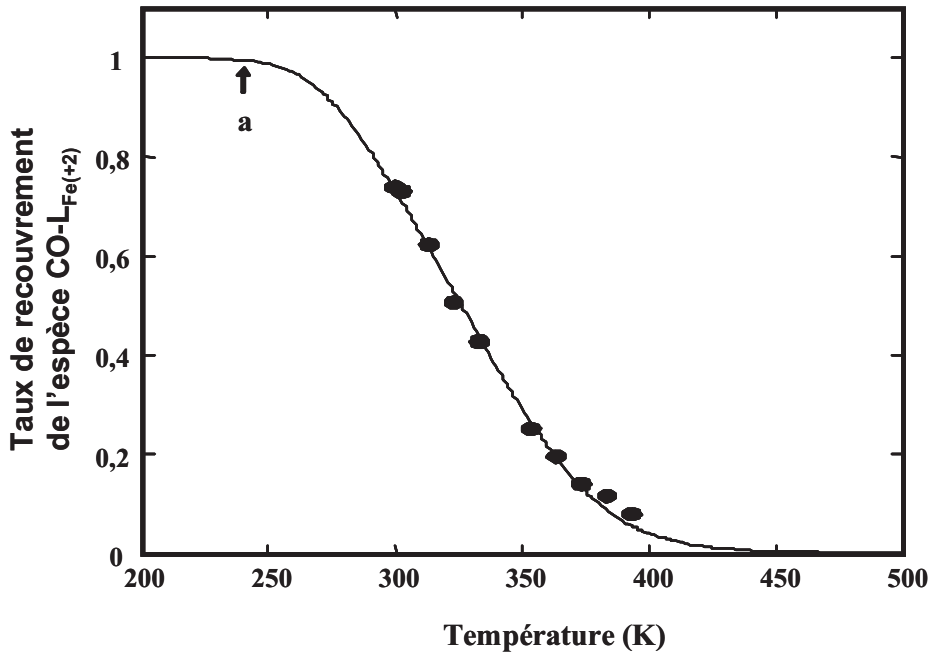


Figure III-7 : Evolution du taux de recouvrement de l'espèce CO-$L_{Fe(+2)}$ en fonction de la température T_a sous P_{CO} = 0,8 kPa.
●, points expérimentaux et (a) courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L_{Fe(+2)}$

Des résultats similaires sont aussi obtenus en réalisant la même expérience en mode transmission. Compte tenu de l'absence de données dans la littérature sur les chaleurs d'adsorption de l'espèces CO-$L_{Fe(+2)}$, les valeurs des chaleurs d'adsorption ont été confrontées aux données de Ivanova et coll[19] sur l'adsorption de CO sur des ions $Fe^{(+2)}$ introduits dans une zéolithe. Les auteurs donnent l'évolution expérimentale à 300 K (isotherme) du taux de recouvrement en fonction des pressions partielles en CO comprises entre 67 et 2670 Pa. Ces données ont été comparées aux courbes théoriques obtenues par le modèle de Temkin. Un très bon accord a été obtenu pour des chaleurs d'adsorption proches de celles fournies par la méthode AEIR soit E_0 = 65 kJ/mol et E_1 = 49 kJ/mol. Ces résultats renforcent la validité des valeurs obtenues par la méthode AEIR en mode transmission et en mode réflexion diffuse.

Pour des catalyseurs contenant un pourcentage massique en fer supérieur à 1%, la transmission infrarouge devient trop faible pour permettre une étude en mode transmission. Les résultats suivants ont tous été obtenus par analyse infrarouge en mode réflexion diffuse.

2. Cas de l'adsorption de CO sur 5 % Fe/Al_2O_3 :

Le catalyseur est réduit à 713 K puis refroidi sous H_2 jusqu'à 300 K. L'adsorption de CO à 300 K sous 0,8 kPa mène à l'observation de deux bandes infrarouges à 2145 cm^{-1} et

2000 cm^{-1} avec deux épaulements à 1920 cm^{-1} et 2020 cm^{-1}. La bande à 2145 cm^{-1} est associée à l'adsorption linéaire de CO sur les sites $Fe^{(2+)}$ non réductibles.

Lors d'une adsorption prolongée à 300 K, il est observé au cours du temps que la bande à 2000 cm^{-1} décroît et se déplace vers 2007 cm^{-1} alors que l'épaulement à 2020 cm^{-1} voit son intensité augmenter significativement, associé à un déplacement vers 2030 cm^{-1}. L'adsorption de CO sur le fer réduit semble conduire à une restructuration importante de la surface des particules, probablement due à une faible dissociation du CO en surface. Une reconstruction similaire a déjà été observé par Wielers et coll[21]. Dans la littérature, les bandes infrarouges dans la gamme 1980-2040 cm^{-1} sont principalement associées à une adsorption linéaire sur les sites Fe°, alors que dans la gamme 1980-1800 cm^{-1}, les bandes sont associées à une adsorption pontée[20, 21]. La bande à 2030 cm^{-1} peut donc être raisonnablement attribuée à l'adsorption du CO linéairement sur les sites Fe°.

Les expériences volumétriques en régime transitoire menées par spectrométrie de masse ont permis d'évaluer la gamme de température pour lesquelles la méthode AEIR peut être appliquée. Il s'avère que la réaction de dissociation du CO en surface des particules métalliques de fer, débute vers 453 K, température à laquelle la méthode AEIR n'est plus applicable, car l'équilibre d'adsorption est perturbé par cette réaction.

Pour la mesure des chaleurs d'adsorption, la procédure suivante a été suivie : après la réduction sous H_2 à 713 K, suivi d'un refroidissement sous H_2, l'adsorption de CO est réalisée à 300 K sous une pression P_{CO} = 0,8 kPa. Un premier cycle de montée en température jusqu'à 383 K / refroidissement est effectué sous flux de CO (P_{CO} = 0,8 kPa) afin de stabiliser la surface du catalyseur (restructuration). Après ce premier cycle, deux bandes infrarouges sont observées : 2145 cm^{-1} associée à l'adsorption linéaire sur les sites $Fe^{(+2)}$ et 2040 cm^{-1} pour l'adsorption linéaire sur les sites Fe° (voir *Figure III-8*). La température d'adsorption est ensuite augmentée jusqu'à 453 K, suivi d'un refroidissement sous CO. Les bandes infrarouges diminuent progressivement lors de l'augmentation de la température et ré-augmente lors du refroidissement. Les courbes expérimentales des taux de recouvrement en fonction de la température sont obtenues à partir de l'évolution des bandes infrarouges. Pour des montées en température supérieures à 453 K, l'évolution du taux de recouvrement de l'espèce CO linéaire sur les sites Fe° met en évidence à partir de 453 K la réaction de dissociation qui provoque une cassure sur la courbe expérimentale.

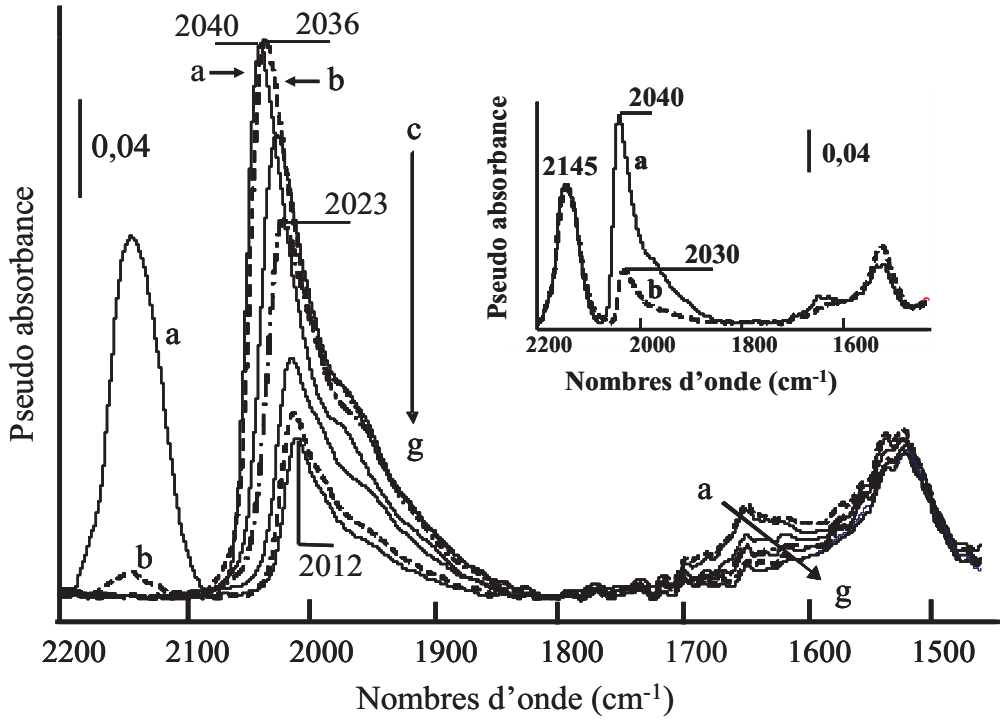


Figure III-8 : Evolution des bandes infrarouges en mode réflexion diffuse sur le catalyseur réduit 5%Fe/Al_2O_3 sous P_{CO} = 0,8 kPa avec la température d'adsorption T_a (a-g) : T_a = 298, 388, 443, 463, 478, 488 and 503 K. *Insert :* Comparaison des spectres infrarouges à 300 K sous P_{CO} = 0,8 kPa (a) après la montée en température jusqu'à 383 K (b) après une montée en température à 503 K.

La dissociation de CO est également détectée par la diminution de l'intensité de la bande à 300 K comparée à celle enregistrée avant l'augmentation de température (voir *Insert Figure III-8*) en raison du blocage des sites d'adsorption par le carbone.

D'autres expériences similaires ont été effectuées mais en ne dépassant pas la température de dissociation de 453 K.

- Détermination des chaleurs d'adsorption :

Les valeurs obtenues et déterminées par la méthode AEIR pour l'adsorption linéaire du CO sur les sites Fe° pour une pression de P_{CO} = 0,8 kPa (voir *Figure III-9*) sont de :

- **E_0 = 105 kJ/mol** et **E_1 = 79 kJ/mol** avec un traitement via la pseudo-absorbance
- **E_0 = 120 kJ/mol** et **E_1 = 78 kJ/mol**, lors de la présence de carbone co-adsorbée.

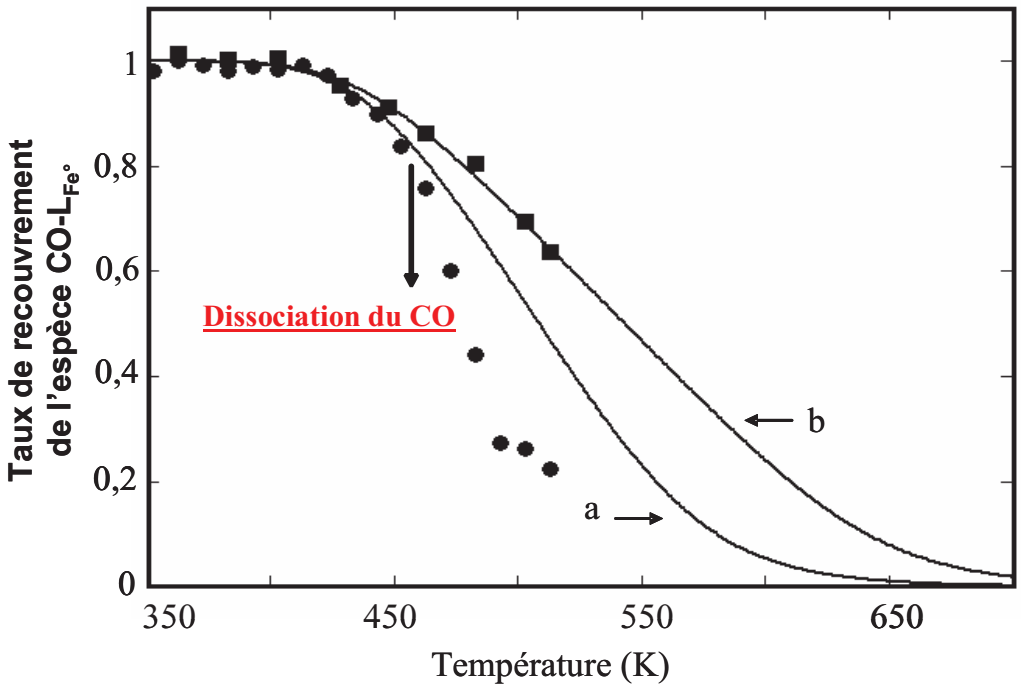


Figure III-9 : Evolution du taux de recouvrement de l'espèce CO-$L_{Fe°}$ en fonction de la température T_a sous P_{CO} = 0,8 kPa.

● , points expérimentaux et (a) courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L_{Fe°}$ lors de la première montée en température.

■, points expérimentaux et (b) courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L_{Fe°}$ lors du premier refroidissement.

Les chaleurs d'adsorption des espèces CO linéaires adsorbées sur les sites $Fe^{(+2)}$ sont les mêmes que celles obtenues pour le catalyseur de 1% Fe/Al_2O_3.

Les résultats obtenus pour l'espèce CO-$L_{Fe°}$ sont en accord avec les chaleurs d'adsorption déterminées par microcalorimétrie[22, 23] et TPD[24-26] dans la littérature.

III-C. Conclusion de l'étude de l'adsorption de CO sur x%Fe/Al_2O_3

Les modifications apportées à la cellule DRIFT ont permis d'éliminer la contamination des flux gazeux par l'oxygène permettant d'étudier l'adsorption de CO sur des particules métalliques réduites. La méthode AEIR en mode réflexion diffuse a ainsi pu être étendue au cas de l'adsorption de CO sur les sites Cu° et Fe° présents sur des particules supportées sur alumine. Les chaleurs d'adsorption obtenues pour les espèces CO adsorbées linéairement sur les sites de Fe° et de $Fe^{(+2)}$, sont **E_0 = 105 kJ/mol** et **E_1 = 79 kJ/mol** et **E_0 = 66 kJ/mol** et **E_1 = 47 kJ/mol** respectivement. Il a été montré au cours de l'étude que la présence de carbone adsorbé en surface provenant de la dissociation de CO augmentait la valeur de la chaleur d'adsorption à faible recouvrement (105 kJ/mol → 120 kJ/mol).

Les résultats précédents montrent que l'exploitation quantitative des spectres IR en appliquant la méthode AEIR via l'infrarouge en mode réflexion diffuse est possible en

utilisant la pseudo-absorbance associée au respect du critère défini préalablement dans les conditions expérimentales.

IV. Conclusion

Lors de ce chapitre, l'objectif était de montrer que la méthode AEIR pouvait s'appliquer dans le cadre de l'analyse infrarouge en mode réflexion diffuse offrant de ce fait un nouvel outil pour les études de micro-cinétique expérimentale. En effet, ceci permet d'envisager des études de réactions catalytiques sur des catalyseurs difficilement comprimables sous forme de disque ou ayant une faible transmission aux rayonnements infrarouges. Tout d'abord, des critères d'application ont été définis tels que l'utilisation de la pseudo-absorbance associée à une réflectance relative supérieure à 0,5 en considérant l'adsorption de CO sur des oxydes métalliques. En respectant les critères, il a été montré que les résultats obtenus pour les chaleurs d'adsorption des espèces CO linéaires adsorbées sur les sites $Ti^{(+\delta)}$ et sur les sites $Cu^{(+2)}$ sont en accord avec ceux déterminés précédemment en utilisant l'analyse infrarouge en mode transmission. Ces valeurs ont aussi été supportées par des mesures volumétriques par spectrométrie de masse.

Finalement après la modification de la cellule DRIFT pour supprimer la contamination des flux gazeux par l'oxygène, l'étude s'est portée sur l'adsorption de CO sur des particules métalliques (Cu° et Fe°) réduites supportées sur alumine. Ceci a permis d'une part de confirmer l'absence de contamination en considérant le cas de l'adsorption de CO sur Cu/Al_2O_3 réduit et d'autre part de mesurer les chaleurs d'adsorption à différents recouvrements pour deux espèces CO linéairement adsorbées sur des sites $Fe^{(+2)}$ et Fe°.

Ces travaux montrent que les cellules DRIFT, largement utilisées dans la littérature peuvent être un outil d'analyse quantitative des espèces adsorbées en relation avec une approche d'une réaction catalytique par la micro-cinétique expérimentale. Toutefois pour des catalyseurs solides présentant une bonne transmission IR la différence de sensibilité des modes d'analyse IR en transmission et en réflexion diffuse est telle que l'utilisation du mode transmission est fortement recommandée.

Après avoir diversifié le domaine d'application de la méthode AEIR, via l'utilisation de l'analyse infrarouge en mode réflexion diffuse, la méthode AEIR a ensuite été développée grâce à l'analyse infrarouge en mode transmission, en poursuivant l'étude de l'adsorption de CO sur les catalyseurs d'une part à fort pouvoir dissociant et d'autre part sur des particules monométalliques à base d'iridium et bimétalliques à base de platine et palladium.

Références bibliographiques

[1] T. Chafik, O. Dulaurent, J. L. Gass, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 503.

[2] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.

[3] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 237.

[4] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2665.

[5] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6001.

[6] P.Kubelka, F.Munk, *Zeits.f.tech Physik* **1931**, *12*, 593.

[7] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 441.

[8] V. A. Matyshak, O. V. Krylov, *Catalysis Today* **1995**, *25*, 1.

[9] V. A. Matyshak, O. V. Krylov, *Kinetics and Catalysis* **2002**, *43*, 391.

[10] A. Dandekar, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 621.

[11] J. Muslehiddinoglu, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* **2003**, *213*, 305.

[12] J. Sirita, S. Phanichphant, F. C. Meunier, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 3912.

[13] R. Krishnamurthy, S. S. C. Chuang, K. Ghosal, *Applied Catalysis a-General* **1994**, *114*, 109.

[14] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13010.

[15] S. Derrouiche, V. Perrichon, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8588.

[16] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 7254.

[17] D. Bianchi, H. Batislandoulsi, C. O. Bennett, G. M. Pajonk, P. Vergnon, S. J. Teichner, *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie I-Physicochimie Des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* **1981**, 345.

[18] M. Mihaylov, E. Ivanova, N. Drenchev, K. Hadjiivanov, *Journal of Physical Chemistry C*, *114*, 1004.

[19] E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, V. Blasin-Aube, O. Marie, A. Plesniar, M. Daturi, *Applied Catalysis B-Environmental*, *93*, 325.

[20] V. B. Kazansky, A. V. Zaitsev, V. Y. Borovkov, A. L. Lapidus, *Applied Catalysis* **1988**, *40*, 17.

[21] A. F. H. Wielers, A. Kock, C. Hop, J. W. Geus, A. M. Vanderkraan, *Journal of Catalysis* **1989**, *117*, 1.

[22] B. Graf, M. Muhler, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*, 3701.

[23] J. Bagg, F. C. Tompkins, *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 1071.

[24] U. Seip, M. C. Tsai, K. Christmann, J. Kuppers, G. Ertl, *Surface Science* **1984**, *139*, 29.

[25] D. W. Moon, S. L. Bernasek, J. P. Lu, J. L. Gland, D. J. Dwyer, *Surface Science* **1987**, *184*, 90.

[26] L. Gonzalez, R. Miranda, S. Ferrer, *Surface Science* **1982**, *119*, 61.

Chapitre IV

Développements et Applications de la méthode AEIR en mode transmission

Ce chapitre est consacré au développement et à l'application de la méthode AEIR, en mode transmission en débutant par son utilisation pour l'étude des espèces CO adsorbées sur des catalyseurs x %Co/Al_2O_3 (x = 0.8, 2 et 10) qui ont pour caractéristique de dissocier fortement le CO. Puis, en relation avec l'approche par la micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 sur des catalyseurs à base de métaux nobles, la méthode est appliquée à l'étude des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées d'une part sur des catalyseurs à base d'Ir et d'autre part sur des particules bimétalliques Pt-Pd.

Sommaire

I. Introduction ..... - 75 -

II. Application de la méthode AEIR : l'adsorption de CO sur Co/Al_2O_3 ..... - 76 -
1. Etudes par infrarouge en mode transmission et par SM : ..... - 76 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption du CO adsorbé : ..... - 78 -

III. Chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur des particules d'iridium .. - 80 -
III-A. Impact du support sur la chaleur d'adsorption de $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$: ..... - 80 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 80 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$: ..... - 82 -
III-B. Impact de la taille des particules sur les chaleurs d'adsorption de $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$ pour des catalyseurs $1\%Ir/SiO_2\text{-}Al_2O_3$: ..... - 83 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 83 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$: ..... - 84 -
III-C. Impact de la dispersion sur les chaleurs d'adsorption de l'espèce $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$ pour des catalyseurs $x\%Ir/Al_2O_3$ (x = 1 et 5) :..... - 85 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 85 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$: ..... - 88 -
III-D. Conclusion :..... - 90 -
IV. Impact de la présence de particules bimétalliques à base de métaux nobles (Pt-Pd) sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 90 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 91 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 93 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 94 -
4. Conclusion : ..... - 95 -

V. Impact de la présence de particules bimétalliques associant un métal noble et un métal non-noble sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées :..... - 96 -
V-A. Chaleurs d'adsorption de CO sur $Pt\text{-}Co/Al_2O_3$: ..... - 96 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 96 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce $CO\text{-}L_{Pt^\circ(Co)}$: ..... - 98 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 98 -
V-B. Chaleurs d'adsorption de CO sur $Pt\text{-}Cu/Al_2O_3$: ..... - 99 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 99 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées ..... - 101 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 102 -
V-C. Chaleurs d'adsorption de CO sur $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$: ..... - 103 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 104 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 105 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 106 -
V-D. Chaleurs d'adsorption de CO sur le catalyseur $Pd\text{-}Fe/Al_2O_3$:..... - 107 -
1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO : ..... - 107 -
2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées : ..... - 109 -
3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques : ..... - 110 -
V-E. Conclusion sur la modification des chaleurs d'adsorption de CO par formation de particules bimétalliques :..... - 111 -

VI. Conclusion ..... - 112 -

Références bibliographiques……..- 114 -

I. Introduction

Lors de l'approche par la micro-cinétique expérimentale d'une réaction catalytique, l'étude de chaque étape élémentaire doit être effectuée, afin de déterminer l'ensemble des paramètres cinétiques. La réaction d'oxydation du CO par O_2, qui est utilisée comme support au développement de la micro-cinétique expérimentale impose comme premières étapes élémentaires de son mécanisme plausible, les étapes d'adsorption et de désorption du réactif CO. Ceci a conduit au développement de la méthode AEIR qui est un outil analytique qualitatif et quantitatif de caractérisation des paramètres cinétiques associés à ces deux étapes pour chaque espèce adsorbée formée. Les premiers travaux réalisés au laboratoire ont concerné l'adsorption de CO sur un catalyseur à base de platine[1], ce qui a permis d'identifier différents modes d'adsorption : l'adsorption linéaire (notée CO-L), l'adsorption pontée (notée CO-B), et l'adsorption trois fois coordinées (notée CO-3FC).

De nombreuses études ont permis de valider cette méthode et ainsi, de déterminer les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur différents catalyseurs à base de particules de Pt[1], Pd[2], Ir[3], Ru[4], Cu[5], Ag[6], Au[7] supportées sur Al_2O_3. Ces travaux démontrent tout le potentiel de cette technique et justifient la poursuite de son développement.

Une première contribution des présents travaux pour le développement de la méthode AEIR, s'inscrivant dans la continuité des travaux de S. Derrouiche[8] sur un catalyseur Ni/Al_2O_3 ou de ceux présentés dans le chapitre précédent sur Fe/Al_2O_3, concerne la mesure des chaleurs d'adsorption d'espèces adsorbées sur des particules de cobalt déposées sur alumine. Ces particules sont reconnues comme dissociant fortement le CO et elles sont couramment utilisées pour la réaction $CO-H_2$. Cependant, les catalyseurs Co/Al_2O_3 n'ont fait l'objet que de rares études concernant la détermination des chaleurs d'adsorption du CO sans prise en compte de la nature des espèces CO formées.

La deuxième contribution concerne l'utilisation de la méthode AEIR pour étudier l'impact de la préparation des catalyseurs (support, dispersion) sur les paramètres cinétiques des étapes d'adsorption/désorption du réactif CO pour les catalyseurs à base d'iridium. Finalement, la méthode AEIR a été utilisée pour mesurer les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO adsorbées sur un catalyseur à base de particules bimétalliques associant soit deux métaux nobles Pt-Pd supportées sur Al_2O_3 soit un métal noble associé à un métal non-noble (Cu, Co, Fe). Ceci est une contribution à l'étude de la possibilité de modifier de manière raisonnée les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées par variation (i) de la méthode de préparation du catalyseur et/ou (ii) de sa formulation.

II. Application de la méthode AEIR : l'adsorption de CO sur Co/Al_2O_3 (Annexe C)

Dans la continuité des études dédiées à l'application de la méthode AEIR pour la mesure des chaleurs d'adsorption de CO sur des particules de nickel[9] et de fer[10] supportées sur alumine (**Annexe B**), l'étude de l'adsorption de CO sur les catalyseurs reconnus comme dissociant le CO a été poursuivie en considérant le cas du cobalt. Ce métal est actif pour les réactions $CO-H_2$ (synthèse Fischer-Tropsch) et présente de nombreux avantages qui tendent à le privilégier actuellement vis-à-vis du nickel et du fer. Compte-tenu de sa grande réactivité, la caractérisation des chaleurs d'adsorption des espèces formées par l'adsorption de CO n'a été que rarement étudiée. En effet, le cobalt est reconnu comme dissociant fortement le CO et cette réaction perturbe les mesures des chaleurs d'adsorption par les méthodes classiques (DTP, calorimétrie et chaleur isostérique). Dans le cas de la méthode AEIR, cette réaction peut perturber l'équilibre d'adsorption ce qui nécessite la détermination des conditions expérimentales pour une application sans ambigüité de la méthode. Il convient en particulier de s'assurer que l'équilibre d'adsorption n'est pas perturbé par des réactions parallèles dont celle de dissociation (IV-1) ou celle de dismutation (IV-2) sur l'ensemble de la gamme des températures utilisées.

$$CO_{ads} \rightarrow C_{ads} + O_{ads} \qquad \text{(IV-1)}$$

$$2\ CO_{ads} \rightarrow CO_2 + C_{ads} \qquad \text{(IV-2)}$$

1. Etudes par infrarouge en mode transmission et par SM :

Plusieurs catalyseurs à base de cobalt x $\%Co/Al_2O_3$ (avec x = 0.8, 2 et 10) ont été préparés pour réaliser cette étude. Une étude préalable a été nécessaire pour définir les conditions et les gammes de température pour lesquelles l'équilibre d'adsorption n'était pas significativement perturbé par les phénomènes de dissociation et/ou de dismutation. Pour cela, l'adsorption de CO a été étudiée par SM, afin de déterminer la quantité de CO adsorbée à température ambiante. Puis une montée sous flux (P_{CO} = 1 kPa) est effectuée afin de déterminer les températures pour lesquelles les réactions (IV-1) et (IV-2) interviennent. Il a été montré que la température maximale d'application de la méthode AEIR est T_{max} = 573 K, soit avant la forte augmentation de la vitesse de dismutation de CO conduisant à un empoisonnement des sites Co° par dépôt de carbone. Pour les températures inférieures à 573 K, le dépôt de C est limité et des sites restent accessibles pour l'adsorption de CO.

Après un traitement réducteur sous H_2 à 713 K, l'adsorption à 300 K sous P_{CO} = 1 kPa sur les trois catalyseurs, conduit à l'observation de différentes bandes IR (*Figure IV-1*) : à 2053 cm^{-1}, avec un épaulement situé à 2025 cm^{-1} liés à la formation d'espèces CO linéaires, à 1904 cm^{-1} associée à une espèce CO pontée[11-15] notée $CO-B_{Co°}$ et à 2151 cm^{-1} associée à une adsorption linéaire sur des sites $Co^{(+2)}$[11-15] noté $CO-L_{Co(+2)}$.

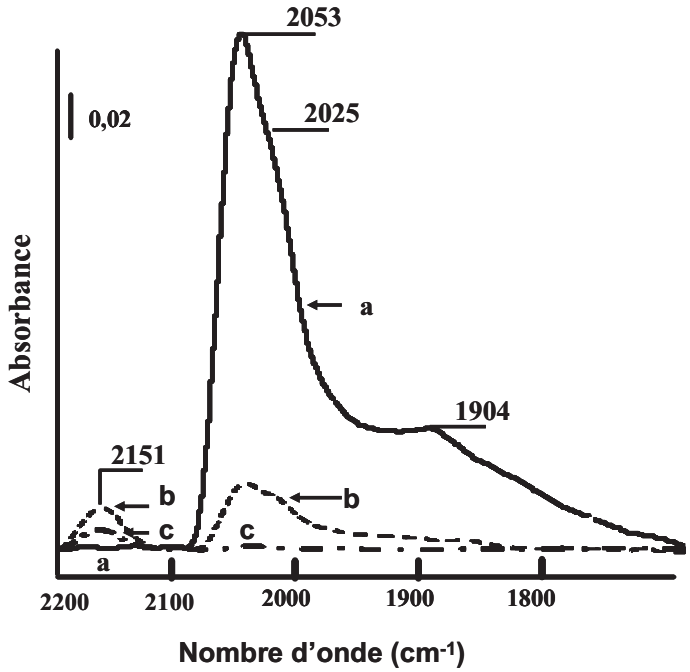


Figure IV-1 : Spectres infrarouges sous P_{CO} = 1 kPa à T_a = 300 K pour les catalyseurs (a) 10%Co/Al_2O_3, (b) 2%Co/Al_2O_3 et (c) 0,8%Co/Al_2O_3.

L'adsorption de CO à 300 K sur le catalyseur 10%Co/Al_2O_3 fraîchement réduit, et la montée en température de 300 K à 530 K sous flux contenant P_{CO} = 1 kPa met en évidence une restructuration de surface entraînant l'augmentation d'une bande à 2053 cm^{-1} au détriment de la bande à 2025 cm^{-1} associée à un déplacement vers des nombres d'onde plus élevés. Cette observation met en évidence une modification de la surface probablement due à la présence de C provenant de la dissociation/dismutation de CO à basse température (travaux en cours au laboratoire). La bande IR observée à 2053 cm^{-1} est associée à une espèce CO linéaire sur les sites Co° modifiés par la présence de C (notée CO-$L_{Co°C}$) et l'épaulement à 2025 cm^{-1} à une espèce CO adsorbée sur les sites Co° (notée CO-$L_{Co°}$). Lors de l'augmentation de T_a de 530 à 573 K, cette bande diminue et est déplacée vers des nombres d'onde inférieurs (2044 cm^{-1}). Le refroidissement entraîne l'augmentation de la bande, mais son aire à une température T_a est plus faible au refroidissement que lors de la montée en température ce qui signifie que la formation de C bloque en partie les sites d'adsorption suivant les réactions (IV-1) et (IV-2). Si la température d'adsorption atteint 713 K, il n'y a plus de bandes IR après refroidissement indiquant que la totalité des sites adsorbant le CO (Co° et $Co^{(+2)}$) sont inaccessibles, probablement par formation d'espèces carbonées de type graphitique. Les spectres IR obtenus lors du refroidissement pour T_{max} < 600 K sont utilisés afin d'appliquer la méthode AEIR (voir *Figure IV-2*) en considérant que la vitesse de dissociation est négligeable lors du refroidissement.

Les expériences ont également été réalisées en présence d'hydrogène pour tenter de limiter l'accumulation de carbone en surface (**Annexe C**) et permettre une application de la méthode AEIR sur un plus large domaine de recouvrement des espèces adsorbées. En effet, l'étude par SM indique qu'en présence d'hydrogène, la formation de méthane limite

l'accumulation de C provenant des réactions de dissociation/dismutation. Cependant, la réaction d'hydrogénation tend à favoriser la dissociation de CO perturbant l'équilibre d'adsorption de CO pour T_a > 600 K.

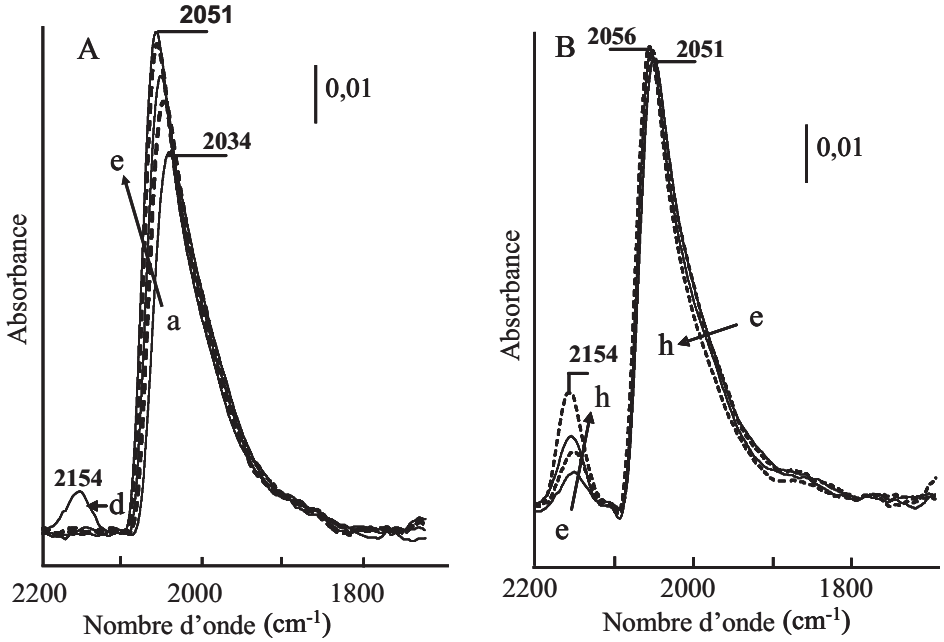


Figure IV-2 : Evolution des spectres infrarouges lors du refroidissement sous P_{CO} = 1 kPa sur le catalyseur 10%Co/Al_2O_3 en fonction de la température d'adsorption T_a (a-h) : T_a = 563, 523, 483, 433, 393 (A), 373, 353, 330 K (B).

2. Détermination des chaleurs d'adsorption du CO adsorbé sur Co°/Co°C et $Co^{(+2)}$:

Les spectres IR de la *Figure IV-2* obtenus lors d'une étape de refroidissement sont exploités pour obtenir la courbe du taux de recouvrement en fonction de la température pour l'espèce CO-$L_{Co°C}$ et pour l'espèce CO-$L_{Co(+2)}$ (*Figure IV-3*). Les courbes théoriques, basées sur le modèle de Temkin, se superposent aux données expérimentales pour les chaleurs d'adsorption suivantes :

- **E_0 = 52 kJ/mol** et **E_1 = 45 kJ/mol** pour l'espèce CO-$L_{Co(+2)}$
- **E_0 = 165 kJ/mol** et **E_1 = 93 kJ/mol** pour l'espèce CO-$L_{Co°C}$.

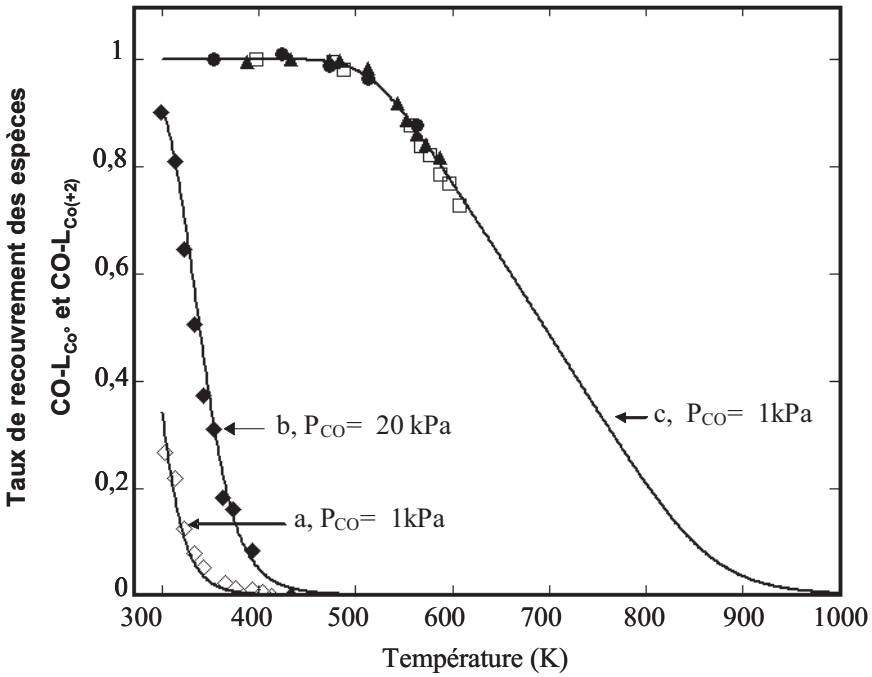


Figure IV-3 : Taux de recouvrement des espèces CO adsorbées en fonction de la température d'adsorption T_a pour différentes pressions de CO,
◊/♦, points expérimentaux et (a)/(b) courbes théoriques associées pour l'espèce CO-$L_{Co(+2)}$ sous P_{CO} = 1 kPa et P_{CO} = 20 kPa respectivement,
●/▲/□, points expérimentaux et (c) courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L_{Co°C}$ sous P_{CO} = 1 kPa pour le premier refroidissement, pour le deuxième refroidissement et pour le premier refroidissement d'une nouvelle expérience respectivement.

Les expériences réalisées en présence d'hydrogène ont montré que l'équilibre d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Co°}$ était perturbé par les réactions d'hydrogénation dès la diminution de son taux de recouvrement. Ceci a permis de déterminer uniquement sa chaleur d'adsorption à fort recouvrement : E_1 = 108 kJ/mol pour l'espèce CO-$L_{Co°}$ qui est une valeur assez proche de celle de l'espèce CO-$L_{Co°C}$ indiquant que les présences d'hydrogène et de C affectent modérément la chaleur d'adsorption de l'espèce CO linéaire sur les sites Co°. Cependant, il apparaît que la présence de C diminue légèrement la chaleur d'adsorption à fort recouvrement ce qui est en accord avec des calculs DFT réalisés par Li et coll[16] sur l'adsorption de CO sur du cobalt en considérant l'impact de la déposition de C.

En conclusion, cette étude sur les mesures des chaleurs d'adsorption des espèces formées par l'adsorption de CO sur des catalyseurs Co/Al_2O_3 réduits, confirme l'intérêt de la méthode AEIR. Elle permet non seulement de mesurer les chaleurs d'adsorption individuelles des espèces adsorbées présentes sur la surface mais également de réaliser ces mesures alors que d'autres réactions superficielles comme la dissociation / dismutation de CO modifient la surface. Ceci est un avantage significatif de la méthode AEIR par rapport aux méthodes plus traditionnelles pour la mesure des chaleurs d'adsorption.

III. Chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur des particules d'iridium

La démarche micro-cinétique adoptée pour l'étude de la réaction CO/O_2 appliquée sur des catalyseurs à base d'iridium impose d'étudier les premières étapes élémentaires d'adsorption / désorption du réactif CO. La caractérisation de cette étape est réalisée en quantifiant les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur ces catalyseurs.

L'application de la méthode AEIR pour la mesure des chaleurs d'adsorption de CO sur un catalyseur Ir/Al_2O_3 a été réalisée par Bourane et coll[3]. La présente étude porte sur l'utilisation de la méthode pour révéler l'impact éventuel de paramètres liés à la préparation du catalyseur : (i) d'une part la nature du support en comparant les résultats précédemment obtenus par Bourane et coll[3] à ceux sur un catalyseur d'iridium supporté sur SiO_2/Al_2O_3 et (ii) d'autre part la taille des particules sur deux types de supports Al_2O_3 et SiO_2/Al_2O_3.

III-A. Impact du support sur la chaleur d'adsorption de CO-$L_{Ir°}$:

Des catalyseurs à base de particules d'iridium (1% en poids) déposées sur un support silice (40%)/ alumine (60%) amorphe (ASA) ont été préparés lors de la thèse de S. Nassreddine[17] par imprégnation à sec à partir du précurseur $Ir(acac)_3$ dissous dans du toluène. Un des objectifs de cette thèse était l'étude des impacts des paramètres de préparation du catalyseur et plus particulièrement l'impact de la taille des particules d'iridium sur la réaction d'hydroconversion de la tétraline. Pour faire varier la taille des particules de manière contrôlée, un frittage a été effectué à partir d'une taille initiale de 1,5 nm suivant la méthode décrite par Balcon et coll[18]. Pour cela, l'échantillon a été chauffé à 773 et 973 K pendant 4-6 heures sous un flux contenant 2 % (en volume) en H_2O, obtenu par circulation de N_2 (d = 60 ml/min, P_{tot} = 2 atm) à travers un saturateur contenant de l'eau liquide. Après ce traitement, le catalyseur étant sous forme d'oxyde, une réduction complémentaire sous H_2 à 623 K a été réalisée afin d'obtenir l'iridium métallique. Une caractérisation par TEM des catalyseurs obtenus a permis de mettre en évidence l'augmentation de la taille moyenne des particules d'iridium passant de 1,5 à 5,4 nm. La taille des particules d'iridium du catalyseur $1\%Ir/Al_2O_3$ préparé par Bourane est obtenue à partir de la dispersion (mesurer par chimisorption de H_2/CO) via la relation donnée par Corro et coll[19] : D = 0,2 soit $\Phi \approx 5$ nm. Pour évaluer l'impact de la nature du support, le catalyseur $1\%Ir/SiO_2\text{-}Al_2O_3$ (Φ = 5,4 nm) est donc choisi.

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

Le catalyseur $1\%Ir/SiO_2\text{-}Al_2O_3$ (taille des particules de 5,4 nm) est réduit sous H_2 à 713 K puis il est ensuite refroidi sous flux d'hydrogène jusqu'à 300 K. Des permutations $H_2 \rightarrow He \rightarrow 0{,}8\%$ CO/He conduisent à la détection d'une bande infrarouge située à 2092 cm^{-1} avec un faible épaulement vers 2075 cm^{-1}. La littérature indique que l'adsorption de CO sur des monocristaux d'iridium mène, suivant les structures cristallographiques, à une bande

infrarouge située dans l'intervalle 2000-2100 cm^{-1}[20-25]. L'adsorption est décrite comme étant de manière linéaire « *on-top* » sur des sites Ir°. La nature du monocristal influence légèrement la position de la bande infrarouge : 2090 cm^{-1} pour Ir(111)[26], et 2086 cm^{-1} pour Ir(110)[27]. De même, Reinalda et Ponec[28] ont observé une bande infrarouge à 2093 cm^{-1} à fort recouvrement lors de l'adsorption de CO à 300 K sur des films d'iridium. Il apparaît donc que la bande la plus intense à 2092 cm^{-1} sur la *Figure IV-4* peut être attribuée à une espèce CO linéaire sur les particules d'iridium réduites.

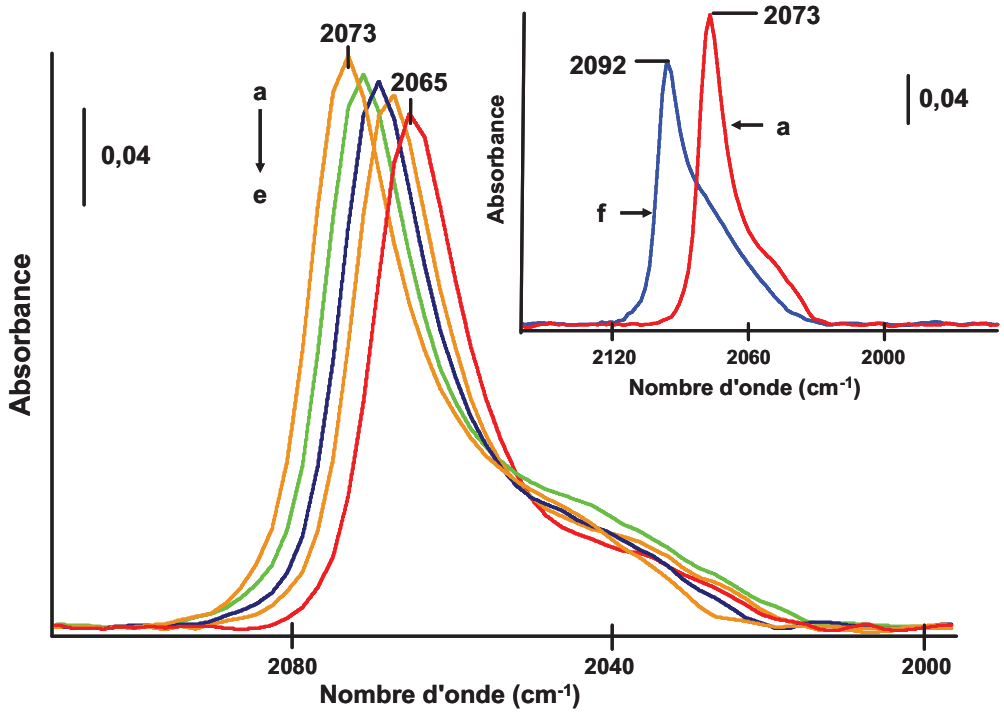


Figure IV-4 : Evolution des spectres infrarouges des espèces CO-$L_{Ir°}$ adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 (φ = 5,4 nm) en fonction de la température T_a sous P_{CO} = 0,8 kPa (a-e) : T_a = 533, 573, 613, 653, 713 K. *Insert :* Comparaison des spectres infrarouges lors de la première montée en température sous P_{CO} = 0,8 kPa pour (a) T_a = 533 K et (f) T_a = 300 K.

L'*Insert* de la *Figure IV-4* montre que lors d'une première montée en température de 300 à 533 K sous P_{CO} = 0,8 kPa, la bande infrarouge augmente d'intensité et se déplace vers les faibles nombres d'onde : 2092 et 2073 cm^{-1} à 300 et 533 K respectivement. Bourane et coll[3] ont observé un phénomène similaire sur Ir/Al_2O_3. Cette augmentation significative de la bande semble provenir de la restructuration de la surface entraînant la transformation d'espèces gem-dicarbonyles CO-$G_{Ir°}$ en espèce linéaire CO-$L_{Ir°}$. Ces espèces CO-$G_{Ir°}$, qui présentent généralement deux bandes infrarouges situées entre 2080-2100 et 2010-2035 cm^{-1} sur des catalyseurs d'iridium supportés[23, 24] contribueraient à la bande IR à 300 K lors de l'adsorption de CO. Cette modification de la surface lors de la première augmentation de T_a est irréversible. Au cours des cycles de montées en température/refroidissements suivants, elle n'est pas observée et le catalyseur est considéré comme stabilisé.

Pour une température d'adsorption T_a > 533 K et sous P_{CO} = 0,8 kPa (*Figure IV-4*), la montée en température jusqu'à 713 K sur le catalyseur stabilisé entraîne la diminution progressive de la bande infrarouge, associée à un déplacement vers des nombres d'onde inférieurs (2073 → 2065 cm^{-1}) provenant de l'abaissement du taux de recouvrement qui diminue les interactions dipôle-dipôle.

2. *Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-L_{Ir° :*

Les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-L_{Ir° adsorbée sur le catalyseur stabilisé 1% Ir/SiO_2-Al_2O_3 ont été déterminées pour la pression P_{CO} = 0,8 kPa en appliquant la méthode AEIR. La *Figure IV-5* montre l'évolution du taux de recouvrement expérimental de l'espèce adsorbée CO-L_{Ir° en fonction de T_a, et de sa courbe théorique associée basée sur le modèle de Temkin.

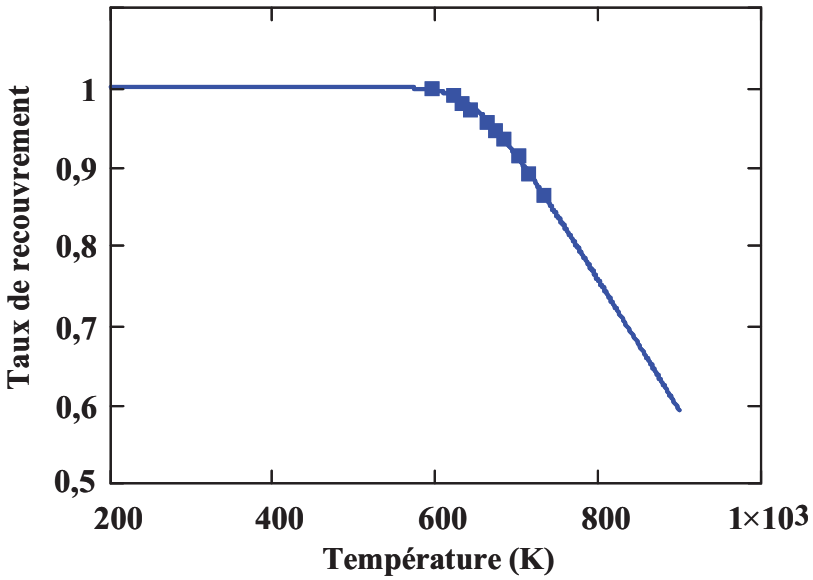


Figure IV-5 : Evolution du taux de recouvrement de l'espèce CO-L_{Ir° en fonction de la température sous P_{CO} = 0,8 kPa, sur le catalyseur 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 stabilisé (φ = 5,4 nm).
■, points expérimentaux et courbe théorique associée pour l'espèce CO-L_{Ir°.

Les valeurs des chaleurs d'adsorption permettant une superposition de la courbe théorique aux points expérimentaux sont : **E_0 = 234 kJ/mol** et **E_1 = 120 kJ/mol**. Ces valeurs sont comparables à celles déterminées par Bourane et coll[3] pour un catalyseur 1% Ir/Al_2O_3 ayant une taille de particule iridium similaire à celle de 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 : E_0 = 225 kJ/mol et E_1 = 115 kJ/mol. Cette comparaison montre que le support n'a qu'un très faible impact sur les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-L_{Ir°. La nature du support ayant une faible influence, l'impact de la dispersion des particules d'iridium sur les chaleurs d'adsorption de CO-L_{Ir° a été étudié pour les deux supports.

III-B. Impact de la taille des particules sur les chaleurs d'adsorption de CO-$L_{Ir°}$ pour des catalyseurs 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3:

Une étude similaire à celle décrite ci-dessus a été réalisée sur un catalyseur 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 dont la taille moyenne des particules métalliques Ir° est de 1,5 nm afin d'étudier via la méthode AEIR, l'impact de ce paramètre sur les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Ir°}$.

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

Après un prétraitement réducteur sous H_2 à 713 K, une pastille de masse similaire à celle utilisée pour le catalyseur ayant une taille de particules d'iridium de 5,4 nm est introduite dans la cellule IR en mode transmission. L'adsorption à T_a = 300 K sous P_{CO} = 50 Pa mène à l'apparition d'une bande principale située à 2082 cm^{-1} (*Figure IV-6*) avec un épaulement à 2075 cm^{-1} attribuée à une adsorption linéaire sur les sites d'iridium[20-25]. La diminution de taille des particules entraîne un déplacement de la bande IR vers de faibles nombres d'onde d'une manière similaire aux observations sur Pt/Al_2O_3[29]. De même, l'intensité de la bande infrarouge de l'espèce CO-$L_{Ir°}$ est beaucoup plus faible pour le catalyseur ayant les particules d'une taille moyenne de 1,5 nm par comparaison avec le catalyseur ayant des particules de 5,4 nm (à masse d'iridium comparable). Pour interpréter ces différences, Toolenaar et coll[30], qui ont observé un déplacement similaire de la bande IR sur Ir/Al_2O_3 : 2080 et 2050 cm^{-1} pour des particules de 17 nm et 2 nm respectivement, ont suggéré que la taille contrôle le type de sites adsorbant le CO (plus de sites de faible coordination pour les particules de petite taille).

Comme pour le catalyseur précédent, lors de la première montée en température entre T_a = 300 et 533 K, une restructuration de la surface (*Insert* de la *Figure IV-6*) entraîne une augmentation de la bande infrarouge et un déplacement vers des nombres d'onde inférieurs. La *Figure IV-6* montre la diminution de la bande lors de l'élévation de la température d'adsorption sur un catalyseur stabilisé, entraînant un décalage de la bande infrarouge de 2069 cm^{-1} jusqu'à 2042 cm^{-1}. Ce déplacement peut être dû (i) à la baisse du taux de recouvrement impliquant une diminution des interactions dipôle-dipôle, (ii) à un déplacement chimique (augmentation de la rétrodonation du métal vers le CO) et (iii) à la présence de sites Ir° ayant un environnement avec une coordination très hétérogène.

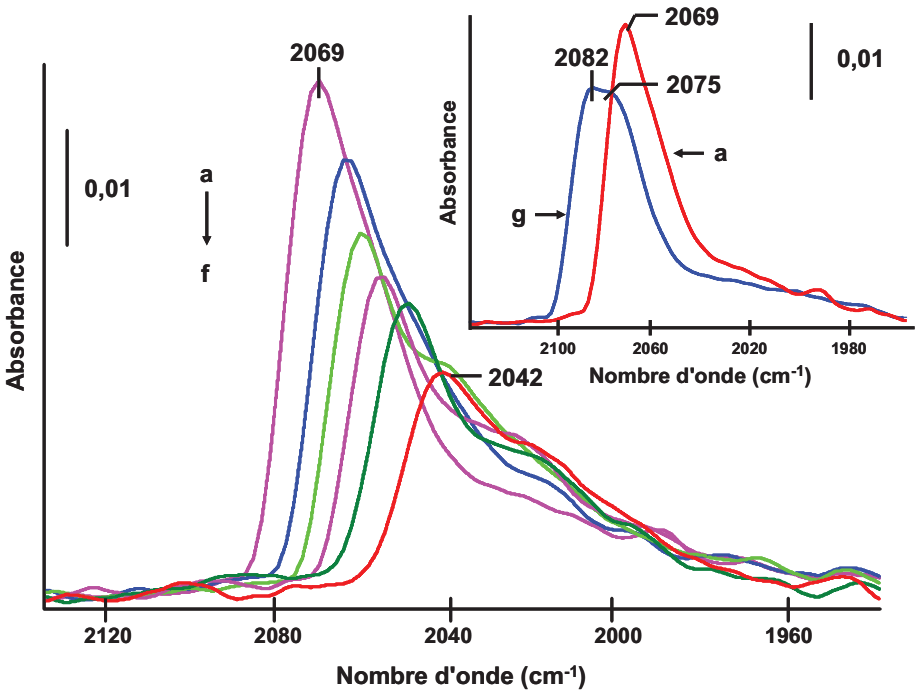


Figure IV-6 : Evolution des spectres infrarouges des espèces CO-L_{Ir° adsorbées sur le catalyseur 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 stabilisé (φ = 1,5 nm) en fonction de la température T_a sous P_{CO} = 50 Pa (a-f) : T_a = 533, 613, 653, 693, 733, 763 K. *Insert :* Comparaison des spectres infrarouges lors de la première montée en température sous P_{CO} = 50 Pa pour (a) T_a = 533 K et (g) T_a = 300 K.

2. *Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-L_{Ir° :*

Les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-L_{Ir° sur le catalyseur stabilisé 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 (φ = 1,5 nm) sont déterminées en superposant les courbes théoriques et expérimentales du taux de recouvrement en fonction de la température d'adsorption T_a.

La *Figure IV-7* montre un très bon accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique pour les chaleurs d'adsorption suivantes : **E_0 = 233 kJ/mol** et **E_1 = 119 kJ/mol**. Ces chaleurs d'adsorption ne sont pas significativement différentes de celles mesurées pour une taille de particule de 5,4 nm. Il peut être conclu que sur les catalyseurs 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3, la taille des particules d'iridium dans la gamme 1,5-5,4 nm n'affecte pas significativement les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO linéaire tandis que ce paramètre contrôle la position de la bande à fort recouvrement. Il a ensuite été étudié si cette conclusion s'applique sur des catalyseurs Ir/Al_2O_3 en augmentant la taille des particules par augmentation de la teneur en iridium au lieu du frittage.

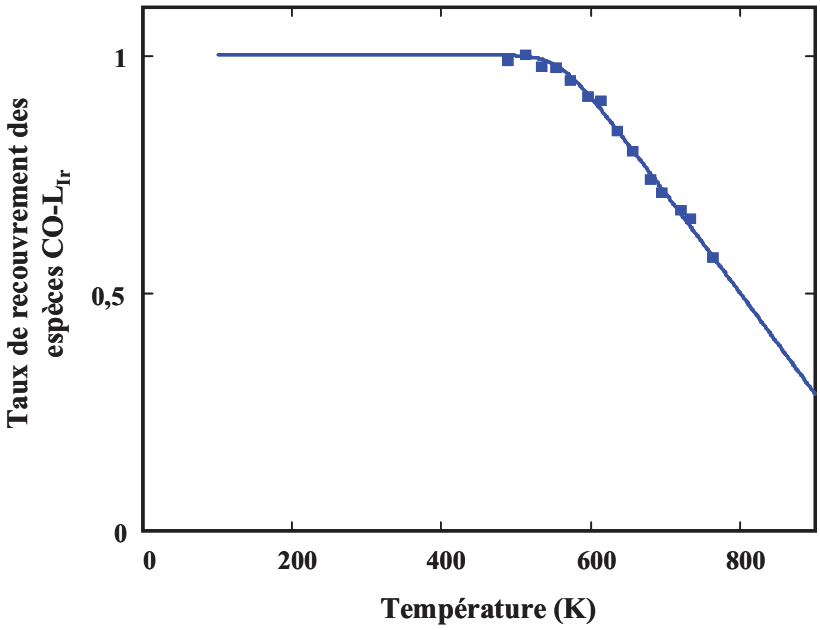


Figure IV-7 : Evolution du taux de recouvrement de l'espèce CO-$L_{Ir°}$ en fonction de la température sous P_{CO} = 50 Pa, sur le catalyseur 1%Ir/SiO_2-Al_2O_3 stabilisé (φ = 1,5 nm).
■, points expérimentaux et courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L_{Ir°}$.

III-C. Impact de la dispersion sur les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Ir°}$ pour des catalyseurs x%Ir/Al_2O_3 (x = 1 et 5) :

L'étude par la micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 décrite dans le chapitre suivant s'appuie sur les données obtenues par spectrométrie de masse. L'utilisation quantitative de ces données est favorisée par l'augmentation de la teneur en iridium ce qui a conduit à préparer un solide à 5%Ir/Al_2O_3. La dispersion de la phase métallique a été mesurée par l'adsorption de CO en admettant que le CO linéairement adsorbé sur les sites Ir° est l'espèce dominante donnant un rapport Ir/CO = 1. Après un premier traitement réducteur, l'adsorption de CO amène à une dispersion de 0,2 soit une taille de particules d'environ 5 nm. Après une série de cycles d'adsorption et de prétraitements, la dispersion se stabilise à D = 0,12 soit une taille d'environ 8,3 nm.

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

Après le traitement réducteur sous H_2 à 713 K les permutations H_2 → He → 1%CO/He à 300 K permettent d'observer l'apparition d'une large bande s'étalant de 1900 à 2100 cm^{-1}. Celle-ci comprend deux maxima à 2045 cm^{-1} et 2086 cm^{-1} avec deux épaulements à 2093 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} indiquant la présence d'un plus grand nombre d'espèces CO adsorbées (*Figure IV-8a*) que sur le catalyseur Ir/Al_2O_3 à plus faible teneur en iridium.

La bande située à 2045 cm^{-1} est similaire à celle observée par Bourane et coll[3] (2041 cm^{-1}) attribuée à une espèce CO adsorbée linéairement. Cette espèce sera notée CO-$L3_{Ir°}$. La

largeur de la bande sur la *Figure IV-8* est probablement due d'une part à la superposition des bandes IR des autres espèces adsorbées et d'autre part à la présence de sites d'adsorption ayant des environnements différents (par exemple pour une hétérogénéité des tailles des particules d'iridium). L'identification des autres bandes IR a été réalisée par des expériences complémentaires. En premier lieu, les permutations 1% CO/He → He → 1%CO/He ont permis de mettre en évidence la disparition de l'épaulement à 2095 cm^{-1} (*Figure IV-8b)* indiquant la présence d'une espèce CO faiblement adsorbée. L'*Insert* de la *Figure IV-8* montre la différence entre le spectre infrarouge sous P_{CO} = 1 kPa à température ambiante et le spectre après dix minutes sous hélium à la même température. Ceci confirme la disparition d'une bande centrée à 2095 cm^{-1}. Simultanément à la disparition de cette bande IR, celles situées à 2085 et 2045 cm^{-1} augmentent légèrement d'intensité. Ce phénomène est réversible, d'une part lors de la réintroduction de CO à 300 K et d'autre part lors d'un cycle de montée en température (T_a = 300 à 473 K) et lors du refroidissement sous P_{CO} = 1 kPa. Ceci démontre que la modification des spectres IR est bien due à la désorption d'une espèce et non à une restructuration de surface.

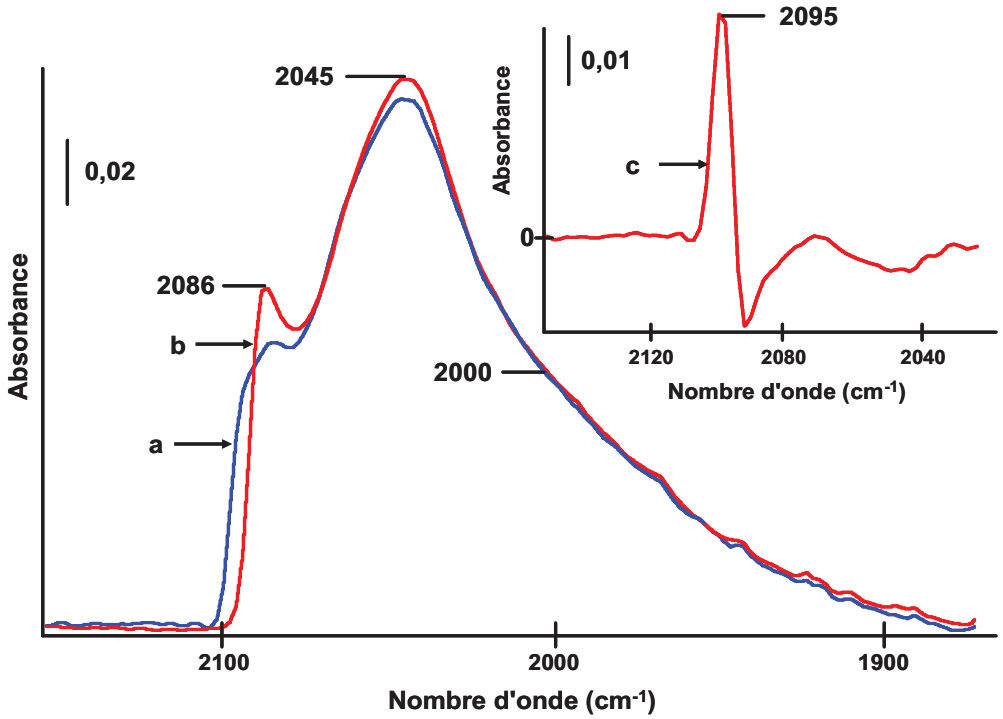


Figure IV-8 : Comparaison des spectres infrarouges sur le catalyseur stabilisé 5% Ir/Al_2O_3 (a) sous P_{CO} = 1 kPa à 300 K et (b) après 10 minutes sous hélium. *Insert :* Soustraction entre (a) et (b), (c) = (a) – (b).

Erdohelyi et coll[31] ont étudié un catalyseur 5%Ir/Al_2O_3, avec une dispersion plus élevée D ≈ 0,59 que dans notre cas (D = 0,12). Après l'adsorption de CO à 300 K, les auteurs notent des bandes infrarouges à 2060 et 2018 cm^{-1} associées à un épaulement à 2090 cm^{-1}, proches de celles observées sur la *Figure IV-8*. De même, Solymosi et coll[32] ont observé sur un catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 de dispersion d'environ 60%, une bande principale située à 2080 cm^{-1} accompagnée d'épaulements à 2102 cm^{-1} et 2040 cm^{-1}. Ces bandes ont été attribuées par

les auteurs à une adsorption linéaire du CO sur des sites Ir° présents sur des agrégats de différentes tailles. Les auteurs n'écartent pas la possibilité d'une formation d'espèces gem-dicarbonyles.

Dans la présente étude, une adsorption de CO sous forme de gem-dicarbonyles peut être envisagée pour expliquer l'observation d'une large bande IR entre 1900 et 2100 cm^{-1}. Cependant, ces espèces CO-$G_{Ir°}$ semblent être présentes de manière limitée puisque comme le suggèrent Solymosi et coll[32], ces espèces se forment principalement en présence de catalyseurs fortement dispersés. En prenant en compte l'ensemble des données expérimentales et de la littérature, l'attribution des bandes infrarouges peut se faire de la manière suivante : à 2094 cm^{-1} (CO-$L1_{Ir°}$), à 2082 cm^{-1} (CO-$L2_{Ir°}$) et à 2045 cm^{-1} (CO-$L3_{Ir°}$) en considérant que l'épaulement à 2000 cm^{-1} traduit soit (i) l'existence d'une diversité de sites pour l'espèce CO-$L3_{Ir°}$ soit (ii) la présence d'espèce gem-dicarbonyles.

Lors de la première montée en température sous flux de gaz (P_{CO} = 1 kPa), les bandes infrarouges observées à 300 K sont progressivement modifiées. L'espèce CO-$L1_{Ir°}$ disparaît pendant l'élévation de la température, permettant une meilleure observation de la bande à 2082 cm^{-1}. Les bandes IR à 2045 et 2082 cm^{-1} atteignent leurs maxima pour des températures comprises entre 473 et 493 K (voir *Insert Figure IV-9*). Ce phénomène de restructuration est similaire à celui observé sur les autres catalyseurs. Plusieurs auteurs ont noté cette augmentation en fonction de la température. Erdohelyi et coll[31] ont par exemple observé la formation d'une nouvelle bande à 2015 cm^{-1} lors de la disparition des bandes associées à une adsorption sous forme de gem-dicarbonyles. Solymosi et coll[32] ont aussi décrit une augmentation de la bande IR à 2020 cm^{-1} pour des températures allant jusqu'à T_a = 423 K. Ce phénomène est irréversible puisque lors des cycles de montées en température et refroidissements suivants, la bande infrarouge reste identique, le catalyseur est considéré stabilisé.

Pour une température T_a > 493 K, la bande infrarouge à 2045 cm^{-1} diminue progressivement pendant la montée en température (*Figure IV-9*) et se déplace vers des nombres d'onde inférieurs (2018 cm^{-1} à 713 K). De même, la bande infrarouge à 2082 cm^{-1} diminue à partir de T_a = 543 K et se déplace aussi vers des nombres d'onde inférieurs (2068 cm^{-1} à 713 K). Ces bandes IR sont attribuées à des espèces linéaires fortement adsorbées CO-$L2_{Ir°}$ et CO-$L3_{Ir°}$ pour les bandes à 2082 et 2045 cm^{-1} à 300 K respectivement.

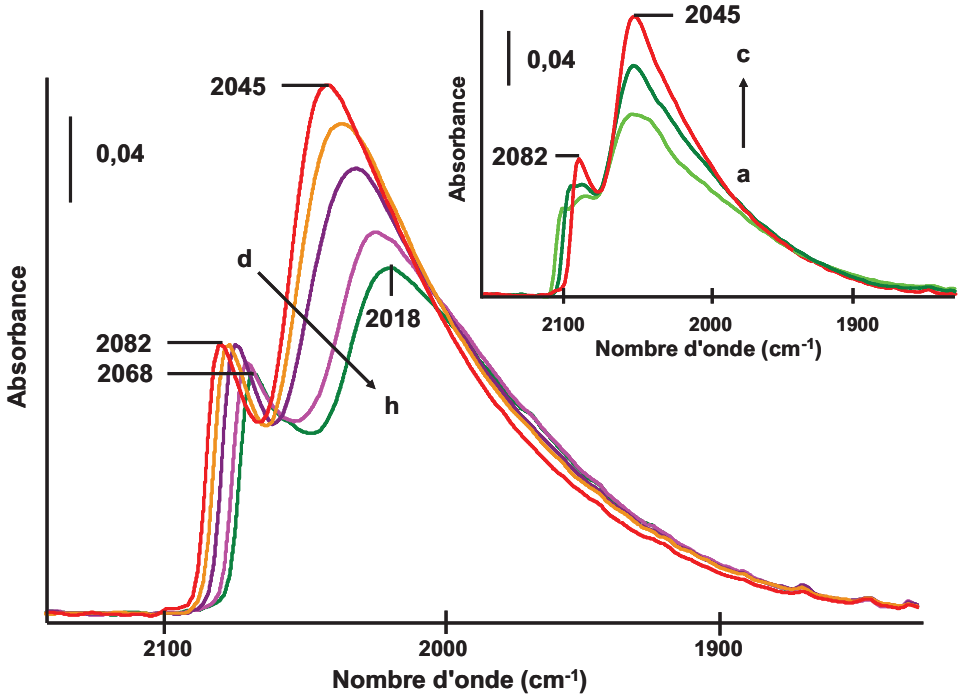


Figure IV-9 : Evolution des spectres infrarouges des espèces CO-L_{Ir° adsorbées sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 en fonction de la température T_a sous P_{CO} = 1 kPa (d-h) : T_a = 513, 553, 593, 653, 713 K. *Insert :* Comparaison des spectres infrarouges sous P_{CO} = 1 kPa pour (a) T_a = 300 K (b) T_a = 373 K et (c) T_a = 473 K lors de la première montée en température sous P_{CO} = 1 kPa sur le catalyseur fraîchement réduit 5%Ir/Al_2O_3.

2. *Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO-L_{Ir° :*

Les bandes infrarouges sur le catalyseur stabilisé sont exploitées en appliquant la méthode AEIR afin d'obtenir les courbes des taux de recouvrement expérimentaux en fonction de la température pour les trois espèces CO adsorbées. Il est à noter que les aires des trois espèces CO adsorbées sont obtenues après décomposition des spectres IR pour chaque température d'adsorption (voir *Insert* de la *Figure IV-10*) en rappelant que les taux de recouvrement sont relatifs à chaque espèce.

Les chaleurs d'adsorption pour chacune des différentes espèces CO adsorbées sur le catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 sont ensuite déterminées pour l'isobare (P_{CO} = 1 kPa) en superposant les courbes expérimentales et les courbes théoriques du modèle de Temkin.

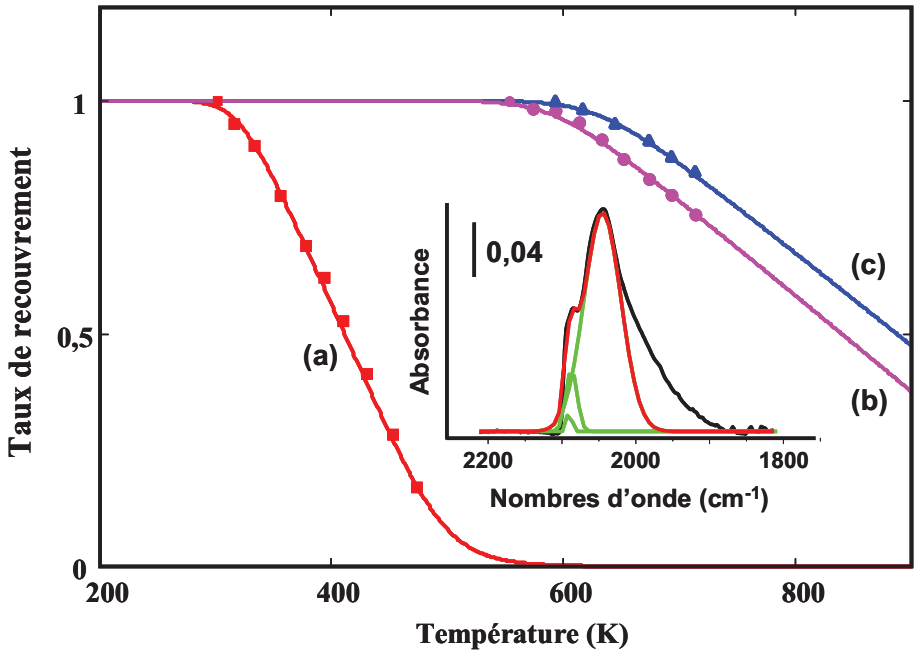


Figure IV-10 : Evolutions des taux de recouvrement expérimentaux et théoriques avec la température d'adsorption T_a des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa. *Insert :* Exemple de déconvolution (3 espèces) de la bande IR sous P_{CO} = 1 kPa à T_a = 300 K sur un catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3.

■, Points expérimentaux et courbe théorique (a) associée pour l'espèce CO-$L1_{Ir°}$

●, Points expérimentaux et courbe théorique (b) associée pour l'espèce CO-$L3_{Ir°}$

▲, Points expérimentaux et courbe théorique (c) associée pour l'espèce CO-$L2_{Ir°}$.

La méthode AEIR permet de déterminer les chaleurs d'adsorption de ces trois espèces :

- L'espèce CO-$L1_{Ir°}$: **E_0 = 89 kJ/mol, E_1 = 55 kJ/mol**
- L'espèce CO-$L2_{Ir°}$: **E_0 = 225 kJ/mol, E_1 = 116 kJ/mol**
- L'espèce CO-$L3_{Ir°}$: **E_0 = 210 kJ/mol, E_1 = 108 kJ/mol**.

Ces résultats montrent que pour les espèces CO-$L2_{Ir°}$ et CO-$L3_{Ir°}$ détectées en IR par une bande à 2082 et 2045 cm^{-1} à 300 K respectivement, les chaleurs d'adsorption sont en accord avec celles obtenues précédemment par Bourane et coll[3]. Une légère diminution est à noter à faible recouvrement pour l'espèce CO-$L3_{Ir°}$.

Ces résultats sont en accord avec la littérature sur les chaleurs d'adsorption de CO sur des catalyseurs à base d'iridium. Les chaleurs d'adsorption déterminées pour les espèces L2 et L3 correspondent aux valeurs obtenues par l'étude de monocristaux d'iridium. En effet, Comrie et Weinberg[33, 34] ont déterminé des chaleurs d'adsorption isostérique de 146 kJ/mol pour $\theta = 1/3$ sur Ir(111) et d'environ 188 kJ/mol[33] par TPD à faible recouvrement. Une valeur similaire a été obtenue précédemment par Ageev et coll[35].

En revanche, il n'y a que peu de littérature concernant une bande infrarouge à 2092 cm^{-1}. Cependant, Erdohelyi et coll[31], qui ont également observé cette bande, ont montré qu'elle diminue assez rapidement lors d'une montée en température alors que la bande IR de

l'espèce CO linéairement adsorbée repérée à 2060 cm^{-1} n'est pas modifiée. Ces résultats sont en accord avec les faibles valeurs des chaleurs d'adsorption pour l'espèce L1.

III-D. Conclusion :

La méthode AEIR a permis de montrer que les paramètres liés à la préparation de catalyseurs à base d'iridium (nature du support, dispersion) n'affectent pas significativement les valeurs des chaleurs d'adsorption des espèces CO-L adsorbées. De même, le comportement des différents catalyseurs est similaire : la première montée en température sous flux de CO conduit à une reconstruction de la surface. Celle-ci semble s'expliquer par la transformation des espèces gem-dicarbonyles en espèces linéaires. L'augmentation de la charge en iridium a pour conséquence majeure la formation de particules adsorbant le CO sous la forme d'une espèce CO linéaire faiblement adsorbée. Ces conclusions sur l'impact des conditions de préparation des catalyseurs à base d'iridium sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO fortement adsorbées sont en accord avec des travaux précédents réalisés au laboratoire sur l'impact de la nature du support sur le nombre d'espèces et sur les chaleurs d'adsorption de CO sur des catalyseurs à base de platine[29, 36].

La méthode AEIR a ensuite été appliquée pour étudier la possibilité de modifier les chaleurs d'adsorption des espèces CO formées sur des particules métalliques associant deux métaux.

IV. Impact de la présence de particules bimétalliques à base de métaux nobles (Pt-Pd) sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées :

L'étude précédente a montré l'intérêt de la méthode AEIR pour étudier les impacts de différents paramètres liés à la préparation des catalyseurs (support, dispersion de la phase métallique) sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées. Une autre application d'intérêt de cette méthode est l'étude des chaleurs d'adsorption des espèces formées sur des catalyseurs à base de particules bimétalliques et leur comparaison avec les catalyseurs monométalliques. Ceci permet de révéler les possibles interactions entre les métaux.

Les particules bimétalliques supportées font l'objet d'un intérêt de plus en plus marqué. L'objectif de l'utilisation de ce type de particules est à une échelle microscopique de modifier la structure et les propriétés des particules monométalliques et à une échelle macroscopique d'améliorer les performances des catalyseurs. L'activité, la sélectivité ou la stabilité peuvent ainsi être augmentées de manière significative[37-39].

Dans une première étude, il a été considéré l'association de deux métaux nobles Pt-Pd supportés sur Al_2O_3. Ces travaux répondent à l'objectif suivant : étudier les premières étapes d'adsorption et de désorption via la détermination de l'impact de la présence de particules bimétalliques sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées. Ces données seront utilisées ensuite lors de l'étude par la micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 sur

le catalyseur bimétallique Pt-Pd. La littérature indique que ce type de catalyseur peut limiter l'empoisonnement par le CO des PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)[40, 41].

Un catalyseur bimétallique de composition : 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 (rapport atomique Pt/Pd = 0,54) a été préparé par co-imprégnation à sec. Les teneurs ont été choisies car elles correspondent à celles utilisées dans les pots catalytiques.

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

La situation sur des catalyseurs monométalliques ayant des charges en métaux similaires est la suivante. Sur un catalyseur 1,2 %Pt/Al_2O_3, Bourane et coll[29] ont montré que l'adsorption de 1%CO/He à 300 K conduit à la formation d'une bande située à 2066 cm^{-1} attribuée à une espèce linéaire. L'augmentation de la température, en présence de CO, entraîne un déplacement progressif de cette bande IR vers les faibles nombres d'onde (2047 cm^{-1} à 693 K). Pour une teneur en platine supérieure, 2,9%Pt/Al_2O_3[1], d'autres bandes IR sont détectées à 300 K correspondant à des espèces pontées CO-B_{Pt° : 1878, 1835 et 1824 cm^{-1} et des espèces trois fois coordinées CO-$3FC_{Pt^\circ}$: 1800 cm^{-1}. L'étude de l'adsorption de CO sur un catalyseur 1,4%Pd/Al_2O_3[2] conduit à l'observation de bandes infrarouges à 1980 cm^{-1} et 1942 cm^{-1} associées à des espèces pontées notées CO-$B1_{Pd^\circ}$, et CO-$B2_{Pd^\circ}$ respectivement et d'une bande à 2072 cm^{-1} attribuée à 2 espèces linéaires notées CO-$L1_{Pd^\circ}$ et CO-$L2_{Pd^\circ}$, ayant des chaleurs d'adsorption différentes (L1 étant plus faiblement adsorbée que L2).

Après un traitement réducteur à 713 K sous H_2 du catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 les permutations $H_2 \rightarrow$ He $\rightarrow$ 1% CO/He à 300 K conduisent (*Figure IV-11*) à l'apparition d'une bande infrarouge intense à 2080 cm^{-1}, associée à une bande à 1975 cm^{-1} se superposant à une large bande IR s'étalant de 1700 à 2000 cm^{-1}. Une première montée en température sous P_{CO} = 1 kPa entraîne une reconstruction irréversible de la surface (*Insert* de la *Figure IV- 11*), permettant la stabilisation de la surface du catalyseur (spectres (a) et (b) de l'*Insert* de la *Figure IV-11* respectivement après 1 et 2 cycles de montée en température/refroidissement).

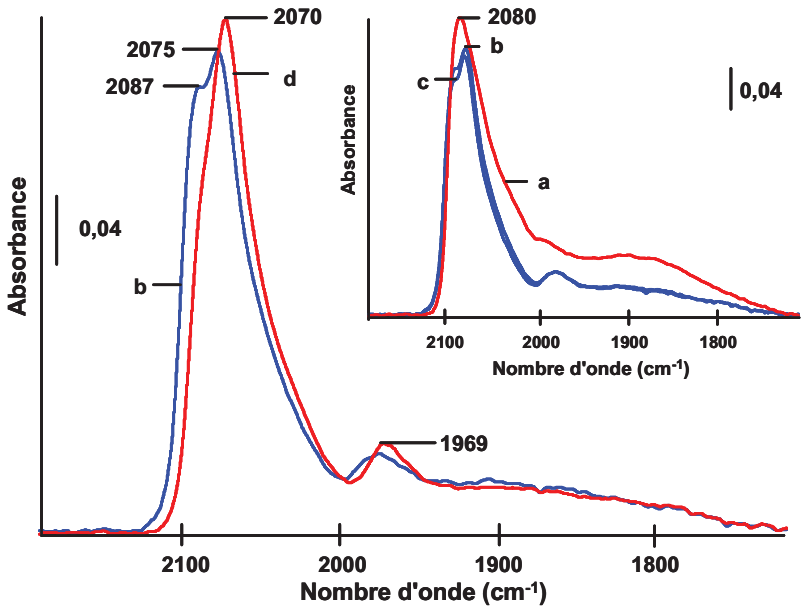


Figure IV -11: Evolution des spectres IR sur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 lors d'une désorption sous flux de gaz inerte (He) à T_a = 300 K après t = 10 s (b) et t = 15 min (d). *Insert :* Spectres IR à 300 K sous P_{CO} = 1 kPa lors de la première adsorption sur un catalyseur fraîchement réduit (a), après un premier cycle (b) et après deux cycles (c).

A 300 K sous P_{CO} = 1 kPa, l'adsorption de CO sur le catalyseur stabilisé est caractérisée (*Figure IV-11 spectre b*) par la présence de bandes IR à 2075 cm^{-1} associée à un épaulement à 2087 cm^{-1}, 1969 cm^{-1} ainsi qu'une large bande IR dans le domaine 1970 à 1700 cm^{-1}. Les bandes IR situées à 2087 et 2075 cm^{-1} ainsi que leurs évolutions lors d'une désorption sous flux de gaz inerte (voir *Figure IV-11*) sont en accord avec celles observées pour l'espèce CO-$L_{Pd°}$ sur le catalyseur monométallique 1,4%Pd/Al_2O_3 et pour l'espèce CO-$L_{Pt°}$ sur le catalyseur 1,2%Pt/Al_2O_3 respectivement. Le même principe est appliqué pour l'attribution de la bande IR détectée à 1969 cm^{-1} associée à l'espèce CO adsorbée de manière pontée (noté CO-$B1_{Pd°}$) sur le catalyseur monométallique. Ces 3 espèces dominent le recouvrement de la surface du catalyseur bimétallique, elles sont notées respectivement : CO-$L_{Pt°(Pd)}$, CO-$L_{Pd°(Pt)}$ et CO-$B_{Pd°(Pt)}$. Il est à noter que la largeur de la bande IR dans la région 1800-1900 cm^{-1} peut s'expliquer par (i) la présence d'espèces CO adsorbées de manière pontée sur les sites de platine, (ii) une adsorption de CO trois fois coordinées sur les sites de platine (CO-$3FC_{Pt}$) (iii) la contribution d'une autre bande IR associée à une adsorption de manière pontée sur les sites du palladium. La position des bandes les plus intenses sont similaires à celles détectées par Grill et coll[42, 43] sur des particules bimétalliques Pt-Pd déposées sur SiO_2.

Ces observations montrent que les bandes IR des espèces CO adsorbées sont à des positions différentes de celles détectées pour les catalyseurs monométalliques. Ceci met en évidence l'interaction existant entre les deux métaux. Les bandes IR associées aux espèces CO linéaires adsorbées sur le platine et le palladium sont déplacées vers des nombres d'onde supérieurs. Au contraire, la bande associée à l'espèce CO adsorbée de manière pontée sur les

sites de palladium est déplacée vers des nombres d'onde légèrement inférieurs. De même, les espèces adsorbées de manière pontée sur les sites de palladium semblent être défavorisées par rapport aux espèces linéaires. Cette observation a déjà été mentionnée par Grill et coll[42, 43] sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd supportés sur SiO_2. Ces auteurs ont montré que l'augmentation de la quantité de Pt conduit à une diminution de l'intensité des bandes situées en-dessous de 2000 cm^{-1}.

L'élévation de la température jusqu'à T_a = 413 K, en présence de CO (*Figure IV-12*) sur un catalyseur stabilisé, mène à (i) la diminution progressive de l'épaulement à 2086 cm^{-1} et (ii) à la légère augmentation de la bande IR à 2075 cm^{-1} associée à un déplacement vers des nombres d'onde inférieurs. Pour T_a > 413 K, celle-ci diminue progressivement jusqu'à 713 K, et est déplacée vers des nombres d'onde inférieurs (2042 cm^{-1} à 713 K). Dans le même temps, l'intensité de la bande IR observée à 1969 cm^{-1} s'affaiblit au cours de la montée en température (voir *Insert* de la *Figure IV-12*) dans la gamme 363-513 K.

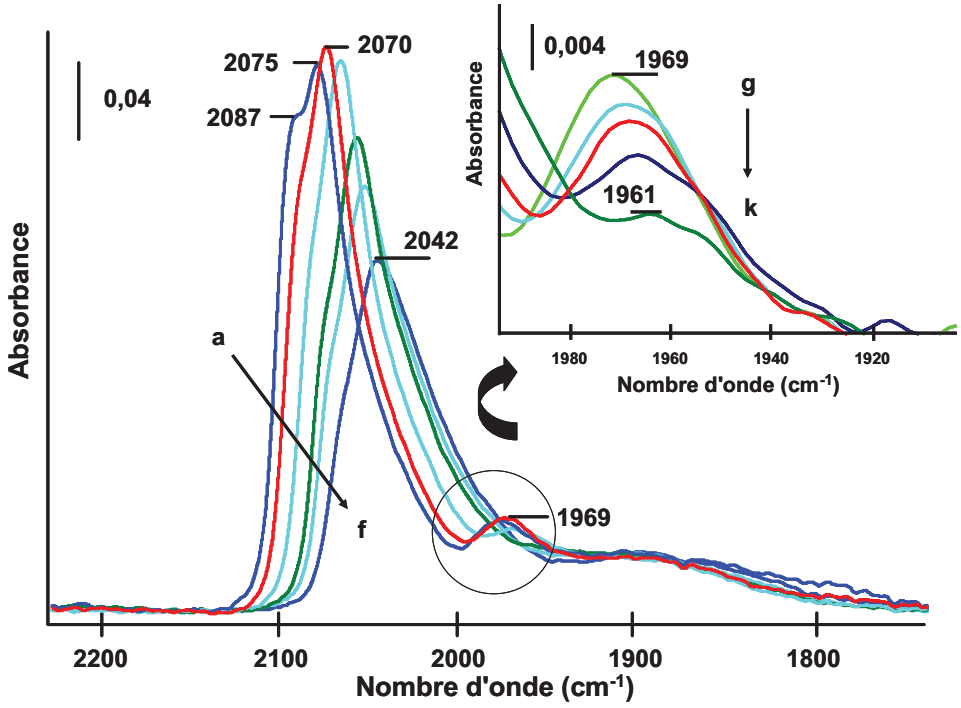


Figure IV-12: Evolution des spectres IR des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a (a-f) : T_a = 300, 373, 473, 573, 633, 713 K. *Insert :* Evolution des spectres IR des espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a (a-f) : T_a = 363, 413, 433, 463, 513 K.

2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées :

Après décomposition des bandes IR de la *Figure IV-12* (voir *Insert* de la *Figure IV-13*) lors de l'augmentation de T_a en isobare (P_{CO} = 1 kPa), les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO-$L_{Pt°(Pd)}$, CO-$L_{Pd°(Pt)}$ et CO-$B_{Pd°(Pt)}$ adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 sont déterminées par la méthode AEIR. Les courbes théoriques et expérimentales des taux de recouvrement des différentes espèces adsorbées en fonction de la

température d'adsorption T_a sont présentées dans la *Figure IV-13*. La superposition de ces deux courbes est obtenue pour :

- **E_0 = 73 kJ/mol** et **E_1 = 52 kJ/mol** pour l'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$
- **E_0 = 165 kJ/mol** et **E_1 = 71 kJ/mol** pour l'espèce CO-$B_{Pd°(Pt)}$
- **E_0 = 196 kJ/mol** et **E_1 = 86 kJ/mol** pour l'espèce CO-$L_{Pt°(Pd)}$.

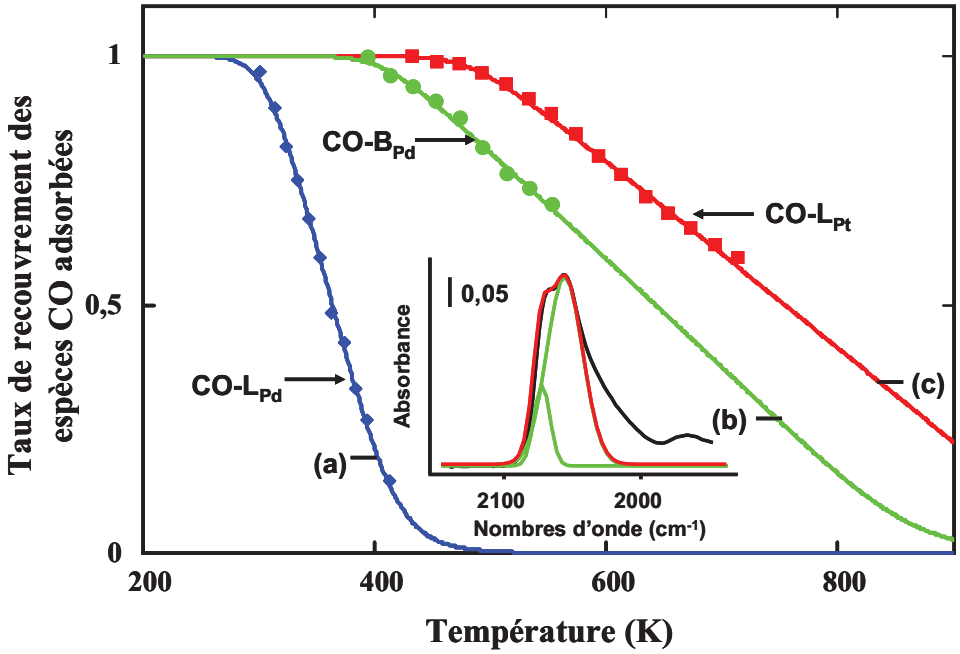


Figure IV-13 : Evolution des taux de recouvrement des espèces CO adsorbées sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température T_a sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 : ♦, ●, ■ points expérimentaux et (a, b, c) courbes théoriques associées pour les espèces CO-$L_{Pd°(Pt)}$, CO-$B_{Pd°(Pt)}$ et CO-$L_{Pt°(Pd)}$ respectivement. *Insert :* Exemple de décomposition (en 2 espèces) de la bande IR (en noir) associée aux espèces CO linéairement adsorbées sous P_{CO} = 1 kPa à 300 K.

3. *Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques :*

Les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées et les positions des bandes IR sont comparées à celles déterminées sur les catalyseurs monométalliques de teneur proche (*Tableau n°1*).

Il apparaît clairement que la présence d'un second métal noble modifie de manière significative les chaleurs d'adsorption des espèces CO dominant le recouvrement de la surface du bimétallique. En effet, les chaleurs d'adsorption à fort recouvrement des espèces CO-$B_{Pd°}$ et CO-$L_{Pt°}$, ainsi que la chaleur d'adsorption à faible recouvrement de l'espèce CO-$L_{Pd°}$ sont affaiblies d'environ 20 kJ/mol.

La littérature ne recense que peu d'études concernant l'adsorption de CO sur le catalyseur bimétallique Pt-Pd. Cependant, l'affaiblissement des énergies de liaison Métal-CO a déjà été mentionné par Babu et coll[44] dans le cadre de l'étude par différents outils analytiques (en particulier par RMN) d'un catalyseur composé de nanoparticules de platine

sur lesquelles est déposé du palladium. Les chaleurs d'adsorption sur le catalyseur bimétallique (*Tableau n°1*) sont en accord avec l'étude de Grill et coll[42]l sur la désorption isotherme des espèces CO adsorbées sur les catalyseurs Pt-Pd/SiO_2 à T = 300 K. Les auteurs notent que la bande située à 2085 cm^{-1} diminue très rapidement (désorption de l'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$), puis progressivement (désorption de l'espèce CO-$L_{Pt°(Pd)}$). Dans le même temps, la bande détectée à 1960 cm^{-1} diminue au fur et à mesure de l'allongement de la durée (jusqu'à 1 heure) de la désorption (espèce CO-$B_{Pd°(Pt)}$), ces évolutions sont en accord avec les valeurs présentées dans la présente étude.

	Catalyseurs monométalliques[2, 29]			**Catalyseur bimétallique**		
Espèces	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 0) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 1) en kJ/mol*	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 0) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 1) en kJ/mol*
CO-$L_{Pt°}$ / CO-$L_{Pt°(Pd)}$	2066	220	106	2075	196	86
CO-$L_{Pd°}$ / CO-$L_{Pd°(Pt)}$	2072	92	54	2087	73	52
CO-$B_{Pd°}$ / CO-$B_{Pd°(Pt)}$	1980/1942	168	92	1969	165	71

Tableau n°1 : Comparatif des résultats obtenus pour les catalyseurs monométalliques (1,2%Pt/Al_2O_3 et 1,4 %Pd/Al_2O_3) et bimétallique (1%Pt-1%Pd/Al_2O_3)

4. Conclusion :

La méthode AEIR permet dans le cas de particules bimétalliques Pt-Pd de rapport atomique Pt/Pd= 0,54 de révéler une modification des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées d'environ 20 kJ/mol à fort recouvrement pour les espèces CO les plus fortement adsorbées sur Pt et Pd associée à un déplacement de leurs bandes IR. Cet affaiblissement de l'interaction métal-CO implique une diminution plus importante des recouvrements lors d'une augmentation de la température en isobare ce qui peut modifier le comportement des métaux nobles lors de la réaction CO/O_2. Ces différences seront étudiées dans le cadre de la réaction modèle CO/O_2 dans le chapitre suivant.

V. Impact de la présence de particules bimétalliques associant un métal noble et un métal non-noble sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées :

La méthode AEIR permet d'envisager l'étude de la modification éventuelle des chaleurs d'adsorption des espèces CO formées sur un métal noble : Pt ou Pd, par la formation de particules bimétalliques avec un second métal non-noble : Co, Cu, Fe. Cette sélection de métaux a été faite compte tenu des données de la littérature indiquant la possibilité de former des particules bimétalliques citées. Les catalyseurs étudiés ont été préparés par co-imprégnation en utilisant la technique de l'imprégnation à sec (**Chapitre I**). Chaque catalyseur subit un prétraitement réducteur à 713 K, suivi d'un refroidissement sous H_2 avant l'adsorption de CO. L'ensemble des chaleurs d'adsorption présentées sont obtenues sur une surface stabilisée via une première montée en température sous flux de CO.

V-A. Chaleurs d'adsorption de CO sur Pt-Co/Al_2O_3 :

L'utilisation de particules bimétalliques Pt-Co trouve leur intérêt pour (i) améliorer l'efficacité de fonctionnement des piles à combustible[45, 46] et (ii) le reformage du méthane comme l'ont suggéré Tang et coll[47].

Un solide 7% Pt-3% Co/Al_2O_3 (rapport atomique n(Co)/n(Pt) = 1,4) a été préparé par imprégnation à sec en utilisant les précurseurs métalliques suivants : (H_2PtCl_6, $6H_2O$) et ($Co(NO_3)_2$, $6H_2O$). Guczi et coll[48, 49] ont montré grâce à diverses analyses physico-chimiques que des particules bimétalliques sont formées dans ces conditions de préparation. L'objectif de l'étude est la mesure des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur ces particules bimétalliques par l'application de la méthode AEIR. Ces valeurs seront comparées à celles obtenues sur les catalyseurs monométalliques.

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

Après un prétraitement réducteur sous H_2 à 713 K, une montée en température est effectuée de 300 à 713 K sous 1%CO/He afin de stabiliser le catalyseur (résultats non montrés). Après ce traitement, l'adsorption de CO (P_{CO} = 0,1 kPa) à 300 K, mène à l'observation de 2 bandes infrarouges à 2070 et 2060 cm^{-1}. Ces deux bandes ont aussi été détectées par Dees et coll[50] sur un catalyseur bimétallique Pt-Co supporté sur Aerosil 200 (Degussa) riche en Pt (rapport Pt/Co= 8/2) à 2086 et 2067 cm^{-1}. Deux bandes IR similaires ont été obtenues lors d'une étude précédente sur un catalyseur monométallique Pt/TiO_2[36] (2094 et 2084 cm^{-1}) et sur Pt/Al_2O_3 (2084 et 2073 cm^{-1}) par Stoop et coll[51]. Il doit être rappelé que les bandes IR des espèces CO adsorbées sur les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine ayant des teneurs en métaux comparables sont situées à 2075 cm^{-1} et à 2053 cm^{-1} sur Pt et Co respectivement. Compte tenu des conclusions de Guczi et coll[48, 49] sur la ségrégation de Pt à la surface des particules bimétalliques, les deux bandes IR sur le

catalyseur Pt-Co/Al_2O_3 semblent être attribuées à deux espèces linéaires adsorbées sur des sites Pt° possédant des environnements différents, notées CO-L1$_{Pt°(Co)}$ et CO-L2$_{Pt°(Co)}$. Le léger déplacement des bandes vers des nombres d'onde inférieurs peut s'expliquer par la dilution et l'affaiblissement des interactions dipôles-dipôles dû à la présence de cobalt. L'adsorption du CO sur les sites Co° ne semble pas se produire. Ceci serait en accord avec les conclusions de Guczi et coll[48, 49] qui ont montré que sous certaines conditions (réduction à hautes températures), le platine peut recouvrir les particules bimétalliques pour des rapports atomiques Pt/Co > 1, rendant le cobalt peu accessible à l'adsorption de CO. Il doit être noté que dans le cas du catalyseur bimétallique (Pt-Co) il n'est pas détecté à 300 K de bande IR à 2160 cm^{-1} correspondant à l'adsorption de CO sur les sites Co^{2+} indiquant que les interactions entre Co et Al_2O_3 sont nettement différentes de celles pour le catalyseur monométallique ce qui est en accord avec les études de Guczi et coll[49] et de Dees et coll[50]. De même, il peut être noté l'absence d'espèces CO adsorbées de manière pontée, puisqu'aucune bande n'est observable vers 1878 cm^{-1}. Ce constat a aussi été établi pour le catalyseur bimétallique étudié par Dees et coll[50]. Ceci peut traduire un arrangement particulier des atomes de platine à la surface des particules bimétalliques dû à la présence du cobalt.

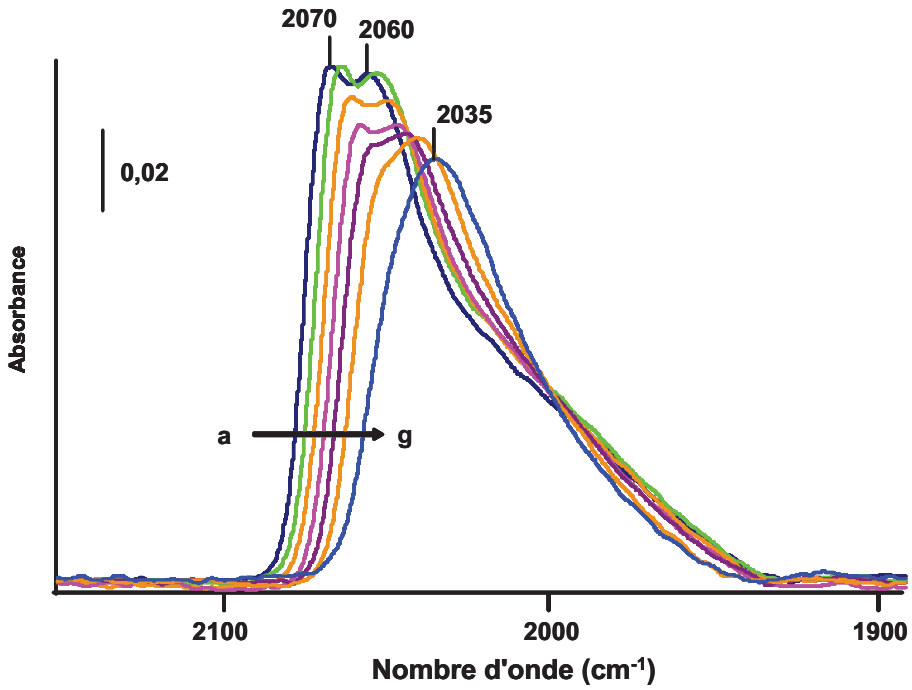


Figure IV-14 : Evolution des bandes infrarouges des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 7%Pt-3%Co/Al_2O_3 avec la température d'adsorption T_a sous 0,1%CO/He : (a)-(g) : T_a = 373, 423, 473, 523, 573, 623, 713 K

La *Figure IV-14* montre l'évolution des bandes infrarouges lors d'une montée en température sous 0,1%CO/He. Les bandes se décalent progressivement vers les nombres d'onde inférieurs en accord avec un affaiblissement des interactions dipôles-dipôles due à une baisse du taux de recouvrement comme indiqué par la diminution progressive de l'intensité

des deux bandes infrarouges. Lors du refroidissement, la bande se reforme avec une évolution similaire. Aucune différence significative n'est détectée entre la bande IR avant et après le cycle de montée en température / refroidissement sous flux de CO. Cette observation valide l'hypothèse que le cobalt n'est pas accessible pour l'adsorption de CO. En effet, les conclusions de l'étude sur le cobalt ont révélé que le fort caractère dissociatif de ce catalyseur entraîne l'empoisonnement des sites d'adsorption du cobalt (**partie II**).

2. Détermination des chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Pt°(Co)}$:

Les bandes infrarouges observées lors de l'élévation de la température et du refroidissement sont traitées en suivant la méthode AEIR afin d'obtenir la courbe expérimentale de $\theta_{exp} = f(T_a)$. Compte tenu de la forte superposition des deux bandes IR et du fait que leurs évolutions sont comparables, les deux espèces adsorbées ne sont pas différenciées. Cette courbe est tracée pour deux pressions partielles d'adsorption : P_{CO} = 1 kPa et 0,1 kPa (*Figure IV-15*).

Les valeurs des chaleurs d'adsorption obtenues en superposant les courbes expérimentales et théoriques sont : $\mathbf{E_0 = 218}$ **kJ/mol** et $\mathbf{E_1 = 112}$ **kJ/mol**.

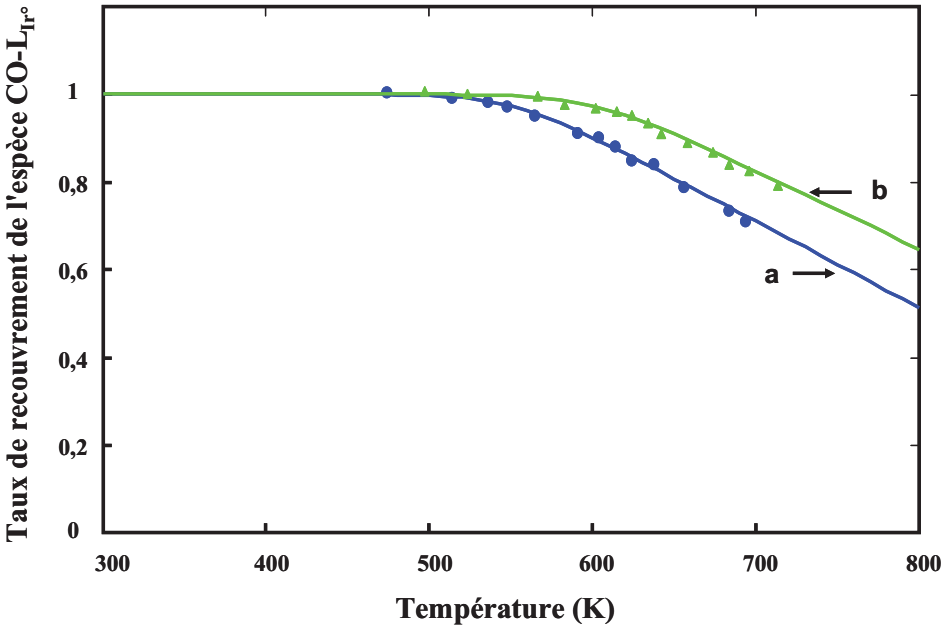


Figure IV-15 : Evolution des courbes expérimentales et théoriques des taux de recouvrement des espèces CO-$L_{Pt°(Co)}$ adsorbées sur le catalyseur stabilisé 7%Pt-3%Co/Al_2O_3 avec la température d'adsorption T_a pour P_{CO} = 0,1 kPa et 1 kPa.

● : Points expérimentaux pour P_{CO} = 0,1 kPa (a : courbe théorique associée)

▲ : Points expérimentaux pour P_{CO} = 1 kPa (b : courbe théorique associée)

3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques :

Les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Pt°(Co)}$ obtenues et les positions des bandes IR sont comparées à celles déterminées sur les catalyseurs monométalliques de teneur proche (*Tableau n°2*).

	Catalyseur monométallique[1]			Catalyseur bimétallique		
Espèces	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 0$) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 1$) en kJ/mol*	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 0$) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 1$) en kJ/mol*
CO-$L_{Pt°}$ / CO-$L_{Pt°(Co)}$	2075 / 2051 (à 783 K)	206	115	2070/2060 (2035 à 713 K)	218	112

Tableau n°2 : Comparatif des résultats obtenus pour les catalyseurs monométalliques (2,9%Pt/Al_2O_3) et bimétallique (7%Pt-3%Co/Al_2O_3).

Ces résultats montrent que les chaleurs d'adsorption des espèces CO-$L_{Pt°}$ ne sont pas modifiées significativement, même si la valeur à $\theta = 0$ semble être légèrement supérieure. Cependant, la modification de la position de la bande infrarouge à 300 K, ainsi que son fort déplacement vers des nombres d'onde inférieurs lors de l'augmentation de la température tendent à souligner une interaction entre les deux métaux dans les particules bimétalliques.

Il apparaît que dans ces conditions de préparation, le cobalt n'est pas accessible pour l'adsorption de CO mais impose une adsorption du CO uniquement sous forme linéaire sur les sites Pt°.

V-B. Chaleurs d'adsorption de CO sur Pt-Cu/Al_2O_3 :

Le domaine d'application des catalyseurs bimétalliques Pt-Cu est assez large, par exemple, ils présentent un intérêt pour les réactions de déchloration du dichloroéthane[52, 53]. Lors de la thèse de S.Derrouiche[8], les chaleurs d'adsorption des espèces CO formées sur un catalyseur 0,38%Pt-4,7%Cu/Al_2O_3 (rapport atomique Pt/Cu ≈ 0,03) ont été déterminées. Dans la présente étude, le rapport Pt/Cu a été augmenté 1%Pt-1%Cu/Al_2O_3 (rapport Pt/Cu ≈ 0,3) pour étudier l'impact de ce paramètre sur les chaleurs d'adsorption de CO. Dans le cadre de l'application de la méthode AEIR, l'intérêt de l'utilisation du cuivre pour former des particules bimétalliques réside dans le fait que les espèces CO formées sur ce métal présentent (i) des chaleurs d'adsorption plus faibles que sur les métaux nobles (ii) des bandes IR situées à des nombres d'onde différents des bandes IR recensées pour l'adsorption de CO sur les métaux nobles, ce qui permet d'avoir des évolutions de bandes IR très distinctes lors de l'augmentation de la température d'adsorption en isobare. Le catalyseur bimétallique 1%Pt-1%Cu/Al_2O_3 a été préparé par co-imprégnation à sec (**chapitre I**).

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

L'étude du catalyseur monométallique Pt/Al_2O_3, de teneur proche du catalyseur présenté ici, a été détaillée précédemment. Les travaux sur le solide monométallique Cu/Al_2O_3 ont montré que l'adsorption de CO conduit à l'apparition d'une bande IR à

2092 cm^{-1}, associée à une adsorption linéaire sur les sites Cu°. Une adsorption linéaire sur des sites $Cu^{(+)}$ caractérisée par une bande IR située à 2120 cm^{-1} est également observée pour une réduction partielle du catalyseur.

Après réduction à 713 K sous H_2 du solide 1%Pt-1%Cu/Al_2O_3, l'adsorption de CO est effectuée à température ambiante sous P_{CO} = 0,8 kPa par les permutations $H_2 \rightarrow He \rightarrow$ 0,8%CO/He. Ceci conduit à l'observation de trois bandes infrarouges : à 2020 cm^{-1}, 2118 cm^{-1} et 2152 cm^{-1} (*Figure IV-16*). Ces observations sont similaires à celles réalisées par Borovkov et coll[54], qui distinguent 2 bandes intenses, une à 2035/2017 et 2135 cm^{-1} sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Cu/Al_2O_3 de différents rapports atomiques. Ces auteurs ont attribué ces bandes à l'adsorption linéaire sur le platine et à l'adsorption linéaire sur le cuivre respectivement. Chandler et coll[55] ont identifié des bandes similaires (2125 et 2055 cm^{-1}) lors d'une étude par DRIFT d'un catalyseur bimétallique Pt-Cu supporté sur SiO_2 (rapport Pt/Cu = 0,5).

La désorption sous hélium (*Insert* de la *Figure IV-16*), conduit à une diminution progressive des bandes infrarouges à 2118 cm^{-1} et 2152 cm^{-1}sans modification de la bande IR à 2020 cm^{-1}. La disparition des deux bandes à 2118 et 2152 cm^{-1} est en accord avec les observations lors de l'étude du monométallique 4,7%Cu/Al_2O_3[56] ce qui justifie leur attribution à des sites situés sur ce métal. Compte tenu de ce résultat et des données de la littérature[54, 55], les attributions retenues pour les bandes observées dans notre cas sont : la bande à 2015 cm^{-1} correspondant à l'adsorption linéaire du CO sur le platine (notée CO-$L_{Pt°(Cu)}$), la bande à 2120 cm^{-1} correspondant à l'adsorption linéaire du CO sur le cuivre Cu° (notée CO-$L_{Cu°(Pt)}$) et la bande à 2155 cm^{-1} associée à l'adsorption linéaire sur des sites Cu^{+}. Cette bande à également été observé sur le catalyseur Pt-Cu/Al_2O_3 à plus forte teneur en Cu (Thèse S.Derrouiche[8]). Elle indique qu'une fraction du cuivre est difficilement réduite.

Le décalage de la bande infrarouge de CO-$L_{Pt°(Cu)}$ vers de plus faibles nombres d'onde en présence de Cu (2023 cm^{-1}) par comparaison à la valeur pour le monométallique (2066/2075 cm^{-1}) a été observé précédemment[54, 55]. Ceci peut s'expliquer par un phénomène de dilution des sites de platine engendré par la présence du cuivre. De même, les bandes infrarouges de CO-$L_{Cu°(Pt)}$ et CO-$L_{Cu+(Pt)}$ sont décalées de 30 cm^{-1} vers des nombres d'onde supérieurs. Ces déplacements traduisent le fait que Pt et Cu sont en interaction dans le cas de particules bimétalliques et ne constituent pas des particules monométalliques dispersées sur le support. Il est intéressant d'observer que plus le rapport Pt/Cu est grand, plus les bandes IR associées à une adsorption de CO sur des sites de cuivre sont décalées vers des nombres d'onde élevés : 2104 et 2125 cm^{-1} pour Pt/Cu = 0,03 et 2118 et 2153 cm^{-1} pour Pt/Cu = 0,3. Les spectres infrarouges ne révèlent aucune adsorption de CO de manière pontée sur les particules de platine en accord avec les observations de Borovkov et coll[54].

A 300 K, l'augmentation de la pression de CO (P_{CO} = 10 kPa) ne conduit pas à l'augmentation des bandes IR indiquant que la saturation des sites est atteinte pour 0,8 kPa à 300 K (résultats non montrés). La *Figure IV-16* montre l'évolution des bandes infrarouges lors de l'élévation de la température d'adsorption sous P_{CO} = 0,8 kPa. Entre 300 et 373 K, la

diminution progressive des espèces CO adsorbées sur le cuivre mène à une légère augmentation de la bande infrarouge attribuée à l'espèce CO-$L_{Pt°(Cu)}$. Ce phénomène est répétable au cours des cycles de montée/descente en température (augmentation de la bande inférieure à 10%). Ceci élimine une explication basée sur une restructuration de la surface. Ces déplacements montrent que des interactions entre les différentes espèces adsorbées formées sur les sites Cu et Pt disparaissent lors de la désorption de l'espèce CO-$L_{Cu°(Pt)}$.

Il peut être remarqué que la diminution du recouvrement de l'espèce CO-$L_{Pt°(Cu)}$ lors de l'augmentation de T_a se fait sans déplacement de la bande IR sur le catalyseur Pt-Cu (par comparaison un déplacement de ≈ 20 cm^{-1} est observé sur le monométallique 2,9%Pt/Al_2O_3[1]) ce qui est en faveur d'une dilution des sites Pt° par Cu° limitant fortement les interactions dipôle-dipôle entre espèces CO-$L_{Pt°(Cu)}$.

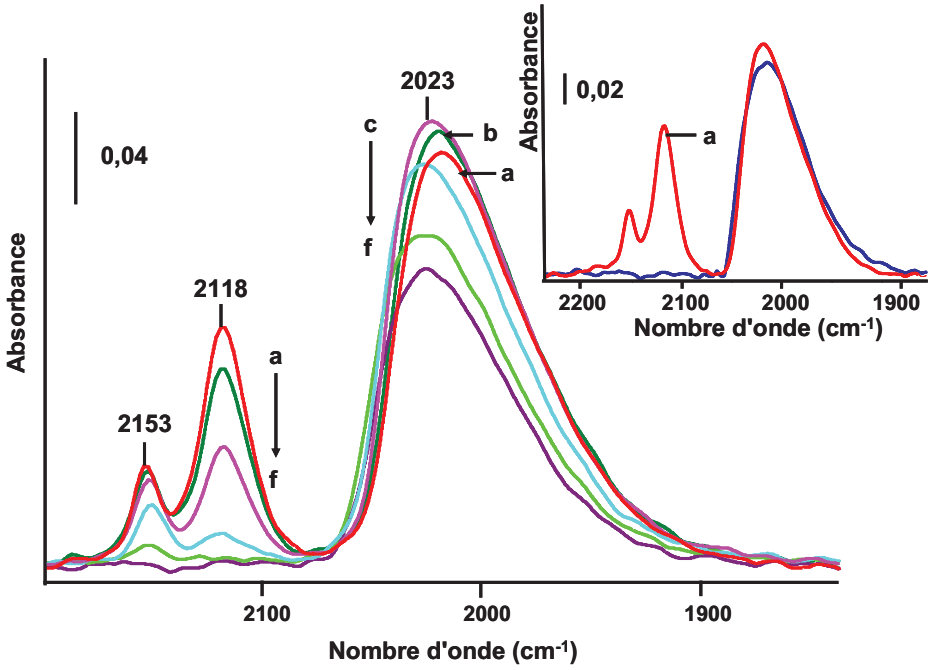


Figure IV – 16 : Evolution des bandes infrarouges des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Cu/Al_2O_3 avec la température d'adsorption T_a sous P_{CO} = 0,8 kPa : T_a (a-f) = 300, 333, 373, 473, 603, 633 K – *Insert :* Evolution des bandes infrarouges des espèces CO adsorbées sous P_{CO} = 0,8 kPa lors d'une désorption sous flux d'hélium après t = 10 s (en rouge) et t = 30 min.

2. Détermination des chaleurs d'adsorption de CO-$L_{Cu°(Pt)}$, CO-$L_{Pt°(Cu)}$ et CO-$L_{Cu+(Pt)}$:

Les spectres de la *Figure IV-16* sont utilisés afin de déterminer les courbes expérimentales du taux de recouvrement des différentes espèces observées (CO-$L_{Pt°(Cu)}$, CO-$L_{Cu°(Pt)}$ et CO-$L_{Cu+(Pt)}$) en fonction de la température d'adsorption. Ces courbes sont données sur la *Figure IV-17* (points expérimentaux ●,▲ et ■ respectivement).

La méthode AEIR permet de déterminer les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO adsorbées :

- **E_0 = 185 kJ/mol** et **E_1 = 85 kJ/mol** pour CO-$L_{Pt°(Cu)}$,
- **E_0 = 89 kJ/mol** et **E_1 = 50 kJ/mol** pour CO-$L_{Cu°(Pt)}$ et
- **E_0 = 104 kJ/mol** et **E_1 = 59 kJ/mol** pour CO-$L_{Cu+(Pt)}$.

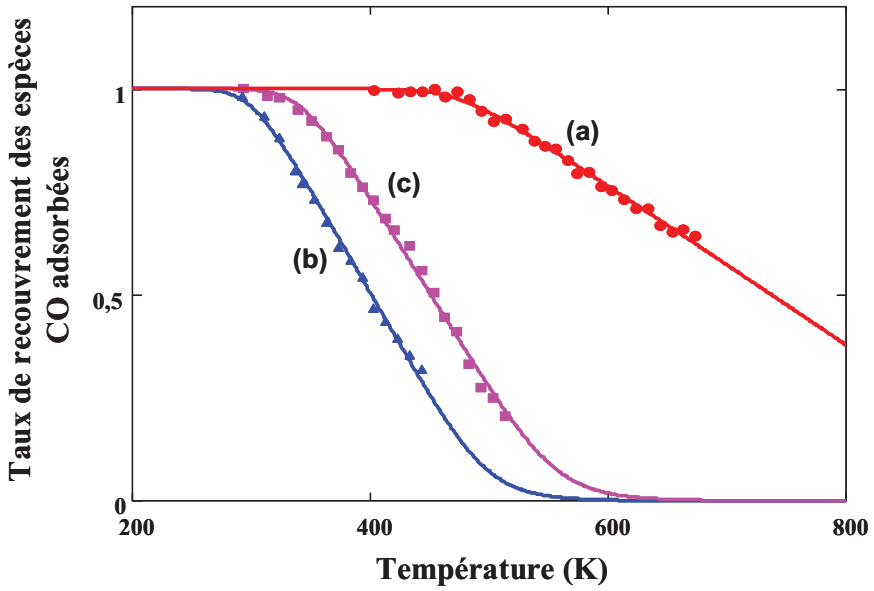


Figure IV-17 : Evolution des taux de recouvrement expérimentaux et théoriques avec la température d'adsorption T_a sur le catalyseur bimétallique stabilisé 1%Pt-1%Cu/Al_2O_3 sous P_{CO} = 0,8 kPa :

●, Points expérimentaux et (a) courbe théorique pour l'espèce CO-$L_{Pt°(Cu)}$

▲, Points expérimentaux et (b) courbe théorique pour l'espèce CO-$L_{Cu°(Pt)}$

■, Points expérimentaux et (c) courbe théorique pour l'espèce CO-$L_{Cu(+)(Pt)}$.

3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques :

Les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées obtenues et les positions des bandes IR sont comparées à celles déterminées sur les catalyseurs monométalliques ayant des teneurs métalliques proches de celle du solide bimétallique (*Tableau n°3*). La position des bandes IR des différentes espèces adsorbées met clairement en évidence l'interaction entre les deux métaux : exemple pour le CO linéairement adsorbé sur Pt la bande IR est à 2066 cm^{-1} sur le monométallique et à 2023 cm^{-1} sur le bimétallique. Par contre, il apparaît que la présence de platine ne modifie pas significativement les chaleurs d'adsorption des espèces CO observées sur les particules de cuivre. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour le catalyseur bimétallique 0,38%Pt-4,7%Cu/Al_2O_3. En revanche, les chaleurs d'adsorption du CO adsorbé sur les particules de platine sont nettement diminuées (environ 20/30 kJ/mol) par l'interaction Pt-Cu : 220 et 106 kJ/mol à θ = 0 et 1 respectivement. Cette diminution est

moins marquée à faible recouvrement que lors de l'étude du solide 0,38%Pt-4,7%Cu/Al_2O_3 (E_0 = 135 kJ/mol et E_1 = 85 kJ/mol).

	Catalyseurs monométalliques[1, 56]			**Catalyseur bimétallique**		
Espèces	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 0) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 1) en kJ/mol*	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 0) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption (θ = 1) en kJ/mol*
$CO\text{-}L_{Pt°}$ / $CO\text{-}L_{Pt°(Cu)}$	2066	220	106	2023	185	85
$CO\text{-}L_{Cu°}$ / $CO\text{-}L_{Cu°(Pt)}$	2092	82	57	2118	89	50
$CO\text{-}L_{Cu+}$ / $CO\text{-}L_{Cu+(Pt)}$	2120	115	58	2153	104	59

Tableau n°3 : Comparatif des résultats obtenus pour les catalyseurs monométalliques (2,9%Pt/Al_2O_3 et 4,7% Cu/Al_2O_3) et bimétallique (1%Pt-1%Cu/Al_2O_3).

Ceci semble montrer que plus le rapport atomique Cu/Pt est élevé, plus la chaleur d'adsorption à faible recouvrement de l'espèce $CO\text{-}L_{Pt°(Cu)}$ est abaissée. Cependant à fort recouvrement, l'impact est plus limité.

En prolongement des ces résultats il a été étudié si l'impact du cuivre observé sur les propriétés d'adsorption du platine se retrouve dans le cas de particules bimétalliques Pd-Cu.

V-C. Chaleurs d'adsorption de CO sur Pd-Cu/Al_2O_3 :

Les catalyseurs bimétalliques Pd-Cu trouvent un intérêt dans diverses réactions notamment pour l'élimination des nitrates en milieu aqueux[57-59]. Dans le cadre de l'utilisation de la méthode AEIR, le palladium présente l'avantage d'avoir comme espèce CO dominante, une espèce CO pontée fortement adsorbée caractérisée par une bande IR nettement différenciable par rapport à l'espèce CO linéaire formée sur le cuivre.

Un catalyseur bimétallique : 2%Pd-0,6%Cu/Al_2O_3 (rapport atomique de Pd/Cu = 2) a été préparé par imprégnation à sec avec des précurseurs métalliques : ($Pd(NO_3)_2,2H_2O$, $Cu(NO_3)_2$) ne contenant pas de chlore afin de s'affranchir de l'impact de la présence de chlore sur les chaleurs d'adsorption du CO sur le palladium observé par Dulaurent et coll[60]. La méthode AEIR est appliquée afin de déterminer les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO adsorbées.

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

Les catalyseurs monométalliques ont été étudiés au laboratoire par Dulaurent et coll[2, 56, 60] et les principaux résultats en relation avec la méthode AEIR ont été présentés précédemment.

Après le traitement réducteur sous H_2 à 713 K, le solide Pd-Cu est refroidi à 300 K et l'adsorption de CO sous P_{CO} = 1 kPa est réalisée par les permutations $H_2 \rightarrow He \rightarrow$ 1%CO/He *(Figure IV-18)*. Une bande intense est détectée à 1980 cm^{-1} associée à deux bandes de plus faible intensité à 2060 cm^{-1} et 2130 cm^{-1}. L'ensemble de ces bandes ont été répertoriées dans la littérature pour des catalyseurs bimétalliques similaires. Ashour et coll[61] ont, par exemple, étudié l'adsorption de CO sur des catalyseurs Pd-Cu/SiO_2 pour différents rapports atomiques Pd/Cu. Ceux-ci ont relevé la présence de quatre bandes IR à 2125 cm^{-1} (CO-$L_{Cu+(Pd)}$), 2108 cm^{-1} (CO-$L_{Cu°(Pd)}$), 2064 cm^{-1} (CO-$L_{Pd°(Cu)}$) et 1981 cm^{-1} (CO-$B_{Pd°(Cu)}$) proches de celles observées sur la *Figure V-18*. Des bandes similaires ont aussi été observées pour des catalyseurs bimétalliques Pd-Cu supportés sur alumine par Skoda et coll[62] et par Wadayama et coll[63] lors de l'étude d'un catalyseur préparé par déposition de palladium sur un monocristal de Cu(111).

Compte tenu des données de la littérature, les bandes à 1980, 2060 et 2130 cm^{-1} sur la *Figure IV-18* sont respectivement attribuées aux espèces CO (i) pontées (CO-$B_{Pd°(Cu)}$) et linéaires (CO-$L_{Pd°(Cu)}$) sur le palladium et (ii) linéaires sur les sites $Cu^{(+)}$ (CO-$L_{Cu+(Pd)}$). Par rapport à la littérature, il est à noter l'absence de la bande IR à 2108 cm^{-1} sur la *Figure IV-18*, attribuée à l'espèce CO-$L_{Cu°(Pd)}$. Ceci peut s'expliquer par la faible teneur en cuivre (0,6% en masse), qui (i) privilégierait la formation d'aluminate de cuivre et une adsorption de CO sur des sites $Cu^{(+)}$, expliquant la présence de la bande à 2130 cm^{-1} et (ii) conduirait à une ségrégation du Pd à la surface des particules bimétalliques. Par ailleurs, Ashour et coll[61] indiquent pour un rapport atomique équivalent à notre catalyseur que l'intensité de la bande à 2108 cm^{-1} de CO-$L_{Cu°(Pd)}$ est nettement inférieure à celle de CO-$L_{Pd°(Cu)}$. Il est donc possible que dans nos conditions, la bande IR de CO-$L_{Cu°(Pd)}$ ne soit pas détectée. Sur la *Figure IV-18*, il peut être remarqué que les bandes IR associées à l'adsorption des espèces CO linéaires et pontées sur les sites du palladium ne sont pas ou peu déplacées vers des nombres d'onde inférieurs par rapport au catalyseur monométallique (2072 cm^{-1} pour CO-$L_{Pd°}$ et 1980/1942 cm^{-1} pour CO-$B_{Pd°}$). Ceci indique que la présence de cuivre n'influence pas fortement les propriétés du palladium. Ceci est également la conclusion de Skoda et coll[62]. Par contre par rapport au catalyseur monométallique de Pd, les bandes IR en dessous de 2000 cm^{-1} sont moins intenses indiquant la présence de moins d'espèces CO pontées. De plus, la bande IR à 1942 cm^{-1} du CO pontée sur Pd° est moins marquée. La *Figure IV-18* montre que les deux espèces linéaires de CO sur le palladium sont présentes puisqu'après la disparition de la bande de CO-$L1_{Pd°(Cu)}$, une bande subsiste située à 2042 cm^{-1} correspondant à l'espèce CO-$L2_{Pd°(Cu)}$.

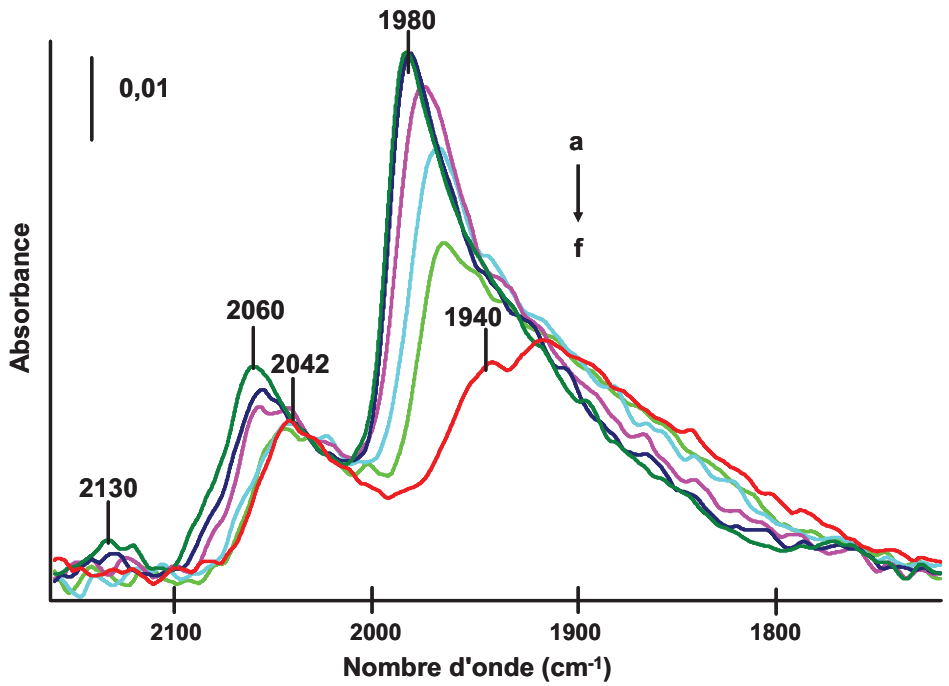


Figure IV-18 : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 2%Pd-0,6%Cu/Al_2O_3 avec la température d'adsorption T_a sous P_{CO} = 1 kPa : (a-f) T_a = 300, 333, 373, 423, 473, 523 K.

2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées :

Les spectres infrarouges de la *Figure IV-18* permettent de déterminer les évolutions des taux de recouvrement des trois espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 2%Pd-0,6%Cu/Al_2O_3 en fonction de la température d'adsorption. L'application de la méthode AEIR conduit aux valeurs suivantes des chaleurs d'adsorption (*Figure IV-19*) :

- L'espèce CO-$L1_{Pd°(Cu)}$: **E_0 = 78 kJ/mol, E_1 = 51 kJ/mol**
- L'espèce CO-$B_{Pd°(Cu)}$: **E_0 = 147 kJ/mol, E_1 = 76 kJ/mol**
- L'espèce CO-$L_{Cu(+)(Pd)}$: **E_0 = 94 kJ/mol, E_1 = 59 kJ/mol**.

Il est à noter que la chaleur d'adsorption de l'espèce CO-$L2_{Pd°(Cu)}$ ne peut être déterminée précisément car son taux de recouvrement varie peu sur la gamme de température utilisée. Elle peut être estimée supérieure à 145 kJ/mol à θ = 1 soit légèrement inférieure à l'estimation réalisée par Dulaurent et coll[2] (165 kJ/mol).

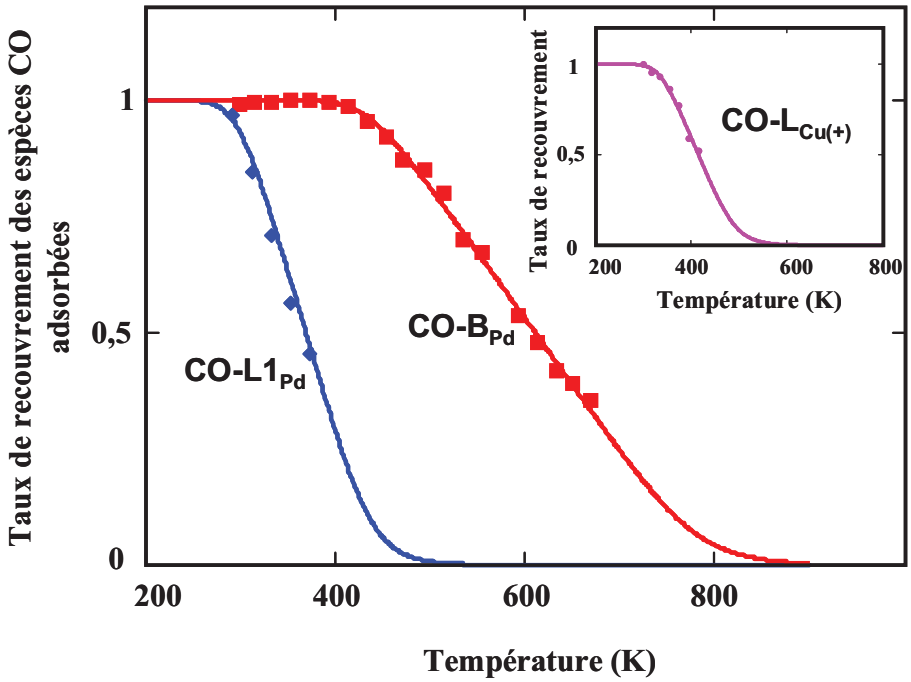


Figure IV-19 : Evolution des taux de recouvrement expérimentaux et théoriques avec la température d'adsorption T_a des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 2%Pd-0,6%Cu/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa.

●, Points expérimentaux et courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L_{Cu+(Pd)}$

■, Points expérimentaux et courbe théorique associée pour l'espèce CO-$B_{Pd°(Cu)}$

♦, Points expérimentaux et courbe théorique associée pour l'espèce CO-$L1_{Pd°(Cu)}$.

3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques :

Les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur les particules bimétalliques et les positions des bandes IR sont comparées à celles déterminées sur les catalyseurs monométalliques de teneurs proches (*Tableau n°4*). Les espèces pontées sont plus faiblement adsorbées d'environ 20 kJ/mol sur le catalyseur bimétallique, à fort et faible recouvrement. La chaleur d'adsorption de l'espèce linéaire CO-$L1_{Pd°}$ est diminuée légèrement uniquement à fort recouvrement. Le même impact est observé sur la chaleur d'adsorption de CO-$L_{Cu(+)}$.

Peu d'études dans la littérature sont consacrées à l'adsorption de CO sur des catalyseurs bimétalliques Pd-Cu. Cependant, Debauge et coll[64] ont réalisé des Désorptions à Température Programmée après adsorption de CO sur un catalyseur bimétallique Pd-Cu (111) de rapport atomique de 1. Les auteurs ont calculé des énergies de désorption du CO pour deux faces cristallographiques : 65-67, 84-94, 115-120 kJ/mol. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues grâce à la méthode AEIR pour les différentes espèces CO adsorbées rencontrées. Skoda et coll[62] ont présenté des spectres IR concernant une désorption isotherme après adsorption de CO et après trente minutes sous hélium à 300 K. La diminution des bandes correspondant aux espèces CO adsorbées sur le cuivre et à l'espèce linéaire du CO sur le palladium est en accord avec les chaleurs d'adsorption déterminées lors de notre étude.

	Catalyseurs monométalliques[1, 2, 56]			Catalyseur bimétallique		
Espèces	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 0$) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 1$) en kJ/mol*	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 0$) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 1$) en kJ/mol*
$CO\text{-}B_{Pd°}$ / $CO\text{-}B_{Pd°(Cu)}$	1980/ 1942	168	92	2075	147	76
$CO\text{-}L1_{Pd°}$ / $CO\text{-}L1_{Pd°(Cu)}$	2072	92	54	2060	78	51
$CO\text{-}L_{Cu+}$ / $CO\text{-}L_{Cu+(Pd)}$	2120	115	58	2130	94	59

Tableau n°4 : Comparatif des résultats obtenus pour les catalyseurs monométalliques (1,4%Pd/Al_2O_3 et 4,7% Cu/Al_2O_3) et bimétallique (2%Pt-0,6%Cu/Al_2O_3)

V-D. Chaleurs d'adsorption de CO sur le catalyseur Pd-Fe/Al_2O_3 :

L'impact d'un autre second métal sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur des sites de palladium a été étudié. Ce type de catalyseur trouve son intérêt principalement pour les réactions de déchloration de différents composés carbonés[65-68]. Un catalyseur bimétallique 2%Pd-1%Fe/Al_2O_3 de rapport atomique n_{Pd}/n_{Fe} = 1,05 a été préparé par co-imprégnation à sec en utilisant des précurseurs nitrates pour les deux métaux. La teneur en fer a été choisie afin de correspondre à celle déjà utilisée dans le cas du catalyseur monométallique (**Annexe B**).

1. Etude par infrarouge de l'adsorption de CO :

Les données relatives à l'adsorption de CO sur un catalyseur monométallique Pd/Al_2O_3 ont été présentées dans la partie précédente. L'adsorption de CO sur le catalyseur monométallique 1%Fe/Al_2O_3[10] conduit à l'observation d'une bande unique centrée à 2150 cm^{-1} associée à un épaulement à 2180 cm^{-1} due à l'adsorption linéaire du CO sur les sites $Fe^{(+2)}$. L'adsorption de CO sur des sites Fe° n'a été observée que sur les catalyseurs ayant une teneur en fer supérieure ou égale à 5%Fe/Al_2O_3. Ceci permettra une étude simplifiée. Il sera toutefois vérifié que la dissociation n'intervient pas lors des cycles de montée en température et de refroidissement.

Après un traitement réducteur sous H_2 à 713 K du catalyseur bimétallique Pd-Fe, les permutations $H_2 \rightarrow He \rightarrow$ 1%CO/He à 300 K conduisent à l'observation de deux bandes infrarouges intenses situées à 2086 cm^{-1} et à 1975 cm^{-1} avec un épaulement à 1942 cm^{-1} *(Figure IV-20)*. La similitude de ces bandes avec celles observées sur les catalyseurs monométalliques, conduit à les attribuer aux espèces $CO\text{-}L_{Pd°(Fe)}$, $CO\text{-}B1_{Pd°(Fe)}$ et $CO\text{-}B2_{Pd°(Fe)}$

respectivement. L'augmentation de la pression d'adsorption (P_{CO} = 20 kPa) pour vérifier la saturation des sites conduit à une augmentation de l'intensité de la bande à 2086 cm^{-1} et à la détection d'une bande IR de très faible intensité à 2160 cm^{-1} avec un épaulement à 2195 cm^{-1} (courbe f de la *Figure IV-20*). Ces deux bandes IR semblent correspondre à des espèces linéaires sur deux sites $Fe^{(2+)}$ (espèces notées CO-$L_{Fe(+2)(Pd)}$). La position des bandes pour les espèces pontées CO-$B_{Pd°(Fe)}$ sont assez proches de celles rencontrées sur le monométallique (1980 et 1942 cm^{-1}). L'étude de Dulaurent et coll[2] montre que pour un même prétraitement réducteur (refroidissement sous flux d'H_2), la bande infrarouge associée à l'espèce CO-$L_{Pd°}$ est à 2072 cm^{-1}. Sur le catalyseur bimétallique, cette bande est donc légèrement déplacée vers des nombres d'onde supérieurs tout comme la bande liée à l'adsorption de l'espèce CO-$L_{Fe(+2)(Pd)}$. La proportion d'adsorption de CO de manière linéaire semble être plus importante que sur le catalyseur bimétallique. Ceci est en accord avec l'étude de Kadinov et coll[69] qui ont étudié l'adsorption de CO sur un catalyseur bimétallique 5%Pd-1,25%Fe/Al_2O_3 : ils observent des bandes infrarouges situées aux mêmes nombres d'ondes que ceux obtenus sur le catalyseur monométallique de palladium. Les auteurs ont aussi noté que la proportion d'adsorption linéaire est plus importante dans le cas du bimétallique Pd-Fe. Boccuzzi et coll[70] ont étudié des catalyseurs bimétallique Pd-Fe supportés sur silice ayant différents rapports atomiques. Dans le cas d'un rapport Pd/Fe ≈ 1, l'adsorption de CO donne deux bandes IR à 2084 et 1934 cm^{-1} indiquant un déplacement de la bande associée à l'espèce pontée CO-$B_{Pd°(Fe)}$ vers les faibles nombres d'ondes par rapport au Pd monométallique (1980 cm^{-1}). L'adsorption de CO sur les sites $Fe^{(+2)}$ n'a pas été observée ni par Kadinov et coll[69] ni par Boccuzzi et coll[70] probablement en raison des faibles pressions partielles de CO utilisées étant donné la faible chaleur d'adsorption de cette espèce[10]. Une récente étude menée par Felicissimo et coll[71] recense des bandes infrarouges observées après adsorption de CO sur des catalyseurs préparés suivant deux méthodes : (1) des particules de palladium de tailles croissantes déposées sur un film d'alumine contenant des particules de fer et (2) des particules de fer de taille croissante déposées sur un film d'alumine contenant des particules de palladium. L'adsorption de CO à 35 K sur le film préparé par la méthode (1) mène à l'observation d'une bande infrarouge associée à l'espèce CO adsorbée de manière pontée située entre 1975 et 1987 cm^{-1}, la position dépendant de la taille des particules de palladium, et à une bande IR située entre 2095 et 2105 cm^{-1} associée à une espèce CO adsorbée linéairement sur le palladium. Une bande IR de faible intensité est présente à 2163 cm^{-1}, associée à l'adsorption linéaire des espèces CO sur des sites $Fe^{(+2)}$, observable malgré la faible pression partielle de CO grâce à la faible température d'adsorption.

La *Figure IV-20* montre que l'augmentation de la température d'adsorption conduit à une diminution de l'intensité des deux bandes IR associée à un déplacement vers les faibles nombres d'ondes expliqué par la diminution des interactions dipôle-dipôle liée à la baisse du taux de recouvrement. Au cours de la montée en température, le spectre (b) de la *Figure IV-20* montre la présence de deux bandes non résolues dont les maxima sont situés à 2062 et 2075 cm^{-1}. Ceci indique que deux espèces CO adsorbées linéairement sont présentes, avec des

chaleurs d'adsorption différentes : celle donnant la bande IR à 2075 cm^{-1} étant plus faiblement adsorbée.

L'*insert* de la *Figure IV-20* compare les spectres IR obtenus sous P_{CO} = 1 kPa avant et après un cycle de montée en température/refroidissement. Les faibles différences d'intensité des bandes IR montrent que (i) le catalyseur est bien stabilisé par le premier cycle d'adsorption et (ii) qu'à la différence du catalyseur monométallique à base de fer, la dissociation de CO n'a pas d'impact significatif sur les sites d'adsorption.

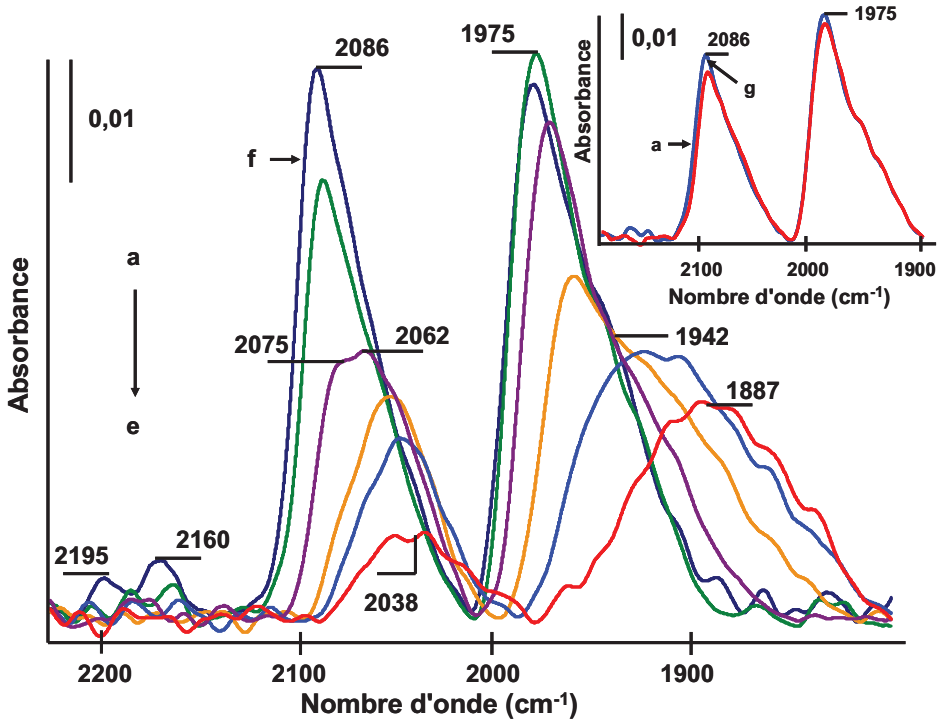


Figure IV-20 : Evolution des bandes IR pour une adsorption sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a sur le catalyseur stabilisé 2%Pd-1%Fe/Al_2O_3 (a-e) : T_a = 300, 373, 473, 573, 713 K, et sous P_{CO} = 20 kPa à 300 K courbe (f). *Insert :* Comparaison des spectres à 300 K sous P_{CO} = 1 kPa avant (a) et après (g) un cycle de montée en température / refroidissement.

2. Détermination des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées :

L'exploitation des spectres IR de la *Figure IV-20* permet d'obtenir les évolutions des taux de recouvrement des espèces CO adsorbées sur le palladium en fonction de la température d'adsorption T_a. Celles-ci sont regroupées dans la *Figure IV-21*. Les chaleurs d'adsorption de l'espèce CO-$L_{Fe(+2)}$ n'ont pu être déterminées avec précision étant donné la faible intensité de la bande IR, même sous P_{CO} = 20 kPa. Ces espèces semblent toutefois faiblement adsorbées puisque la bande IR associée diminue très rapidement lors d'une désorption sous flux d'hélium, similairement au catalyseur monométallique[10]. Pour les deux espèces CO-$L1_{Pd°(Fe)}$ et CO-$L2_{Pd°(Fe)}$, l'aire des bandes IR est calculée suivant la méthode employée par Dulaurent et coll[2]. L'aire totale de la bande est tout d'abord calculée. Pour une gamme de température allant de 300 à 460 K, cette aire diminue puis un palier est observé

entre T_a = 440 K et T_a = 460 K avant qu'une nouvelle diminution se produise. Cette évolution est interprétée par la présence de deux espèces CO linéaires ayant des bandes IR très similaires mais des chaleurs d'adsorption différentes. Pour T_a < 440 K, l'aire de la bande IR à 440 K (palier) correspondant à l'espèce adsorbée la plus stable est soustraite aux aires totales donnant ainsi l'évolution de l'aire associée à l'espèce CO-L1$_{Pd°(Fe)}$ uniquement.

Les chaleurs d'adsorption déterminées sont :

- **E_0 = 75 kJ/mol** et **E_1 = 49 kJ/mol** pour l'espèce CO-L1$_{Pd°(Fe)}$
- **E_0 = 180 kJ/mol** et **E_1 = 81 kJ/mol** pour l'espèce CO-L2$_{Pd°(Fe)}$
- **E_0 = 145 kJ/mol** et **E_1 = 60 kJ/mol** pour l'espèce CO-B$_{Pd°(Fe)}$.

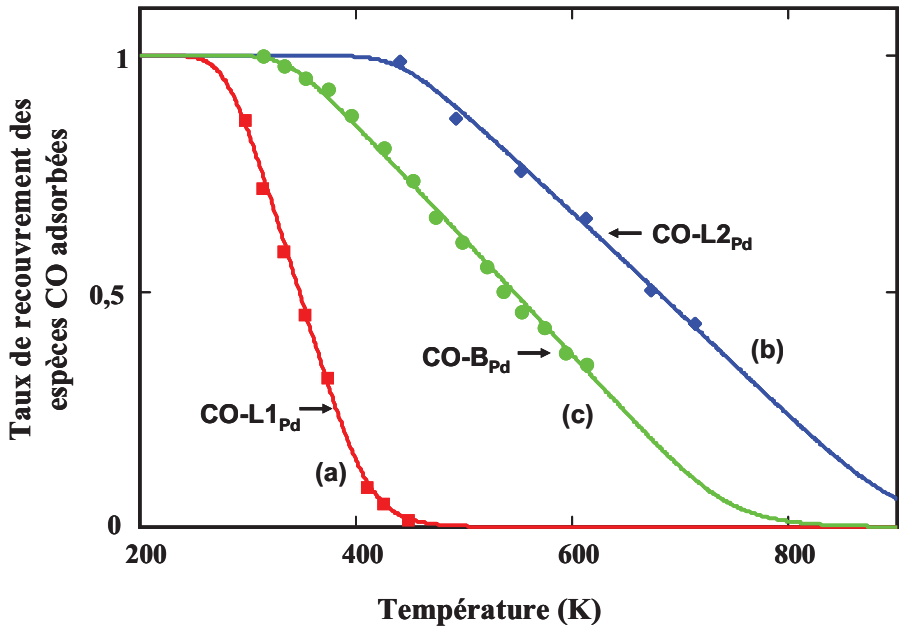


Figure IV-21: Evolution du taux de recouvrement des espèces CO adsorbées sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température T_a sur le catalyseur stabilisé 2%Pd-1%Fe/Al_2O_3 : ■, ♦, ● points expérimentaux et (a)(b)(c) courbes théoriques associées pour les espèces CO-L1$_{Pd°(Fe)}$, CO-L2$_{Pd°(Fe)}$ et CO-B$_{Pd°(Fe)}$ respectivement.

3. Comparatif des résultats pour les catalyseurs bi et monométalliques :

Les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées obtenues sont comparées à celles déterminées sur les catalyseurs monométalliques de teneurs proches (*Tableau n°5*).

Il apparaît que la présence de fer diminue significativement les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées (linéaires et pontées) sur le palladium. Il est à noter que la chaleur d'adsorption de l'espèce CO-L1$_{Pd°(Fe)}$ n'est pas significativement modifiée à fort recouvrement. Ces résultats sont en accord avec des données de la littérature. En effet, Felicissimo et coll[71] ont observé que les maxima des pics des spectres DTP de CO en présence d'un bimétallique sont déplacés vers les basses températures indiquant une diminution des énergies d'activation de désorption . Kadinov et coll[69] ont aussi montré que les espèces CO adsorbées sur le catalyseur Pd/Al_2O_3 sont plus stables que celles présentes sur

le catalyseur bimétallique, grâce à des expériences en isotherme sous flux de gaz neutre. Les chaleurs d'adsorption déterminées sont également en accord avec l'évolution des bandes infrarouges observées par Boccuzzi et coll[70] à 373 K en isotherme sous gaz neutre sur le bimétallique Pd-Fe de rapport atomique proche de celui utilisé dans la présente étude. Dans ce même travail, un comparatif avec les résultats obtenus sur un catalyseur monométallique montre que les espèces CO adsorbées sur Pd/SiO_2 sont plus stables que sur le bimétallique.

	Catalyseurs monométalliques[2, 10]			**Catalyseur bimétallique**		
Espèces	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 0$) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 1$) en kJ/mol*	*Nombre d'onde (300 K) (cm^{-1})*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 0$) en kJ/mol*	*Chaleurs d'adsorption ($\theta = 1$) en kJ/mol*
$CO\text{-}B_{Pd^\circ}$ / $CO\text{-}B_{Pd^\circ(Fe)}$	1980 / 1942	168	92	1975 / 1942	145	60
$CO\text{-}L1_{Pd^\circ}$ / $CO\text{-}L1_{Pd^\circ(Fe)}$	2072	92	54	2086	75	49
$CO\text{-}L2_{Pd^\circ}$ / $CO\text{-}L2_{Pd^\circ(Fe)}$	2045 (688 K)	> 165		2063	180	81

Tableau n°5 : Comparatif des résultats obtenus pour les catalyseurs monométalliques (1,4%Pd/Al_2O_3 et 1% Fe/Al_2O_3) et bimétallique (2%Pt-1%Fe/Al_2O_3)

V-E. Conclusion sur la modification des chaleurs d'adsorption de CO par formation de particules bimétalliques :

L'étude des chaleurs d'adsorption de CO sur des particules bimétalliques confirme tout le potentiel de la méthode AEIR qui permet de caractériser chaque espèce adsorbée. Ceci permet d'évaluer, par comparaison avec les catalyseurs monométalliques, l'impact de la coexistence des deux métaux dans les particules bimétalliques, sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur chacun des métaux. La méthode AEIR permet simultanément de révéler l'impact des particules bimétalliques sur la position des bandes IR et sur les chaleurs d'adsorption des espèces formées. Par exemple l'étude des équilibres d'adsorption sur les solides à base de métaux nobles (Pt et Pd) associés au cuivre a mis en évidence une diminution significative (≈ 20 kJ/mol) des chaleurs d'adsorption des espèces CO formées sur les métaux nobles, sans modification des valeurs de celles attribuées aux espèces adsorbées sur des sites de cuivre. Ceci pourrait être utilisé pour favoriser une réaction catalytique. Par exemple, pour la réaction d'oxydation de CO utilisée comme réaction modèle, il serait alors possible d'augmenter la cinétique de la réaction à basse température en offrant plus de sites pour l'activation de l'oxygène.

VI. Conclusion

Ce chapitre dédié au développement et à l'application de la méthode AEIR pour la mesure des chaleurs d'adsorption individuelles des espèces adsorbées sur un catalyseur a confirmé tout le potentiel de cette méthode dans le cas des espèces formées par l'adsorption de CO sur des particules métalliques supportées sur oxydes métalliques. Ainsi, les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO adsorbées : linéaire, pontée ou trois fois coordinées, peuvent être obtenues car ces espèces sont différenciables par leurs bandes IR. La procédure expérimentale de la méthode AEIR basée sur l'équilibre d'adsorption permet également d'éviter plusieurs inconvénients associés aux méthodes conventionnelles de mesures de chaleurs d'adsorption (DTP et calorimétrie). Toutefois différents processus peuvent venir perturber l'équilibre d'adsorption utilisé dans la méthode AEIR : (i) les réactions parallèles (ii) une restructuration de la surface (iii) des réactions de dissociation / dismutation. Au cours de ce chapitre il a été montré que la contribution de ces processus aux données expérimentales de la méthode AEIR peut être maîtrisée.

Par exemple, dans le cas des catalyseurs à base de cobalt dissociant fortement le CO, des conditions opératoires favorables à l'application de la méthode AEIR ont dû être déterminées pour prendre en compte la déposition du carbone associée aux réactions de dissociation/dismutation de CO. Ceci a permis de déterminer les chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO formées sur des sites cobalt Co^{2+} et Co° modifiés ou non par le dépôt de carbone.

Dans la perspective d'appliquer une approche micro-cinétique expérimentale à la réaction CO/O_2 sur des catalyseurs à base de particules d'iridium ou bimétalliques Pt-Pd supportées sur Al_2O_3, les étapes d'adsorption / désorption de CO ont été caractérisées via la détermination des chaleurs d'adsorption des différentes espèces CO adsorbées en prenant en compte l'impact des conditions de préparation du catalyseur. Ainsi dans le cas des catalyseurs à base d'iridium, il a été montré que pour une teneur en iridium fixée à 1% en poids, la nature du support (alumine ou silice/alumine) et la dispersion de l'iridium n'ont pas d'impact significatif sur les chaleurs d'adsorption du CO linéaire $CO\text{-}L_{Ir^\circ}$ qui est l'espèce adsorbée dominante. Cependant, la diminution de la dispersion associée à une plus forte teneur en iridium : 5% en poids conduit à la formation d'une nouvelle espèce linéairement adsorbée ayant une plus faible chaleur d'adsorption que l'espèce dominante.

Le deuxième objectif des travaux présentés dans ce chapitre a concerné l'utilisation de la méthode AEIR pour évaluer les modifications des propriétés d'adsorption des métaux lors de la formation de particules bimétalliques par comparaison avec des catalyseurs monométalliques étudiés précédemment au laboratoire. Les catalyseurs ont été sélectionnés à partir des données de la littérature justifiant la formation de particules bimétalliques.

Dans le cas d'un catalyseur $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$, la méthode AEIR a permis de montrer que les espèces adsorbées dominant le recouvrement des particules à basse température traduisaient l'adsorption de CO sur les deux sites métalliques (a) sur le palladium, une espèce

linéaire faiblement adsorbée CO-L_{Pd°, et une espèce pontée fortement adsorbée CO-B_{Pd° et sur le platine une espèce linéaire fortement adsorbée CO-L_{Pt°. Toutefois par rapport aux catalyseurs monométalliques ayant une teneur comparable en Pt et Pd, il a été montré que les positions des bandes IR de ces espèces étaient notablement modifiées et que les chaleurs d'adsorption des espèces CO-L_{Pt° et CO-L_{Pd° étaient significativement abaissées (≈ 20 kJ/mol).

L'un des intérêts académiques et/ou appliqués des particules bimétalliques est d'associer un métal noble à un métal non noble en conservant ou en améliorant l'activité catalytique pour une réaction donnée. Il a été étudié la possibilité de modifier les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur les sites des particules bimétalliques suivantes : Pt-Co, Pt-Cu, Pd-Cu et Pd-Fe. De nombreuses études ont permis de rendre compte de l'effet géométrique et électronique engendré par la présence d'un second métal[37-39], mais l'impact de ces effets sur l'adsorption de CO a été rarement étudié.

Il a été montré que l'ajout de cuivre permet d'abaisser significativement (≈ 20 kJ/mol) les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur les métaux nobles Pt et Pd. La présence de fer a diminué plus fortement les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur le palladium. Il serait intéressant d'étudier l'impact de ces modifications sur l'activité catalytique des métaux nobles dans la réaction d'oxydation de CO. Il a été également montré que la formation de particules bimétalliques avec Co et Fe conduit à une forte limitation des réactions de dissociation/dismutation de CO sur ces métaux par rapport aux catalyseurs monométalliques.

L'ensemble des travaux présentés confirme le large domaine d'application et l'intérêt de la méthode AEIR pour la caractérisation de l'impact de différents paramètres associés à la préparation des catalyseurs à base de particules métalliques supportées. Elle est particulièrement utile lorsque la diversité des sites d'adsorption est grande comme dans le cas des particules bimétalliques. La possibilité de caractériser très finement l'adsorption de CO sur ces particules ouvre la voie à l'étude par la micro-cinétique expérimentale des modifications engendrées par l'association d'un métal noble/métal non noble aux réactions catalytiques impliquant CO comme réactif telles que l'oxydation du CO, mais également à une modification raisonnée des catalyseurs afin d'augmenter l'activité catalytique pour une réaction donnée.

Références bibliographiques

[1] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.
[2] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 237.
[3] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2665.
[4] O. Dulaurent, M. Nawdali, A. Bourane, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *201*, 271.
[5] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 7254.
[6] P. Gravejat, S. Derrouiche, D. Farrussengn, K. Lombaert, C. Mirodatos, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 9496.
[7] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13010.
[8] S.Derrouiche, *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2006**, *N°118-2006*.
[9] S. Derrouiche, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2006**, *313*, 208.
[10] J. Couble, D. Bianchi, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *409-410*, 28.
[11] M. J. Heal, E. C. Leisegang, R. G. Torrington, *Journal of Catalysis* **1978**, *51*, 314.
[12] J. Ansorge, H. Forster, *Journal of Catalysis* **1981**, *68*, 182.
[13] J. G. Choi, H. K. Rhee, S. H. Moon, *Applied Catalysis* **1985**, *13*, 269.
[14] K. M. Rao, D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina, *Surface Science* **1988**, *204*, 319.
[15] K. M. Rao, G. Spoto, A. Zecchina, *Journal of Catalysis* **1988**, *113*, 466.
[16] B. H. Li, Q. J. Zhang, L. A. Chen, P. Cui, X. Q. Pan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*, 7848.
[17] S. Nassreddine, *Thèse n°215-2010* **2010**, *Université Claude Bernard Lyon 1*.
[18] S. Balcon, S. Mary, C. Kappenstein, E. Gengembre, *Applied Catalysis a-General* **2000**, *196*, 179.
[19] G. Corro, R. Gomez, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1978**, *9*, 325.
[20] G. B. McVicker, R. T. K. Baker, R. L. Garten, E. L. Kugler, *Journal of Catalysis* **1980**, *65*, 207.
[21] O. Alexeev, B. C. Gates, *Journal of Catalysis* **1998**, *176*, 310.
[22] O. Alexeev, G. Panjabi, B. C. Gates, *Journal of Catalysis* **1998**, *173*, 196.
[23] P. Gelin, A. Auroux, Y. Bentaarit, P. C. Gravelle, *Applied Catalysis* **1989**, *46*, 227.
[24] K. Tanaka, K. L. Watters, R. F. Howe, *Journal of Catalysis* **1982**, *75*, 23.
[25] T. S. Marinova, D. V. Chakarov, *Surface Science* **1989**, *217*, 65.
[26] J. Lauterbach, R. W. Boyle, M. Schick, W. J. Mitchell, B. Meng, W. H. Weinberg, *Surface Science* **1996**, *350*, 32.
[27] K. J. Lyons, J. Xie, W. J. Mitchell, W. H. Weinberg, *Surface Science* **1995**, *325*, 85.
[28] D. Reinalda, V. Ponec, *Surface Science* **1980**, *91*, 113.
[29] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2003**, *218*, 447.
[30] F. Toolenaar, A. Bastein, V. Ponec, *Journal of Catalysis* **1983**, *82*, 35.
[31] A. Erdohelyi, K. Fodor, G. Suru, *Applied Catalysis a-General* **1996**, *139*, 131.
[32] F. Solymosi, E. Novak, A. Molnar, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 7250.
[33] C. M. Comrie, W. H. Weinberg, *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 250.
[34] C. M. Comrie, W. H. Weinberg, *Journal of Vacuum Science & Technology* **1976**, *13*, 264.
[35] V. N. Ageev, V. L. Zernov, N. I. Ionov, *Doklady Akademii Nauk Sssr* **1972**, *207*, 1376.

[36] P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, P. Vernoux, D. Bianchi, *Applied Catalysis a-General* **2005**, *278*, 223.
[37] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105.
[38] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 4196.
[39] O. S. Alexeev, B. C. Gates, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 1571.
[40] F. Alcaide, G. Alvarez, P. L. Cabot, O. Miguel, A. Querejeta, *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*, 11634.
[41] B. Ficicilar, A. Bayrakceken, I. Eroglu, *Journal of Power Sources* **2009**, *193*, 17.
[42] C. M. Grill, M. L. McLaughlin, J. M. Stevenson, R. D. Gonzalez, *Journal of Catalysis* **1981**, *69*, 454.
[43] C. M. Grill, R. D. Gonzalez, *Journal of Catalysis* **1980**, *64*, 487.
[44] P. K. Babu, H. S. Kim, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 20228.
[45] T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, *Applied Surface Science*, *256*, 4517.
[46] T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, K. Miyamoto, Y. Iijima, T. Sugawara, K. Arihara, S. Sugawara, K. Shinohara, *Journal of Physical Chemistry C*, *115*, 18589.
[47] S. Tang, J. Lin, K. L. Tan, *Surface and Interface Analysis* **1999**, *28*, 155.
[48] Z. Zsoldos, T. Hoffer, L. Guczi, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 798.
[49] L. Guczi, T. Hoffer, Z. Zsoldos, S. Zyade, G. Maire, F. Garin, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 802.
[50] M. J. Dees, T. Shido, Y. Iwasawa, V. Ponec, *Journal of Catalysis* **1990**, *124*, 530.
[51] F. Stoop, F. Toolenaar, V. Ponec, *Journal of Catalysis* **1982**, *73*, 50.
[52] V. Y. Borovkov, D. R. Luebke, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5568.
[53] L. Li, X. D. Wang, A. Q. Wang, J. Y. Shen, T. Zhang, *Thermochimica Acta* **2009**, *494*, 99.
[54] V. Y. Borovkov, S. P. Kolesnikov, V. I. Koval'chuk, J. L. d'Itrib, *Russian Chemical Bulletin* **2007**, *56*, 863.
[55] B. D. Chandler, L. H. Pignolet, *Catalysis Today* **2001**, *65*, 39.
[56] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6001.
[57] A. B. Hungria, A. Iglesias-Juez, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, *Journal of Catalysis* **2002**, *206*, 281.
[58] U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catalysis Today* **2005**, *102*, 121.
[59] Z. Y. Xu, L. Q. Chen, Y. Shao, D. Q. Yin, S. R. Zheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 8356.
[60] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *192*, 273.
[61] S. S. Ashour, J. E. Bailie, C. H. Rochester, J. Thomson, G. J. Hutchings, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, *123*, 65.
[62] F. Skoda, M. P. Astier, G. M. Pajonk, M. Primet, *Catalysis Letters* **1994**, *29*, 159.
[63] T. Wadayama, K. Abe, H. Osano, *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 2540.
[64] Y. Debauge, M. Abon, J. C. Bertolini, J. Massardier, A. Rochefort, *Applied Surface Science* **1995**, *90*, 15.
[65] Z. Zhang, J. J. Wo, N. Cissoko, X. H. Xu, *Journal of Zhejiang University-Science A* **2008**, *9*, 118.
[66] X. Y. Wang, C. Chen, Y. Chang, H. L. Liu, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161*, 815.
[67] N. S. Babu, N. Lingaiah, J. V. Kumar, P. S. S. Prasad, *Applied Catalysis a-General* **2009**, *367*, 70.

[68] Z. Zhang, Q. H. Shen, N. Cissoko, J. J. Wo, X. H. Xu, *Journal of Hazardous Materials*, *182*, 252.
[69] G. Kadinov, C. Bonev, S. Todorova, A. Palazov, G. Lietz, J. Volter, *Journal of Molecular Catalysis* **1993**, *83*, 157.
[70] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, F. Pinna, M. Signoretto, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1995**, *91*, 3237.
[71] M. P. Felicissimo, O. N. Martyanov, T. Risse, H.-J. Freund, *Surface Science* **2007**, *601*, 2105.

Chapitre V

Approche par la micro-cinétique expérimentale de la réaction d'oxydation de CO par O_2 à basse température sur Ir/Al_2O_3 et $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$

Ce chapitre porte sur l'étude des étapes élémentaires impliquées lors de l'oxydation isotherme à basse température de CO par O_2, notamment la réaction de surface de type Langmuir-Hinshelwood, sur deux catalyseurs : un monométallique $5\%Ir/Al_2O_3$ et un bimétallique $1\%Pt\text{-}1\%Pd/Al_2O_3$. Les résultats seront comparés à ceux précédemment obtenus sur des particules de platine et de palladium supportées sur alumine.

Sommaire

I. Introduction ..... - 119 -

II. Réaction CO/O_2 sur 5% Ir/Al_2O_3 ..... - 121 -
II-A. Etude des étapes d'adsorption / désorption de CO ..... - 121 -
1. Par spectrométrie de masse ..... - 121 -
2. Par analyse infrarouge ..... - 122 -
II-B. Etude de l'étape d'oxydation des espèces CO_{ads} par O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3 ..... - 123 -
1. Etude des cycles d'OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} par spectrométrie de masse ..... - 123 -
- Impact du prétraitement à 713 K : ..... - 127 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 127 -
- Impact de la pression en O_2 : ..... - 128 -
- Impact de la durée sous He (t_D) : ..... - 129 -
- Impact de la température d'oxydation (T_O) : ..... - 130 -

2. Etude des cycles d' OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} par analyse infrarouge ..... - 132 -
- Réaction d'oxydation des espèces CO-L_{Ir^o} : ..... - 132 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 133 -
- Impact de la pression partielle en O_2 : ..... - 134 -
- Impact de la durée de désorption sous hélium (t_D) : ..... - 135 -
- Impact de la température d'oxydation : ..... - 136 -
- Conclusion : ..... - 137 -

II-C. Test de Light-off en excès d'oxygène : ..... - 138 -
1. Etude de la vitesse d'oxydation par spectrométrie de masse ..... - 138 -
2. Evolution de la surface en cours de light off par analyse IR ..... - 140 -
II-D. Conclusion sur la réaction CO/O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3 ..... - 141 -

III. Réaction CO/O_2 sur le bimétallique Pt-Pd/Al_2O_3 ..... - 142 -
III-A. Etude des étapes d'adsorption /désorption de CO ..... - 143 -
1. Etude par spectrométrie de masse des quantités adsorbées ..... - 143 -
2. Etude des étapes d' adsorption/désorption par analyse infrarouge ..... - 144 -
III-B. Etude de l'étape d'oxydation des espèces CO_{ads} par O_2 ..... - 145 -
1. Par spectrométrie de masse ..... - 145 -
- Impact du prétraitement à 713 K : ..... - 145 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 146 -
- Impact de la pression en O_2 : ..... - 148 -
- Impact de la durée de désorption (t_D) : ..... - 148 -
- Impact de la température d'oxydation (T_O) : ..... - 149 -

2. Par analyse infrarouge ..... - 150 -
- Oxydation des espèces CO adsorbées : ..... - 151 -
- Impact du nombre de cycles O/R : ..... - 152 -
- Impact de la pression de O_2 : ..... - 153 -
- Impact de la durée de désorption (t_D) : ..... - 154 -
- Impact de la température d'oxydation (T_O) : ..... - 155 -

III-C. Tests de Light-off en excès d'oxygène : ..... - 155 -
III-D. Conclusion sur la réaction CO/O_2 appliquée à Pt-Pd/Al_2O_3 ..... - 160 -

IV. Conclusion ..... - 161 -

Références bibliographiques ..... - 163 -

I. Introduction

Le développement de l'approche par la micro-cinétique expérimentale des réactions catalytiques s'est poursuivi en considérant l'oxydation de CO par O_2 à basse température sur des catalyseurs à base de métaux nobles. Les conditions de basses températures trouvent leur intérêt en dépollution automobile pour favoriser la conversion de CO lors du démarrage du véhicule : les polluants émis pendant cette période représentant une part important du cycle normalisé ECE-EUDC. Ces travaux sont dans la continuité des études réalisées précédemment au laboratoire sur des catalyseurs à base de platine, de rhodium et de palladium par A. Bourane[1-6], S. Derrouiche[7] et E. Rozé[8] respectivement. L'étude de ces différents catalyseurs a permis le développement d'un mécanisme réactionnel généralisable $\mathbf{M1_{MN}}$ à basse température sur les métaux nobles quelque soit le rapport CO/O_2. Ce mécanisme est basé sur la présence (i) de deux espèces CO adsorbées ayant des chaleurs d'adsorption différentes : l'une est faiblement adsorbée notée CO_{wads}, l'autre fortement adsorbée notée CO_{sads} (par exemple, CO_{sads} est l'espèce linéaire et CO_{wads} l'espèce pontée sur des particules de platine et CO_{sads} l'espèce pontée et COwads l'espèce linéaire sur les particules de palladium) et (ii) d'une espèce oxygène faiblement adsorbée formée uniquement en présence des espèces CO_{sads} adsorbées sur les sites disponibles suite à la désorption/oxydation de l'espèce CO_{wads}. En excès d'oxygène, une espèce oxygène fortement adsorbée O_{sads} se forme à haute température et à forte conversion de CO lorsque le recouvrement de l'espèce CO_{sads} diminue d'une part par oxydation et d'autre part par désorption.

Le mécanisme $\mathbf{M1_{MN}}$ de l'oxydation de CO à basse température est ainsi formé des étapes suivantes:

S1a	*Adsorption de CO_{sads} et CO_{wads} :*	$2\ CO_{(g)} \rightarrow CO_{sads} + CO_{wads}$
S1b	*Désorption de CO_{wads} :*	$CO_{wads} \rightarrow CO_{(g)} + x\ S$
S2a	*Adsorption dissociative d'O_2 :*	$O_{2\ (g)} + x\ S \rightarrow 2\ O_{wads}$
S2b	*Désorption associative d'O_2 :*	$2\ O_{wads} \rightarrow O_{2\ (g)} + x\ S$
S3a	*Etape de Langmuir-Hinshelwood:*	$CO_{wads} + O_{wads} \rightarrow CO_{2\ ads}$
S3b	*Etape de Langmuir-Hinshelwood:*	$CO_{sads} + O_{wads} \rightarrow CO_{2\ ads}$
S4	*Désorption de CO_2:*	$CO_{2\ ads} \rightarrow CO_{2\ (g)}$

Les travaux précédents ont permis de montrer que les étapes superficielles élémentaires mises en jeu au cours de la réaction à basse température peuvent être étudiées en observant l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées (notée OI-CO_{ads}) en CO_2. Cette méthode consiste à (i) adsorber à une température T_a le réactif CO sur un catalyseur préalablement réduit (formation de différentes espèces : linéaire, pontée ou trois fois coordinées), (ii) désorber sous hélium les espèces CO faiblement adsorbées pendant une durée t_D et (iii) oxyder les espèces CO adsorbées restantes (CO_{sads} et la fraction de CO_{wads} non désorbée) à température constante. Les étapes superficielles impliquées (S2a, S3a et S3b) et leurs paramètres cinétiques associés sont alors déterminés en analysant l'évolution en fonction

de la durée d'oxydation t_O (i) de la vitesse de production de CO_2 (RCO_2) et (ii) des taux de recouvrement des espèces CO adsorbées.

Les études réalisées sur des catalyseurs à base de platine et de palladium ont montré que l'application de la procédure d'OI-CO_{ads} peut conduire sous certaines conditions à l'observation d'une courbe $RCO_2(t)$ caractérisée par une période d'induction[9-13]. La période d'induction est caractérisée par le couple de coordonnées du maximum de la vitesse de production de CO_2 (RCO_{2m}, t_m). La position de ce maximum permet la caractérisation des différentes étapes superficielles impliquant l'ensemble des espèces adsorbées en étudiant sa variation en fonction de différents paramètres expérimentaux tels que : la température d'oxydation (T_O), la pression partielle en oxygène (PO_2), la durée de désorption avant l'introduction de l'oxygène (t_D).

Ces travaux ont mis en évidence une grande similarité entre les différents catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Rh). La surface des particules métalliques est dominée par l'espèce fortement adsorbée CO_{sads} (linéaire pour le platine et le rhodium, pontée pour le palladium). L'espèce CO faiblement adsorbée CO_{wads} co-existe en surface des particules (pontée pour le platine et le rhodium, linéaire pour le palladium). La désorption isotherme de l'espèce CO_{wads} en fonction de sa durée t_D permet de libérer plus ou moins de sites métalliques pour l'adsorption dissociative de l'oxygène (O_{wads}). L'étape L-H a ensuite lieu entre les espèces CO adsorbées (CO_{sads} et CO_{wads}) et l'espèce O_{wads} suivant le mécanisme $\mathbf{M1_{MN}}$. Au cours de la procédure d'OI-CO_{ads}, l'élimination des espèces CO_{sads} par oxydation permet la formation d'espèces oxygènes fortement adsorbées (O_{sads}) qui dominent ensuite le recouvrement des particules métalliques. Les espèces O_{sads}, qui ne participent pas aux réactions d'oxydation des espèces CO pré-adsorbées à basse température, peuvent alors être réduites en CO_2 en présence de CO gazeux suivant une procédure dite de réduction isotherme des espèces oxygènes adsorbées (notée RI-O_{ads}). Les réactions globales étudiées lors des procédures en isotherme sont donc :

<u>*OI-CO_{ads} :*</u> $$\mathbf{CO_{ads} + O_2 \rightarrow CO_2 + O_{ads}} \quad \text{(V-1)}$$

<u>*RI-O_{ads} :*</u> $$\mathbf{O_{ads} + 2\ CO \rightarrow CO_2 + CO_{ads}} \quad \text{(V-2)}$$

L'objectif de la thèse a conduit à étudier si le modèle cinétique de la réaction CO/O_2 établit au cours des travaux précédents peut être généralisé à d'autres particules à base de métaux nobles supportées sur alumine. Ainsi, lors de ce chapitre, la réaction d'oxydation de CO par O_2 est étudiée suivant les procédures d'OI-CO_{ads} et de RI-O_{ads} sur 2 types de particules métalliques : (i) des particules d'iridium (ii) et des particules bimétalliques Pt-Pd supportées sur Al_2O_3. Après l'exploitation des évolutions des vitesses de production de CO_2 (RCO_{2m}, t_m) au cours des procédures d'OI-CO_{ads} et de RI-O_{ads} en fonction des différents paramètres expérimentaux, des tests de light-off en excès d'oxygène ont été effectués afin d'évaluer l'activité catalytique des catalyseurs et de corréler celle-ci aux observations faites pour l'OI-CO_{ads}.

II. Réaction CO/O_2 sur 5% Ir/Al_2O_3

Dans la continuité des travaux réalisés précédemment au laboratoire, l'approche micro-cinétique expérimentale est appliquée pour la réaction CO/O_2 sur un catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 préparé par imprégnation à sec à partir du précurseur $IrCl_3$, $3H_2O$ et d'alumine Dégussa. Cette réaction a été largement étudiée pour les métaux faisant partie du groupe du platine. Une démarche expérimentale similaire à celle entreprise sur le platine et le palladium est appliquée pour étudier l'ensemble des étapes élémentaires du mécanisme $\mathbf{M1_{MN}}$. Les résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus sur Pt/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3.

II-A. Etude des étapes d'adsorption / désorption de CO

1. *Par spectrométrie de masse*

La *Figure V-1* donne l'évolution des fractions molaires des gaz en sortie de réacteur durant les permutations H_2 → He → 1%CO/1%Ar/He → He à 300 K sur un catalyseur fraîchement réduit à 713 K. L'adsorption de CO conduit à la désorption d'hydrogène due à une compétition d'adsorption.

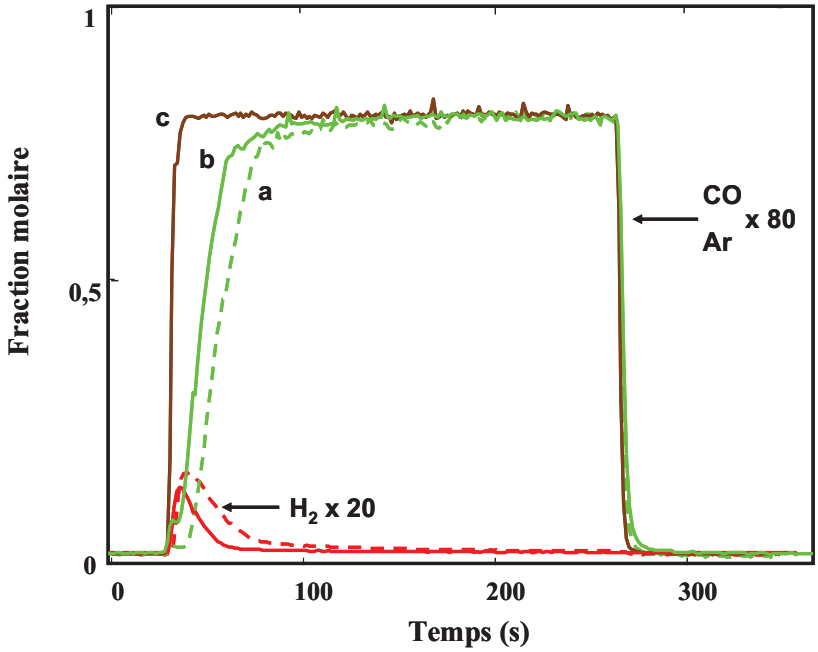


Figure V-1 : Evolution des fractions molaires lors de l'adsorption de 1%CO/1%Ar/He sur le catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 à 300 K : (a) sur un catalyseur fraîchement réduit (b) sur un catalyseur stabilisé fraîchement réduit (c) signal d'argon.

La quantité totale de CO adsorbée correspondant à l'aire entre les signaux d'argon (c) et du CO (a)[14, 15] est de 52 µmoles de CO / g de catalyseur. La mise sous hélium après adsorption indique la présence de 2 µmoles/g d'espèces CO réversibles. La quantité d'H_2 désorbée par compétition d'adsorption avec le CO est de 23 µmoles d'H_2 / g de catalyseur, indiquant un rapport H/CO ≈ 1. Ceci suggère une adsorption de CO majoritairement linéaire.

Les quantités de CO adsorbées et H_2 désorbées donne une dispersion D = 0,2 en considérant un rapport CO/M = H/M = 1. Au cours des trois cycles de prétraitements/expériences suivants, la dispersion diminue progressivement puis se stabilise à D = 0,12 (31 µmoles de CO/g de catalyseur et 14 µmoles d'H_2 / g de catalyseur). Le catalyseur est alors considéré stabilisé. Les résultats présentés dans la suite de l'étude ont été obtenus sur un catalyseur stabilisé.

2. *Par analyse infrarouge*

Les résultats concernant cette section ont été présentés préalablement dans le **chapitre IV**. L'adsorption de CO sur le catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 fraîchement réduit mène à l'observation d'une large bande entre 1900 à 2100 cm^{-1}(voir *Figure V-2*). Celle-ci comprend un maximum à 2045 cm^{-1} et possède deux épaulements à 2086 cm^{-1} et 2000 cm^{-1}. Une désorption isotherme sous hélium permet de préciser les attributions des bandes IR à trois espèces adsorbées :

- une espèce L1 à 2095 cm^{-1} faiblement adsorbée,
- une espèce L2 à 2086 cm^{-1} fortement adsorbée,
- une espèce L3 à 2045 cm^{-1} majoritaire et fortement adsorbée.

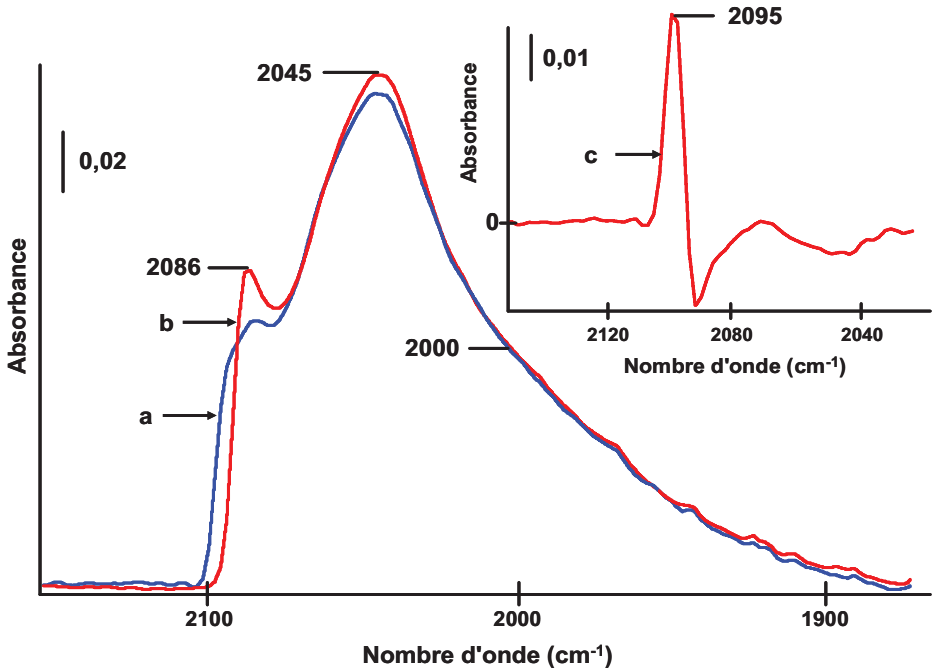


Figure V-2 : Comparaison des spectres infrarouges sur le catalyseur stabilisé 5% Ir/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa à 300 K (a) et lors d'une désorption sous hélium pour t_D = 10 min (b). *Insert :* Soustraction entre (a) et (b), (c) = (a) – (b).

L'exploitation de l'évolution des bandes IR, par la méthode AEIR, lors de cycles de montée en température / refroidissement sous P_{CO} = 1 kPa ont permis d'obtenir les courbes expérimentales des taux de recouvrement en fonction de la température d'adsorption (voir **Chapitre IV** *Figure IV-10)*.

Les courbes théoriques basées sur le modèle de Temkin sont superposées aux courbes expérimentales pour les valeurs suivantes :

- L'espèce $CO\text{-}L1_{Ir^\circ}$: **E_0 = 89 kJ/mol** et **E_1 = 55 kJ/mol**
- L'espèce $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$: **E_0 = 225 kJ/mol** et **E_1 = 116 kJ/mol**
- L'espèce $CO\text{-}L3_{Ir^\circ}$: **E_0 = 210 kJ/mol** et **E_1 = 108 kJ/mol.**

Les chaleurs d'adsorption des espèces $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ et $CO\text{-}L3_{Ir^\circ}$ sont proches de celles des espèces linéaires adsorbées sur le platine : E_0 = 206 kJ/mol et E_1 = 115 kJ/mol[15]. Similairement, les chaleurs d'adsorption de l'espèce faiblement adsorbée $CO\text{-}L1_{Ir^\circ}$ sont semblables à celles des espèces pontées $CO\text{-}B_{Pt^\circ}$, formées sur le platine : E_0 = 91 kJ/mol et E_1 = 46 kJ/mol. La différence majeure entre Ir et Pt est que l'espèce faiblement adsorbée n'est pas une espèce CO pontée mais une espèce linéaire. Une comparaison similaire peut être réalisée avec les espèces CO adsorbées sur le palladium : l'espèce $CO\text{-}L1_{Ir^\circ}$ a des chaleurs d'adsorption proches de l'espèce linéaire $CO\text{-}L_{Pd^\circ}$ sur le palladium[16] : E_0 = 92 kJ/mol et E_1 = 54 kJ/mol alors que celles des espèces $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ et $CO\text{-}L3_{Ir^\circ}$ sont légèrement plus élevées que celles de l'espèce pontée $CO\text{-}B_{Pd^\circ}$ sur le palladium : E_0 = 168 kJ/mol et E_1 = 92 kJ/mol.

II-B. Etude de l'étape d'oxydation des espèces CO_{ads} par O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3

L'oxydation des espèces CO adsorbées a été étudiée en isotherme en réalisant une succession de cycles d'OI-CO_{ads} et de RI-O_{ads}, afin d'évaluer l'influence de différents paramètres expérimentaux tels que la pression de O_2 (PO_2), la durée de désorption sous hélium (t_D) et la température d'oxydation (T_O), sur les coordonnées du point maximum de production de CO_2 (t_m, $RCO_2(t_m)$).

1. Etude des cycles d'OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} par spectrométrie de masse

Après le prétraitement réducteur à 713 K du catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3, les permutations $H_2 \rightarrow He \rightarrow$ 1%CO/1%Ar/He à 300 K permettent (i) de déterminer l'évolution de la dispersion au fur et à mesure des expériences et (ii) de charger la surface en CO. Après la mise sous hélium, différents cycles d'OI-CO_{ads} et de RI-O_{ads} sont réalisés en faisant varier les conditions expérimentales.

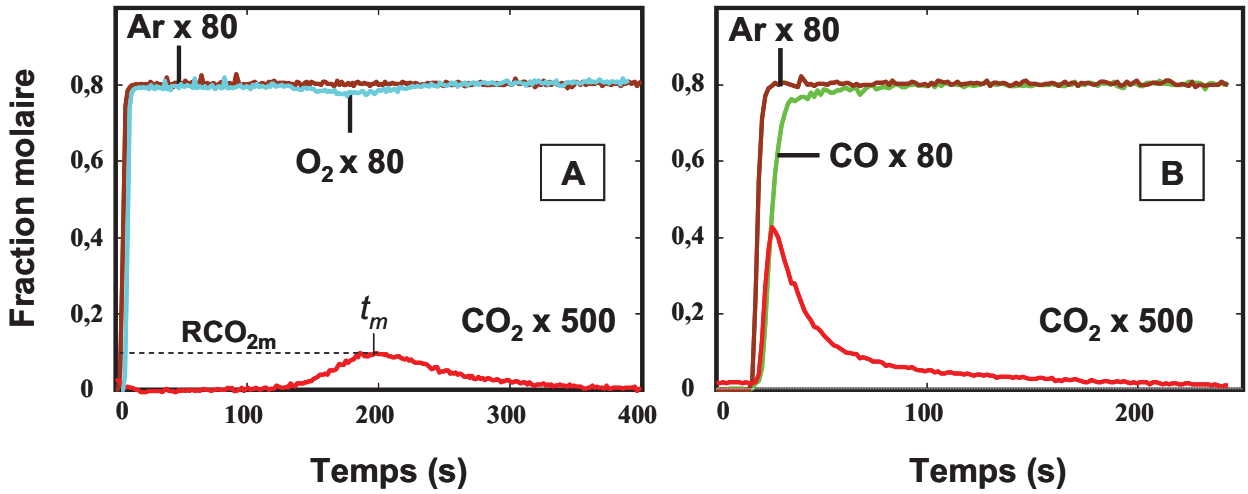


Figure V- 3 : Evolution des fractions molaires des gaz lors du premier cycle d'oxydation (A) pour t_D = 80 s et de réduction (B) des espèces adsorbées à 300 K avec des mélanges 1%CO/1%Ar/He et 1%O_2/1%Ar/He sur un catalyseur stabilisé fraîchement réduit 5%Ir/Al_2O_3 de dispersion D = 0,12.

La première oxydation des espèces CO adsorbées est réalisée avec une durée de désorption sous hélium de 80 s avant introduction de l'oxygène : 1%CO/1%Ar/He → He (t_D = 80s) → 1%O_2/1%Ar/He. La désorption d'une partie des espèces faiblement adsorbées a lieu lors de la période sous hélium. Puis, l'introduction d'oxygène conduit à la production de CO_2 avec une vitesse $RCO_2(t)$ caractérisée par une période d'induction t_m = 198 s de coordonnées maximales (RCO_{2m}, t_m) en fonction de la durée d'oxydation (partie A - *Figure V-3*). Ces observations sont similaires à celles faites sur les catalyseurs Pd/Al_2O_3[8] et Pt/Al_2O_3[4] de dispersion D > 0,6. L'introduction de l'oxygène n'entraîne pas de désorption de CO, indiquant l'absence de compétition d'adsorption entre O_2 et les espèces CO fortement adsorbées : ces espèces sont uniquement éliminées de la surface par oxydation. Un seul pic de production de CO_2 est détecté, associé à un pic de consommation d'O_2 (Partie A - *Figure V-3*). Les espèces CO-$L2_{Ir°}$ et CO-$L3_{Ir°}$ ne sont pas différenciées par leurs réactivités vis-à-vis de l'oxygène. Pour une durée d'oxydation d'environ 400 s, la quantité de CO_2 produite (QCO_2) est de 3 µmoles/g de catalyseur, alors que la consommation d'O_2 (QO_2) est de 15 µmoles/g. ce qui ne correspond pas à la stœchiométrie de la réaction :

$$\mathbf{CO_{ads} + O_2 \rightarrow CO_2 + O_{ads}} \qquad \text{(V-1)}$$

Ceci est dû au fait qu'une fraction du CO_2 s'adsorbe sous forme de carbonates sur le support (déjà observée sur Pt/Al_2O_3). La quantité d'O_2 consommée est significativement inférieure à celle nécessaire à l'oxydation de l'ensemble des espèces CO adsorbées suivant la réaction (V-1). Ceci est dû à une diminution de la vitesse d'oxydation à 300 K avec la durée de réaction ne permettant pas d'oxyder totalement les espèces fortement adsorbées sur la durée de l'expérience (fixée par la limite de la procédure analytique). Compte tenu de l'adsorption de CO_2 sur le support, les bilans massiques par rapport à CO et à O_2 ne peuvent

être réalisés qu'après saturation de la surface de l'alumine en réalisant une succession de cycles d'OI-CO_{ads}/RI-O_{sads}.

La *Figure V-3* donne l'évolution des fractions molaires des gaz lors du premier cycle d'O/R. L'étape d'oxydation conduit à une surface dominée par les espèces CO_{sads} restantes et O_{sads}. Après une purge sous He, la permutation He → 1%CO/1%Ar/He (partie B) conduit à la réduction des espèces oxygènes fortement adsorbées menant à une production de CO_2, suivant la réaction :

$$\mathbf{O_{ads} + 2\ CO \rightarrow CO_2 + CO_{ads}} \qquad \text{(V-2)}$$

La quantité de CO consommée (QCO) est de 14 µmoles / g. Dans le même temps, la quantité de CO_2 (QCO_2) produite est de 4 µmoles / g. Le rapport QCO/QCO_2 indique que la saturation en carbonates n'est pas atteinte. Il peut être noté sur la partie B de la *Figure V-3* que la vitesse de production de CO_2 ne présente pas de période d'induction : le pic de CO_2 a un maximum dès l'introduction de CO. A la fin de l'étape de RI-CO_{ads}, la surface est dominée par les espèces CO adsorbées. Au cours des OI-CO_{ads} suivantes, la quantité d'oxygène consommée est QO_2 = 7 µmoles/g et celle de CO_2 produite QCO_2 = 6 µmoles/g en bon accord avec la stœchiométrie de la réaction (V-1), ce qui met en évidence la saturation de l'alumine en carbonates.

Il apparaît ainsi que l'oxydation des espèces CO-L adsorbées sur les particules Ir° présente de fortes similitudes avec les observations faites sur le catalyseur Pt/Al_2O_3 :

- les deux métaux conduisent à une période d'induction,
- un seul pic de CO_2 est détecté.

Cependant dans le cas du Pt, l'induction est observée pour une durée de désorption t_d = 80 s uniquement dans le cas d'une dispersion > ≈ 0,6.

Compte tenu de la quantité d'espèces CO adsorbées oxydées, ceci nous a conduit à augmenter la température d'oxydation (T_O) pour réaliser une TPO (oxydation à température programmée) sous 1%O_2/1%Ar/He et vérifier qu'une fraction des espèces CO adsorbées n'est pas oxydée à 300 K (*Figure V-4*). Ceci mène à l'observation d'un pic de consommation de O_2 (16 µmoles/g) associé à un pic large de production de CO_2 (41 µmoles/g). La quantité d'oxygène consommée indique que 16 µmoles/g d'espèces CO adsorbées sont oxydées en CO_2 à plus haute température. La quantité de CO_2 montre que deux processus ont lieu simultanément : (i) l'oxydation des espèces CO adsorbées et (ii) la désorption des carbonates adsorbés sur l'alumine (41 – 16 = 25 µmoles/g).

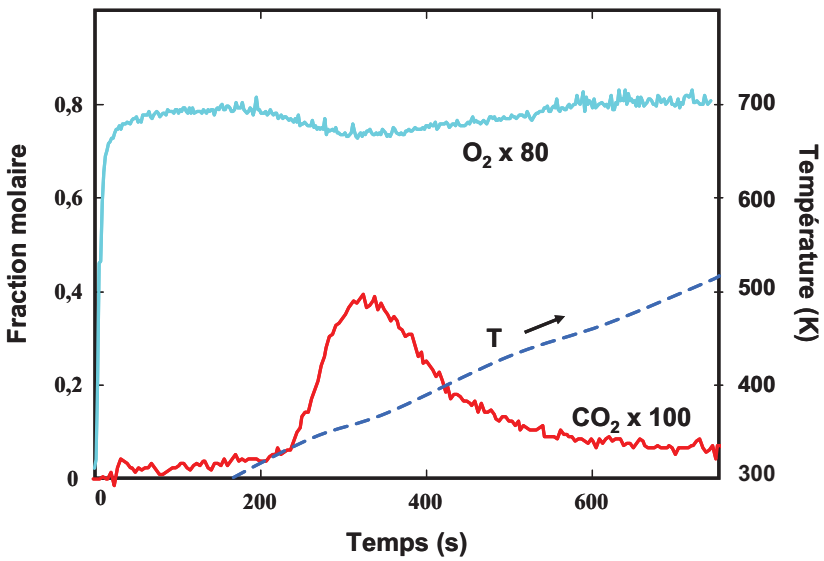


Figure V-4 : Evolution des fractions molaires en sortie de réacteur lors d'une TPO avec $1\%O_2/1\%Ar/He$ après plusieurs cycles d'OI-CO_{ads} et de RI-O_{ads} effectués à 300 K sur un catalyseur stabilisé $5\%Ir/Al_2O_3$.

Les travaux effectués précédemment au laboratoire ont permis de définir des expressions mathématiques pour caractériser la vitesse de production de CO_2 et la période d'induction[10] :

- la vitesse en CO_2 dépend essentiellement de l'étape S3b soit

$$RCO_{2CO_{sads}}(t) = \frac{-d\theta_{CO_{sads}}}{dt} = k_3 \cdot \theta_{CO_{sads}} \cdot \theta_{O_{wads}} \qquad \text{(V-3)}$$

(désorption rapide de CO_2[10]) avec k_3 = constante de vitesse de la réaction de l'étape S3b.

- le taux de recouvrement de l'espèce O_{wads} est donné par l'expression du modèle de Langmuir pour une adsorption faible et dissociative [10] :

$$\theta_{O_{wads}} = \sqrt{K_{O_2} \cdot P_{O_2}} \qquad \text{(V-4)}$$

- la vitesse de production de CO_2 est définie par l'expression mathématique suivante [10]:

$$RCO_{2m} = k_{OCO_{wads}} \cdot CO_{sads}(0) \cdot x \cdot NT_{CO_{wads}} \cdot \left(\frac{NT_{CO_{wads}}}{CO_{wads}(0)} \right)^{\frac{k_3}{k_{OCO_{wads}}}} \cdot \left(\frac{k_3}{k_{OCO_{wads}} + k_3} \right)^{\frac{k_3}{k_{OCO_{wads}}}+1} \cdot \sqrt{K_{O_2} \cdot P_{O_2}} \qquad \text{(V-5)}$$

$k_{OCOwads}$ = constante de vitesse de la réaction L-H de l'étape S3a, NT_{COwads} = quantité totale de CO_{wads} avant la désorption sous He (µmol/m²)

$CO_{wads}(0)$ et $CO_{sads}(0)$ = quantités de CO_{wads} et CO_{sads} présentes au temps (t_O = 0) de l'oxydation isotherme (µmol/m²) fixée par la durée t_d de la désorption avant oxydation.

- La durée de la période d'induction correspond au temps t_m pour lequel la vitesse $RCO_2(t_m)$ est maximale. Une expression mathématique de t_m est obtenue en dérivant l'expression $RCO_2(t_m)$ avec quelques approximations soit :

$$t_m = \left(\frac{1}{k_{OCO_{wads}} \cdot x \cdot NT_{CO_{wads}} \cdot \sqrt{K_{O_2} \cdot P_{O_2}}} \right) \cdot \ln \left[\frac{CO_{wads}(0)}{NT_{CO_{wads}} - CO_{wads}(0)} \cdot \frac{k_{OCO_{wads}}}{k_3} \right] \qquad \text{(V-6)}$$

Sur Pt/Al_2O_3[10] et Pd/Al_2O_3[8], il a été montré que les expressions (V-5) et (V-6) rendent compte des impacts (i) de la pression en O_2, (ii) de la durée de la purge sous He (t_D) (modification de $CO_{wads}(0)$) et (iii) de la température ce qui valide le modèle cinétique et les hypothèses faites pour obtenir les expressions (V-5) et (V-6). L'impact de ces paramètres est étudié dans le cas du catalyseur $5\%Ir/Al_2O_3$ afin de vérifier que les expressions (V-5) et (V-6) sont également applicables à l'iridium confirmant que le modèle cinétique proposé pour la réaction CO/O_2 à basse température est généralisable à différentes particules métalliques.

Impact du prétraitement à 713 K :

Pour vérifier l'impact des paramètres, le catalyseur doit être stabilisé pour que les modifications de la vitesse de production de CO_2 au cours de l'OI-CO_{ads} ne soient pas dues à d'autres paramètres. Parmi ceux-ci, les périodes d'induction pour deux durées de désorption sous hélium à 713 K après la réduction du catalyseur : t_{He} = 0 min et t_{He} = 5 min ont été comparées. Pour ces deux prétraitements, les observations sont qualitativement identiques cependant la valeur de t_m pour t_{He} = 0 min est légèrement plus petite (pour t_D = 80 s à 300 K, t_m = 120 s et 224 s pour t_{He} = 0 et 5 min respectivement pour le deuxième cycle d'O/R).

Les résultats présentés dans la suite de l'étude concernent le catalyseur $5\%Ir/Al_2O_3$ ayant subi le prétraitement réducteur suivi de 5 minutes sous hélium à 713 K pour permettre une meilleure évaluation des impacts des différents paramètres.

Impact du nombre de cycles O/R :

L'impact du nombre de cycles d'oxydation/réduction a été étudié sur le catalyseur stabilisé D = 0,12. La <u>*Figure V-5*</u> donne l'évolution de la production de CO_2 lors de 3 cycles successifs d'oxydation des espèces CO adsorbées, effectués sous un mélange $1\%O_2/1\%Ar/He$. La valeur de t_m augmente progressivement : 198, 224 et 255 s pour les cycles n°1, 2 et 3 respectivement. Pour les cycles suivants, l'augmentation est plus modérée. En revanche, les valeurs de RCO_{2m} au maximum des pics ainsi que les quantités produites de CO_2 sont inchangées quelque soit le nombre de cycles (après saturation en carbonates de l'alumine). Ces observations sont en parfait accord avec celles de l'étude du Pt/Al_2O_3[10] pour laquelle la valeur de t_m augmentait au cours des premiers cycles, sans augmentation significative de $RCO_2(t_m)$. L'étude du Pd/Al_2O_3[8] a amené à des conclusions différentes puisque la valeur de t_m diminuait lors de cycles successifs.

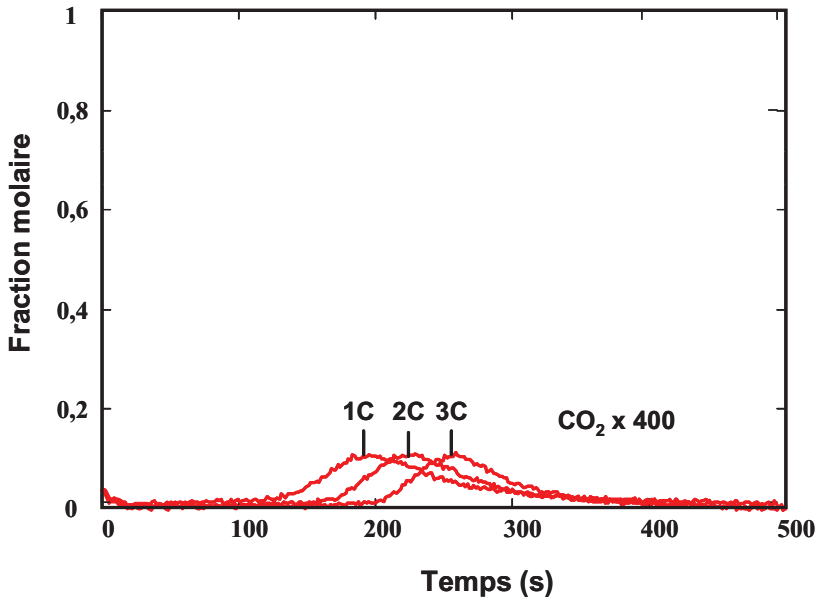


Figure V- 5 : Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées à 300 K sous un mélange $1\%O_2/1\%Ar/He$ pour t_D = 80 s et t_{He} = 5 min sur le catalyseur stabilisé $5\%Ir/Al_2O_3$ en fonction du nombre de cycles d'oxydation/réduction.

- *Impact de la pression en O_2 :*

L'impact de la pression en O_2 sur la période d'induction a été étudié à 300 K sur le catalyseur $5\%Ir/Al_2O_3$ stabilisé après trois cycles d'O/R en utilisant des mélanges x $\%O_2$/x %Ar/He (avec x = 1 et 2) et pour une durée de désorption identique t_D = 80s. La *Figure V- 6* montre la vitesse de production de CO_2 à 300 K pour les deux mélanges : les valeurs des t_m sont $t_m(1\%O_2)$ = 203 s et $t_m(2\%O_2)$ = 138 s avec $RCO_{2m}(2\%O_2)$ supérieure à $RCO_{2m}(2\%O_2)$.

Le rapport des périodes d'induction pour ces deux mélanges est de $t_m(1\%O_2)/t_m(2\%O_2)$ = 1,47 pour une valeur théorique suivant la relation (V-6) de $\sqrt{2}$ = 1,414. La valeur expérimentale confirme donc clairement la validité de la relation (V-6) pour le catalyseur $5\%Ir/Al_2O_3$. De même le rapport expérimental $RCO_{2(tm(1\%O2))}/RCO_{2(tm(2\%O2))}$ = 1,5 pour une valeur théorique suivant la relation (V-5) de $\sqrt{2}$. Ceci montre que le modèle cinétique développé pour interpréter l'oxydation des espèces CO-L et CO-B sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 est également applicable pour l'oxydation des espèces CO-L sur les particules d'iridium.

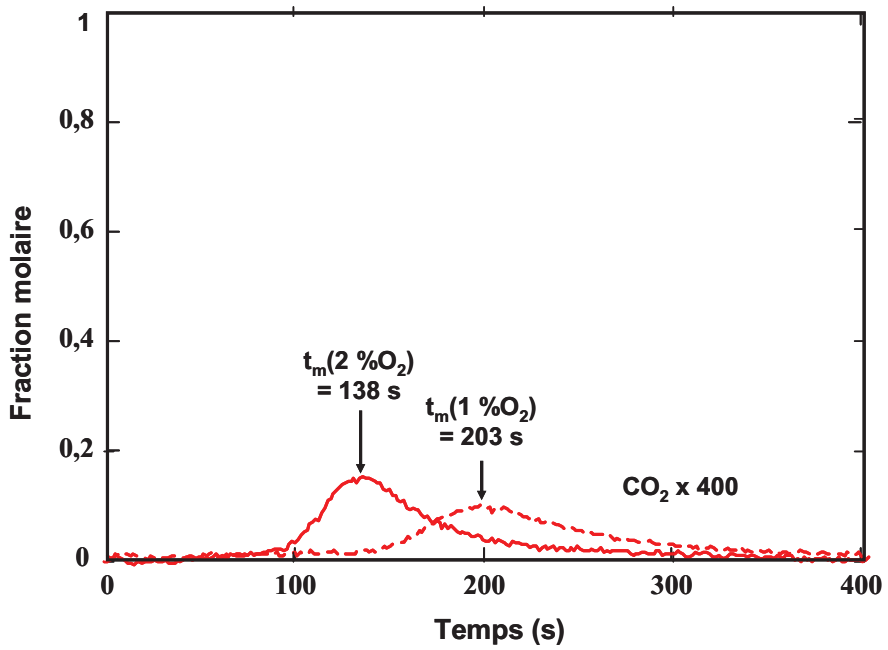


Figure V – 6 : Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées à 300 K pour t_D = 80 s et t_{He} = 5 min sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 pour des mélanges x %O_2/x %Ar/He (avec x = 1 et 2).

- *Impact de la durée sous He (t_D) :*

L'impact de la durée de la désorption sous hélium avant l'introduction de O_2 sur la vitesse de production de CO_2 au cours de l'OI-CO_{ads} a été étudié sur le catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 stabilisé. La *Figure V-7* montre l'évolution des fractions molaires du gaz en sortie de réacteur lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées lors des permutations : 1%CO/1%Ar/He → He (t_D) → 1%O_2/1%Ar/He pour t_D = 0, 80 et 300 s. De manière identique au cas des particules de platine et de palladium, l'augmentation de la durée de désorption sous hélium avant l'introduction d'O_2 entraîne la diminution de t_m et l'augmentation de la vitesse de production de CO_2. Conformément à l'expression (V-6), plus la désorption sous hélium est longue, plus la quantité d'espèces CO faiblement adsorbées restant sur la surface au début de l'oxydation $CO_{wads}(0)$ est petite et plus t_m est court.

Il doit être rappelé que les chaleurs d'adsorption (égales aux énergies d'activation de désorption) de l'espèce faiblement adsorbée augmente avec la diminution du recouvrement ce qui explique que la vitesse de désorption diminue à température constante avec la durée de désorption laissant des quantités adsorbées plus ou moins grandes suivant la valeur de t_D.

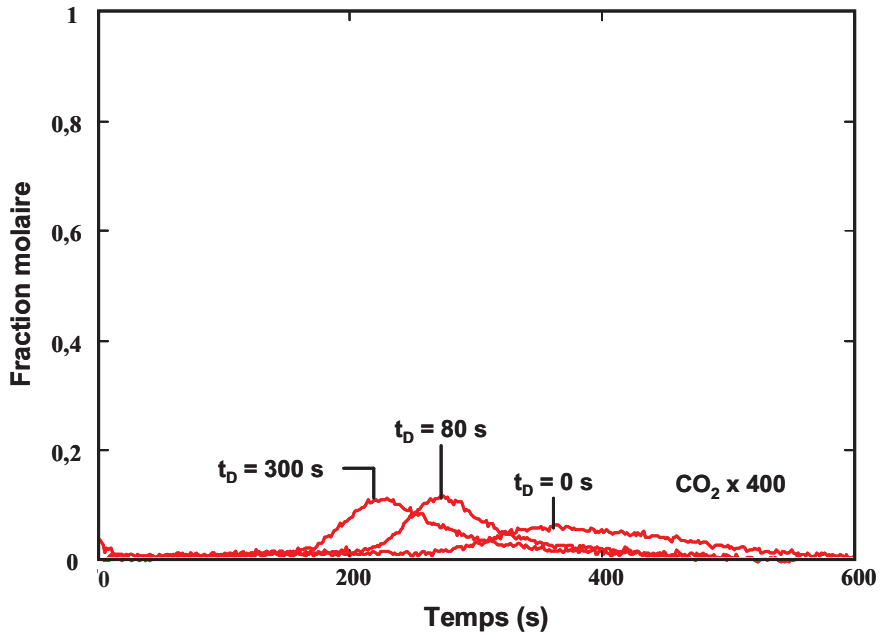


Figure V- 7: Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées à 300 K sous un mélange 1%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 pour t_{He} = 5 min en fonction de la durée de désorption sous He (t_D = 0, 80 et 300 s).

Impact de la température d'oxydation (T_O) :

Des séries de cycles d'oxydation / réduction sont réalisées à différentes températures dans la gamme 300-345 K pour t_D = 80 s. La *Figure V-8* montre l'évolution des fractions molaires de CO_2 et d'O_2 lors de l'OI-CO_{ads} en fonction du temps pour trois températures d'oxydation.

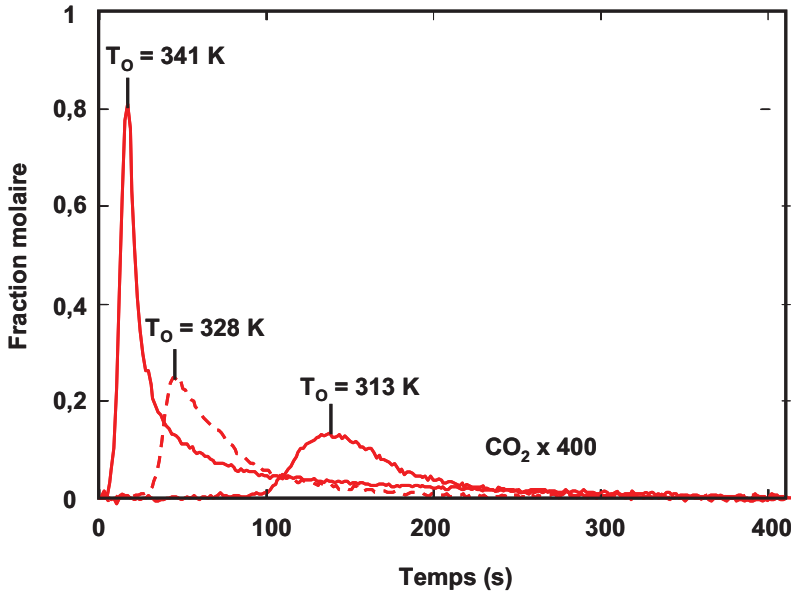


Figure V- 8: Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées sous un mélange 1%O_2/1%Ar/He pour t_D = 80 s et t_{He} = 5 min sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 en fonction de la température d'oxydation (T_O = 313, 328 et 341 K).

L'augmentation de la température T_O entraîne une diminution de t_m et une augmentation de la vitesse de production de CO_2. A T_O = 341 K, le pic de production de CO_2 apparaît avec une très courte période d'induction et présente une allure proche du pic observé lors de la réduction des espèces oxygènes adsorbées.

L'expression (V-6) montre que la relation liant t_m et T_O est :

$$\ln(t_m) = \frac{E_{OCO_{wads}} - \frac{E_{O_2}}{2}}{R \cdot T_O} + C_1 \qquad \text{(V-7)}$$

Le terme C_1 de l'expression (V-7) peut être considéré constant en particulier pour des valeurs de $k_{OCOwads}$ et k_3 proches. La *Figure V-9* montre que la courbe expérimentale $\ln(t_m) = f(1/T_O)$ est une droite avec une pente positive en accord avec la relation (V-7). Ceci permet de déterminer ($E_{OCOwads} - E_{O2}/2$). La pente positive indique que $E_{OCOwads} > E_{O2}/2$ ce qui implique que les espèces oxygènes intervenant lors de l'OI-CO_{ads} sont faiblement adsorbées. La *Figure V-9* donne une énergie d'activation apparente ($E_{OCOwads} - E_{O2}/2$)= **45 kJ/mol**. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par Küppers et coll[17] (≈ 40 kJ/mol) sur un monocristal Ir (1 1 1) lors de la modélisation d'une production de CO_2 à température programmée suite à l'adsorption à 300 K de CO et de O_2 en surface des particules et pour différents taux de recouvrement. Cependant ces auteurs ont pris comme valeur de facteur pré-exponentiel (6.10^6 s^{-1}). De même, Zhdan, Weinberg et coll[18] ont déterminé l'énergie d'activation apparente de la réaction sur la surface d'un monocristal Ir (111) via le suivi des concentrations des espèces CO et O adsorbées en surface par XPS pour différentes températures. En prenant en compte, une réaction de type L-H, la valeur déterminée est d'environ 40 kJ/mol.

L'énergie d'activation apparente ($E_{OCOwads} - E_{O2}/2$) de l'étape L-H d'oxydation des espèces CO adsorbées obtenue sur ce catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 est proche des valeurs déterminées lors de l'étude de Pt/Al_2O_3 (44 kJ/mol)[10] et de Pd/Al_2O_3 (66 kJ/mol)[8].

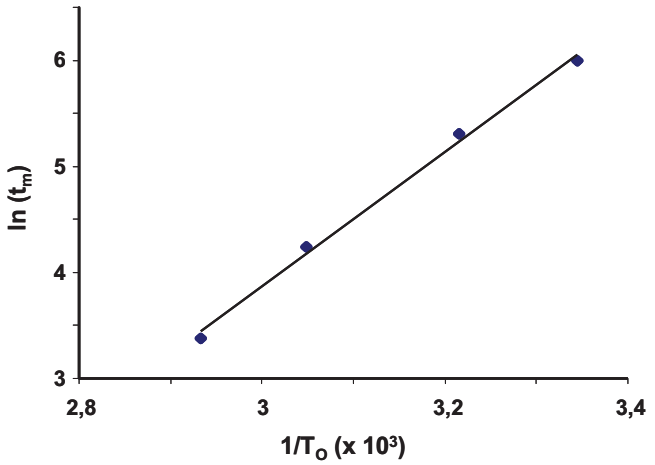


Figure V-9 : Tracé de $\ln(t_m)$ en fonction de l'inverse de la température d'oxydation

2. Etude des cycles d' OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} par analyse infrarouge

Des expériences similaires à celles décrites ci-dessus ont été réalisées en utilisant la cellule IR avec le catalyseur 5% Ir/Al_2O_3 fraîchement réduit. Les spectres IR permettent un traitement semi-quantitatif pour la caractérisation de la période d'induction par t_m et RCO_{2m}. Ceci est dû d'une part à la différence des fréquences d'acquisition des systèmes IR et SM : 6 et 60 Hz respectivement et d'autre part au fait que les données IR donne l'évolution des taux de recouvrement des espèces CO adsorbées et non la vitesse de production de CO_2. De plus, l'inertie de la cellule IR en mode transmission implique un refroidissement long qui augmente le risque de contamination par O_2 lors des refroidissements sous hélium. Ceci nous a conduit à réaliser l'ensemble des résultats présentés après un prétraitement réducteur à 713 K suivi d'un refroidissement sous H_2 (t_{He} = 0 min).

Réaction d'oxydation des espèces CO-L_{Ir° :

Après réduction du catalyseur à 713 K, les permutations $H_2 \rightarrow He \rightarrow 1\%CO/He$ sont réalisées à 300 K, puis, trois cycles d'O/R sont effectués afin de stabiliser la surface. Une dernière RI-O_{ads} mène à l'observation du spectre (a) de l'*Insert* de la *Figure V-10*. Celui-ci indique la formation des espèces CO-$L1_{Ir^\circ}$ (bande à 2094 cm^{-1}), CO-$L2_{Ir^\circ}$ (bande à 2088 cm^{-1}) et CO-$L3_{Ir^\circ}$ (bande à 2050 cm^{-1}). La purge sous hélium (t_D = 80 s) entraîne la désorption de l'espèce CO-$L1_{Ir^\circ}$ (spectre b de l'*Insert* de la *Figure V-10*).

Pendant la première minute de la permutation $He \rightarrow 1\%O_2/He$ à 300 K, les bandes IR varient peu puis celles des espèces CO-$L1_{Ir^\circ}$ et CO-$L2_{Ir^\circ}$ disparaissent progressivement. Ceci traduit la présence d'une période d'induction sur les vitesses d'oxydation des espèces CO_{ads} en accord avec la vitesse de production de CO_2. Cependant il peut être observé sur la *Figure V-10* que l'oxydation concerne majoritairement l'espèce CO-$L2_{Ir^\circ}$ alors que l'oxydation de l'espèce CO-$L3_{Ir^\circ}$ se fait avec une cinétique très lente. Cette différence de réactivité entre les espèces CO adsorbées sur les particules d'iridium et les oxygènes faiblement adsorbées confirme que la nature des espèces CO_{ads} doit être prise en compte dans l'interprétation de la vitesse de la réaction CO/O_2.

L'oxydation des espèces CO_{ads} conduit lors du premier cycle d'O/R à l'apparition d'espèces carbonates adsorbées sur le support alumine[15] : bandes IR à 1652, 1440 et 1228 cm^{-1} (résultats non montrés en accord avec la production de CO_2 obtenue avec le SM).

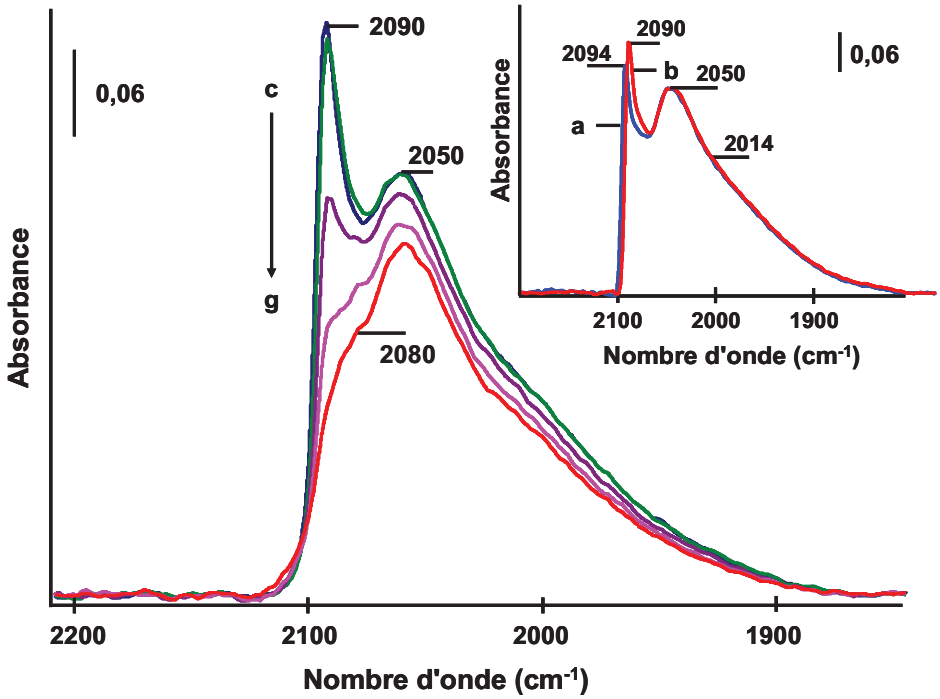


Figure V- 10 : Evolution des spectres IR lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées sous 1%O_2/He à 300 K sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 pour t_D = 80 s et t_{He} = 0 min après t (c-g) = 0, 65, 132, 284, 748 s. *Insert :* Evolution des spectres IR des espèces CO adsorbées lors d'une désorption sous hélium à 300 K, après une première adsorption de CO sur un catalyseur stabilisé, à t_D = 0 s (a) et t_D = 80 s (b).

Par SM, il a été montré qu'une fraction seulement des espèces CO_{sads} est oxydée à 300 K. Les données de la *Figure V-10* montre que ceci est dû à la plus faible réactivité de l'espèce CO-$L3_{Ir°}$. La production de CO_2 étudiée en SM doit être reliée majoritairement à l'oxydation des espèces CO-$L2_{Ir°}$ et à la fraction d'espèces CO-$L1_{Ir°}$ non désorbées.

- *Impact du nombre de cycles O/R :*

L'impact du nombre de cycles d'O/R est étudié sur le catalyseur 5%Ir/Al_2O_3. La *Figure V-11* montre qu'après un premier cycle d'O/R, une fraction de l'espèce CO-$L3_{Ir°}$ semble être transformée en CO-G_{Ir}. En effet, la bande IR à 2050 cm^{-1} diminue en intensité alors que la zone 2050-2090 cm^{-1} augmente. Dans le même temps, l'épaulement à 2014 cm^{-1} devient beaucoup plus marqué que lors de la première adsorption sur un catalyseur fraîchement réduit spectre (a) de la *Figure V-11*. Ce phénomène a déjà été observé par S.Derrouiche[7] sur un catalyseur Rh/Al_2O_3. L'intensité de la bande à 2090 cm^{-1} associée aux espèces CO-$L1_{Ir°}$ et CO-$L2_{Ir°}$ reste inchangée. Les cycles suivants ne modifient pas significativement le spectre des espèces adsorbées sous P_{CO} = 1 kPa à 300 K obtenus après RI-O_{ads}. La surface est considérée stabilisée.

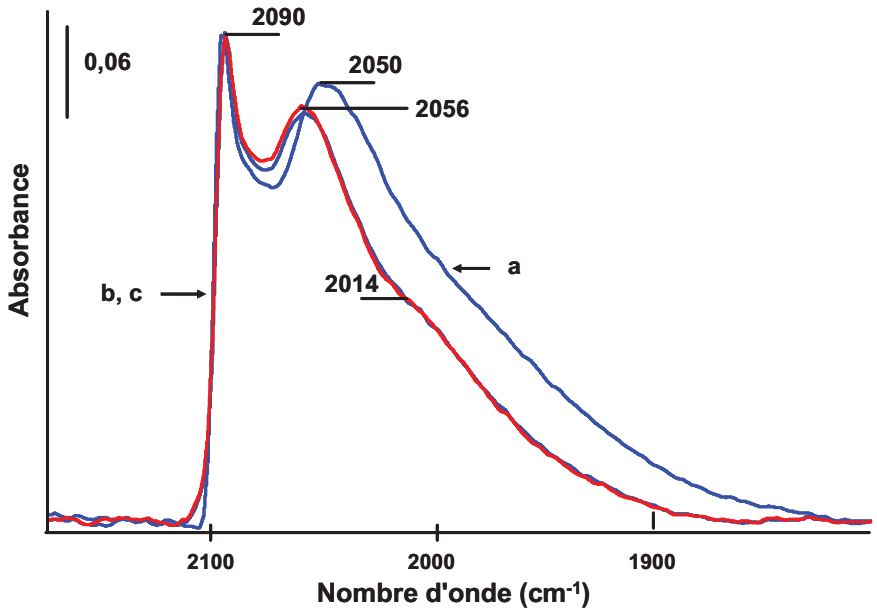


Figure V – 11 : Evolution des spectres IR des espèces adsorbées à 300 K sous P_{CO} = 1 kPa sur le catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 pour t_D = 80 s et t_{He} = 0 min en fonction du nombre de cycles d'O/R effectués : (a) adsorption sur le catalyseur fraîchement réduit, (b) après 1 cycle d'O/R, (c) après 3 cycles d'O/R.

L'impact du nombre de cycles d'O/R sur la vitesse de production de CO_2 observé par SM peut donc être relié à une modification de la surface conduisant à la formation de gem-dicarbonyles.

Impact de la pression partielle en O_2 :

Les évolutions des spectres IR des espèces CO adsorbées ont été comparées pour deux mélanges x %O_2/He avec x = 0,5 et 1. Les *Figures V- 10* et *12* montrent que la diminution d'intensité de la bande IR associée à l'espèce CO-$L2_{Ir°}$ est plus lente sous un mélange 0,5 %O_2/He (exemple : pour un même rapport I(t)/I(0) = 0,4 de la bande IR associée à l'espèce CO-$L2_{Ir°}$, le temps d'oxydation est de t_O = 135 s pour 1%O_2/He et t_O = 350 s pour 0,5%O_2/He) en accord avec les observations obtenues avec le SM.

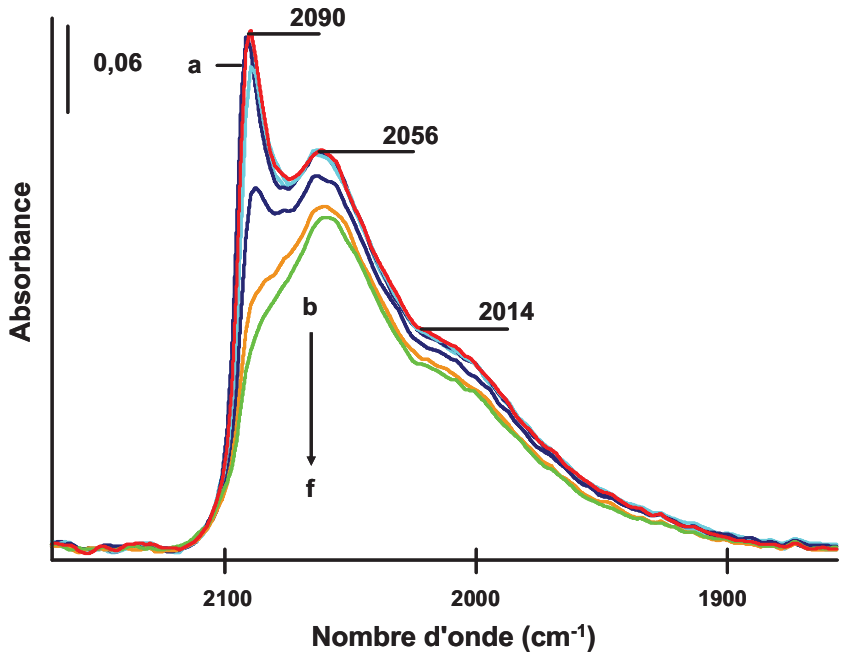


Figure V-12 : Evolution des spectres IR des espèces CO adsorbées à 300 K lors de l'introduction de 0,5%O_2/He sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 pour t_D = 80 s et t_{He} = 0 min après t (a-f) = 0, 122, 303, 347, 565, 1560 s.

Impact de la durée de désorption sous hélium (t_D) :

L'impact de la durée de la désorption sous hélium avant l'introduction d'O_2 a été étudié sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3. Pour cela, trois cycles successifs d'OI-CO_{ads}/RI-CO_{ads} ont été réalisés pour t_D = 40, 80, 180s. L'évolution des bandes IR des espèces adsorbées lors de la permutation He → 1%O_2/He permet d'obtenir les courbes des taux du recouvrement en fonction du temps et de la durée de désorption sous hélium (t_D). Celles-ci sont présentées dans la *Figure V-13*. L'*Insert* de cette même figure montre les courbes de la dérivée du taux de recouvrement en fonction du temps, ce qui correspond à la vitesse d'oxydation des espèces adsorbées et donc à la production de CO_2 observée par SM.

La *Figure V-13* confirme clairement les conclusions de l'étude par SM : plus la durée t_D est grande, plus la période d'induction est courte. Cependant, l'étude IR permet d'associer les observations faites en SM à l'évolution du taux de recouvrement de l'espèce CO-$L2_{Ir^\circ}$.

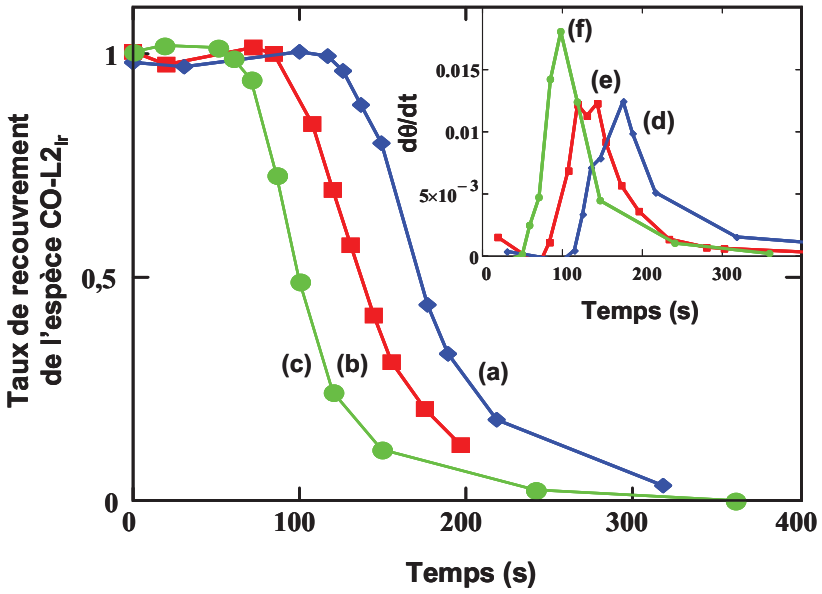


Figure V-13 : Evolution du taux de recouvrement de l'espèce $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ sur le catalyseur stabilisé $5\%Ir/Al_2O_3$ à 300 K pour t_{He} = 0 min lors de l'introduction de $1\%O_2/He$ pour t_D = 40 s (a), 80 s (b) et 180 s (c). *Insert :* Evolution de la dérivée du taux de recouvrement des espèces $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ en fonction du temps pour t_D = 40s (d), 80s (e) et 180s (f).

Impact de la température d'oxydation (T_O) :

L'impact de la température d'oxydation (T_O) a ensuite été étudié. La *Figure V-14* montre l'évolution des bandes IR lors de l'introduction de $1\%O_2/He$ à 338 K. Il apparaît que la bande associée à l'espèce $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ diminue beaucoup plus rapidement par comparaison avec l'évolution des bandes IR de la *Figure V-10*.

Pour des températures supérieures à 300 K, plus la température d'oxydation est élevée, plus le taux de recouvrement des espèces $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ diminue rapidement et plus la période d'induction est courte.

Le tracé des courbes de la dérivée du taux de recouvrement de l'espèce $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ en fonction du temps pour différentes températures d'oxydation (T_O = 300, 320 et 338 K) permet d'accéder aux valeurs de t_m pour ces trois températures. L'*Insert* de la *Figure V-14* montre que la courbe $\ln(t_m) = f(1/T_O)$ est une droite de pente positive. Le coefficient de cette pente amène, par l'expression (V-7), à la détermination de ($E_{OCOwads} - E_{O2}/2$). La valeur obtenue est de 49 kJ/mol. Celle-ci est en parfait accord avec la valeur obtenue grâce à l'étude par SM.

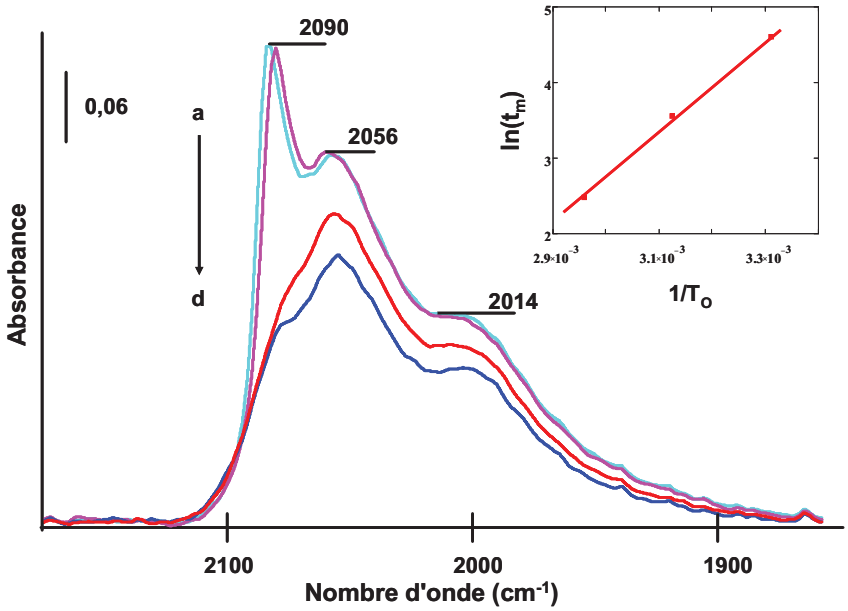


Figure V – 14: Evolution des spectres IR des espèces CO adsorbées à 338 K lors de l'introduction de 1%O_2/He sur un catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 pour t_D = 80 s et t_{He} = 0 min après t (a-d) = 0, 19, 39 et 355 s. *Insert :* tracé de $\ln(t_m) = f(1/T_O)$ pour T_O = 300, 320 et 338 K.

Conclusion :

L'approche par la micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3 a montré que le modèle cinétique développé sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 pour interpréter la vitesse d'oxydation à basse température des espèces CO adsorbées était applicable. En particulier ce modèle met en évidence (i) que les différentes espèces CO adsorbées n'ont pas des rôles identiques et (ii) qu'une espèce oxygène faiblement adsorbée formée en présence des espèces CO adsorbées est impliquée dans l'oxydation. Les espèces oxygènes fortement adsorbées formées lors de l'oxydation des espèces CO_{ads} ne participent pas à l'oxydation.

Le modèle cinétique développé et le formalisme mathématique qui en découle explique parfaitement la présence d'une période d'induction lors de l'oxydation isotherme des espèces adsorbées, conduisant à l'observation d'un pic de CO_2 caractérisé par ces coordonnées (RCO_{2m}, t_m). La comparaison des résultats obtenus par SM et par analyse infrarouge a conduit à l'attribution de la production de CO_2 au cours de l'induction à l'oxydation de l'espèce CO-$L2_{Ir°}$. L'impact des différents paramètres expérimentaux sur l'induction tels que le nombre de cycles d'O/R, pression en O_2, durée t_D de la désorption avant l'oxydation et température d'oxydation, est quasiment similaire sur les trois types de particules supportées Pt, Pd et Ir confirmant que le même modèle cinétique s'applique. Les observations recensées sont :

- la diminution de t_m avec la durée de la désorption est due à l'augmentation des sites métalliques disponibles ($CO_{wads}(0)$ petit) pour la formation de l'espèce O_{wads} par désorption de l'espèce CO la plus faiblement adsorbée,

- la diminution de t_m avec l'augmentation de la pression partielle en O_2 observée lors de l'étude (inversement proportionnel à $PO_2^{1/2}$) confirme l'implication d'une espèce oxygène dissociée faiblement adsorbée,
- la diminution de la période d'induction, avec la température permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation des espèces CO adsorbées en accord avec les expressions théoriques de t_m et RCO_{2m} (V-5) et (V-6).

La différence principale entre les métaux est liée à l'impact du nombre de cycles d'oxydation / réduction sur t_m : t_m augmente au cours des premiers cycles sur Pt/Al_2O_3 et Ir/Al_2O_3 alors qu'il diminue sur Pd/Al_2O_3.

II-C. Test de Light-off en excès d'oxygène :

1. Etude de la vitesse d'oxydation par spectrométrie de masse

Le modèle cinétique établit pour l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées a été utilisé pour interpréter les vitesses de production de CO_2 lors de tests de light-off en excès d'oxygène sur un catalyseur fraîchement réduit puis stabilisé 5% Ir/Al_2O_3.

Après la réduction du catalyseur à 713 K, le catalyseur est refroidi sous H_2 puis trois cycles d'oxydation / réduction sont réalisés à 300 K afin (i) de stabiliser la surface, (ii) de saturer le support en carbonates. Après une étape de $RI\text{-}CO_{ads}$, suivie d'une désorption sous hélium, le mélange réactionnel de composition : 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He est introduit dans le réacteur. Lorsque les fractions molaires sont stabilisées, la température est augmentée linéairement à une vitesse β = 40 K/min. L'évolution des fractions molaires en sortie de réacteur est suivie par SM. Ces données fournissent :

- Le taux de conversion de CO (en %) :

$$Conversion(\%) = \frac{(XCO)_{ini} - (XCO)_{final}}{(XCO)_{ini}} \cdot 100 \qquad \text{(V-7)}$$

- L'activité catalytique en TOF (s^{-1}) dans un domaine de conversion inférieure à 20 % :

$$TOF = XCO_2(T) \cdot \frac{D_v}{V_m \cdot M \cdot N_s} \qquad \text{(V-8)}$$

avec $XCO_2(T)$: fraction molaire en CO_2 détectée en sortie de réacteur en fonction de la température T

D_v : débit volumique (m^3/s)

M : masse du catalyseur dans le réacteur (g)

V_m : volume molaire normal (mol/m^3)

N_s : nombre de sites superficiels d'iridium adsorbant CO (mol/g de catalyseur).

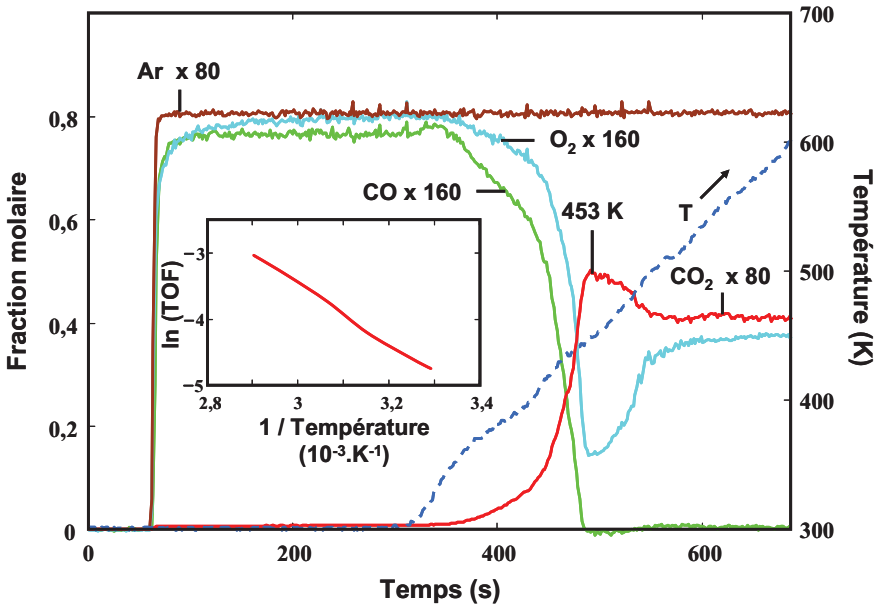


Figure V-15 : Evolution des fractions molaires des gaz en sortie de réacteur durant un test de light-off après la permutation He → 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 dont la surface a été préalablement saturée en CO pour t_{He} = 0 min. *Insert :* ln(TOF) = $f(1/T)$

La *Figure V-15* donne l'évolution des fractions molaires lors de l'introduction du mélange réactionnel à 300 K sur 5%Ir/Al_2O_3 suivi de l'augmentation de la température. L'introduction du mélange réactionnel à 300 K est associée à une faible production de CO_2, accompagnée d'une consommation de CO et O_2 (environ 5 % de conversion / 3% de conversion pour t_{He} = 5min). Cette production s'explique par la présence de sites disponibles et capables d'adsorber faiblement l'oxygène. En effet, le taux de recouvrement de l'espèce CO faiblement adsorbée CO-$L1_{Ir°}$ est de θ = 0,98 pour une pression partielle de CO de 0,5 kPa à 300 K. L'oxydation de CO se fait donc suivant le mécanisme étudié lors de l'OI-CO_{ads} avec une faible quantité de sites capables d'adsorber O_2 pour former les espèces O_{wads}. L'élévation de la température entraîne l'augmentation progressive de la production de CO_2, associée à une consommation de CO et d'O_2. Entre 330 et 350 K, le signal de CO présente un petit pic correspondant à la désorption d'une fraction de l'espèce CO-$L1_{Ir°}$ qui désorbe sans réagir.

Les bilans massiques en C et O avant le pic de production de CO_2 (T < 430 K) indiquent que, dans ces conditions, les consommations de CO et d'O_2 sont en accord avec la stœchiométrie de la réaction $CO + ½ O_2 \rightarrow CO_2$.

Pour une conversion supérieure à 60%, aux environs de 430 K (450 K pour t_{He} = 5 min), la production de CO_2 augmente brusquement tandis que les fractions molaires de CO et O_2 diminuent fortement. Les quantités d'O_2 consommées et CO_2 formées ne correspondent plus à la stœchiométrie de la réaction globale : $CO + ½ O_2 \rightarrow CO_2$. Ceci a déjà été observé sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3[1-4, 6] et Pd/Al_2O_3[8] en présence d'un excès d'O_2. Ceci provient de l'oxydation des espèces CO_{sads} associée à l'adsorption des espèces O_{sads} entrainant une

modification du recouvrement de la surface des particules d'iridium. En effet, l'augmentation de la vitesse d'oxydation de la réaction de surface fait que la vitesse apparente d'adsorption de CO n'est plus suffisante pour maintenir un recouvrement de la surface en espèce CO_{ads}.

Pour de faibles conversions (<15%), l'activité catalytique (mesurée en TOF en s^{-1}) permet de mesurer l'énergie d'activation apparente de la réaction en traçant ln(TOF) = $f(1/T)$. Ceci donne une droite (voir *Insert*) de pente positive amenant à une énergie d'activation apparente de 48 kJ/mol. Cette valeur est en accord avec celles obtenues lors de l'étude de l'OI-CO_{ads} à différentes températures (T_O) et reste inchangée quelque soit le prétraitement effectué.

Ceci permet de confirmer que l'étape contrôlant la réaction CO/O_2 à basse température est l'oxydation des espèces CO fortement adsorbées par des espèces oxygènes faiblement adsorbées.

La plus forte activité catalytique du catalyseur refroidi sous H_2 peut être corrélée aux périodes d'induction plus courtes observées lors de l'OI-CO_{ads}. Ce bon accord souligne le fait que les processus élémentaires se déroulant à basse température sont similaires pour l'OI-CO_{ads} et pour les tests de light-off en excès d'oxygène. Cette différence peut s'expliquer par une modification de la surface entraînant une quantité différente de sites disponibles formant l'espèce O_{wads}. En effet, une augmentation de la quantité $CO_{wads}(0)$ entraînerait la diminution de la période d'induction t_m suivant la relation (V-6).

2. Evolution des espèces superficielles en cours de light off par analyse IR

Après un prétraitement réducteur à 713 K suivi d'un refroidissement sous H_2, la pastille de catalyseur subit une série de cycles OI-CO_{ads}/RI-O_{ads} puis elle est placée sous flux réactionnel 0,5%CO/0,5%O_2/He à 300 K. Les cycles d'O/R conduisent à l'apparition d'espèces carbonates adsorbées sur le support alumine[15] (bandes IR à 1652, 1440 et 1228 cm^{-1}). Après stabilisation des bandes IR, la température est augmentée progressivement jusqu'à la disparition des espèces CO adsorbées (*Figure V-16*).

A 300 K, les bandes IR sous mélange réactionnel sont identiques à celles détectées lors des OI-CO_{ads}. L'augmentation progressive de la température entraîne l'augmentation de certaines bandes IR à 2074/2000 cm^{-1} et 2050 cm^{-1}, associées respectivement à CO-G_{Ir} et CO-$L3_{Ir^\circ}$. L'augmentation d'intensité de la bande IR associée aux espèces CO-$L3_{Ir^\circ}$ est en accord avec les observations faites dans l'étude des étapes d'adsorption / désorption dans le **chapitre IV** (**partie III**). De même, l'augmentation de la bande IR attribuée aux espèces CO-G_{Ir} confirme les observations réalisées lors de l'étude de l'impact du nombre de cycles d'OI-CO_{ads}/RI-O_{ads}. A partir d'une température de réaction de 493 K (*Figure V-16*), les bandes IR des espèces CO-$L2_{Ir^\circ}$ (2084 cm^{-1}) et CO-$L3_{Ir^\circ}$ (2050 cm^{-1}) diminuent fortement dans un faible domaine de température correspondant aux pics de production de CO_2 et de consommation de O_2 détectés à 453 K en SM. Cette oxydation permet de détecter très distinctement les espèces gem-dicarbonyles CO-G_{Ir} qui présentent une plus faible réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

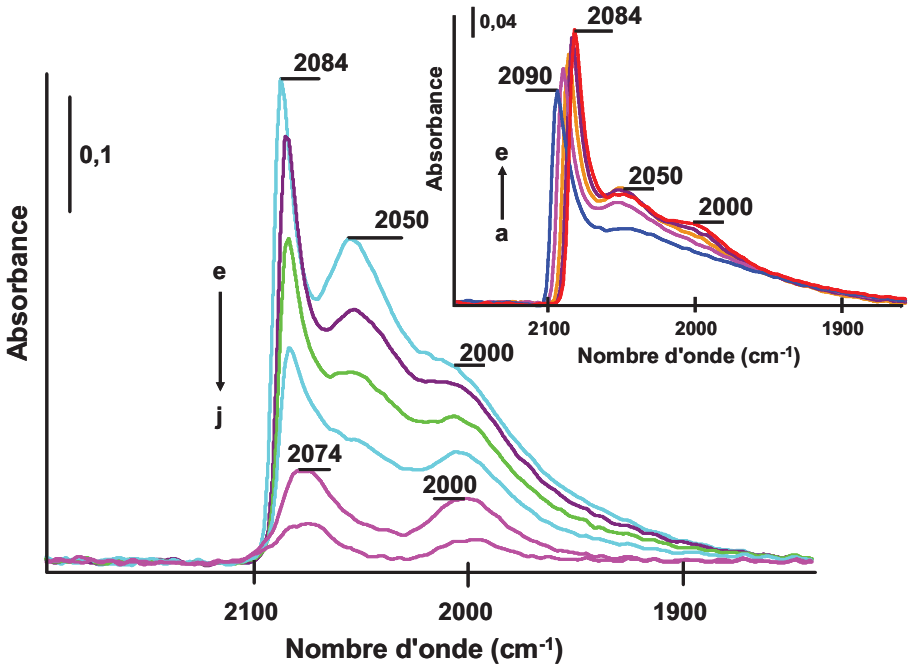


Figure V-16 : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées lors d'un test de light-off sous un mélange réactionnel 0,5%CO/0,5%O_2/He sur le catalyseur stabilisé 5%Ir/Al_2O_3 pour t_{He} = 0 min et T_a (e-j) = 493, 494, 495, 496, 497, 553 K. *Insert* : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées lors d'un test de light-off pour T_a (a-e) = 298, 373, 433, 473, 493 K.

II-D. Conclusion sur la réaction CO/O_2 sur 5%Ir/Al_2O_3

Cette approche par la micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 sur un catalyseur 5%Ir/Al_2O_3 suivant la démarche développée avec le catalyseur Pt/Al_2O_3[10], via des expériences d'oxydation réalisées en isotherme à basse température, a permis de mettre en évidence de grandes similitudes entre ces deux types de particules métalliques.

Le modèle cinétique développé sur Pt/Al_2O_3 impliquant, (i) une espèce CO faiblement adsorbée, libérant des sites pour une adsorption de l'oxygène sous la forme d'espèces faiblement adsorbées (O_{wads}), (ii) une espèce CO fortement adsorbée et (iii) l'oxydation des espèces CO faiblement et fortement adsorbées, est également valable pour le catalyseur Ir/Al_2O_3. Une différence majeure entre les deux métaux est le type d'espèces adsorbées formées et mises en jeu pour les cycles d'O/R. Dans le cas du Pt/Al_2O_3, les espèces faiblement et fortement adsorbées sont les espèces CO pontées et les espèces linéaires respectivement. Pour le catalyseur Ir/Al_2O_3, les espèces intervenant dans le mécanisme sont uniquement des espèces linéaires. Les chaleurs d'adsorption des espèces sont sensiblement identiques pour les deux types de catalyseur. Dans le cas du Pd/Al_2O_3, les espèces CO linéaires et pontées sont respectivement les espèces faiblement et fortement adsorbées.

Finalement, la présente étude a confirmé la proposition du modèle généralisé $\mathbf{M1_{MN}}$ pour la réaction d'oxydation du CO à basse température qui souligne l'importance de la

stabilité des espèces CO adsorbées pour interpréter leurs rôles dans la réaction, plus que leur nature (linéaire, pontée et trois fois coordinées). Les espèces faiblement adsorbées : pontées pour Pt, linéaires pour Pd et Ir libèrent des sites (par désorption et/ou oxydation) pour l'activation de l'oxygène sous forme d'espèces faiblement adsorbées qui permettent l'oxydation du CO via les espèces CO fortement adsorbées (linéaires sur Pt et Ir et pontées sur Pd). A basse température, les espèces oxygènes fortement adsorbées formées par le départ des espèces CO fortement adsorbées ne participent pas à la réaction. Ces espèces O_{sads} sont considérées réactives dans un mécanisme **M2** intervenant à haute température. Celles-ci dominent alors le recouvrement de la surface successivement au changement d'état de la surface de M-CO en M-O lors du dépassement de la température d'ignition. Ce modèle n'a pas été étudié dans la présente étude.

Dans le cas du catalyseur Ir/Al_2O_3, il est à noter que les espèces CO gem-dicarbonyles ($CO\text{-}G_{Ir}$) formées au cours de l'oxydation ont un rôle de « spectateur » puisqu'elles ne sont pas réactives vis-à-vis de l'oxygène pour les températures d'oxydation utilisées. Ces espèces gem-dicarbonyles semblent être formées via l'espèce linéaire $CO\text{-}L3_{Ir^\circ}$ qui présente une plus faible réactivité avec l'oxygène vis à vis de l'espèce $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$. L'espèce $CO\text{-}L3_{Ir^\circ}$ peut être ainsi soit transformée en gem-dicarbonyles soit oxydée en CO_2 avec une vitesse nettement plus faible que l'espèce $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$. La formation des espèces gem-dicarbonyles est donc une observation caractéristique de l'iridium.

Les tests de light-off effectués en excès d'oxygène ont permis de montrer que l'activité catalytique observée sur le catalyseur $5\%Ir/Al_2O_3$ peut être directement associée aux périodes d'induction obtenues lors de l'OI-CO_{ads}. Ainsi, une forte activité catalytique entraînera des périodes d'induction courtes et une faible activité, des périodes d'induction longues. L'ensemble de ces données a permis de généraliser le modèle cinétique proposé pour la réaction d'oxydation du CO par O_2 sur des catalyseurs supportés à base de particules monométalliques de métaux nobles et plus particulièrement : Pt, Pd, Rh et Ir.

III. Réaction CO/O_2 sur le bimétallique $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$

Dans la continuité de la démarche micro-cinétique expérimentale adoptée pour la réaction CO/O_2 sur Ir/Al_2O_3, le modèle cinétique développé pour interpréter la réaction d'oxydation de CO a été comparé aux données expérimentales sur un catalyseur bimétallique $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$. Ces résultats sont confrontés à ceux obtenus sur les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3. Par cette étude il a été recherché comment les propriétés de chaque métal noble sont conservées ou modifiées par la formation de particules bimétalliques et comment celles-ci peuvent modifier les paramètres cinétiques des étapes élémentaires du mécanisme proposé pour la réaction CO/O_2.

III-A. Etude des étapes d'adsorption / désorption de CO sur le catalyseur bimétallique

1. Etude par spectrométrie de masse des quantités adsorbées

L'adsorption de CO sur le catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 fraîchement réduit est effectuée à 300 K. La *Figure V-17* montre l'évolution des fractions molaires lors de la permutation He → 1%CO/1%Ar/He.

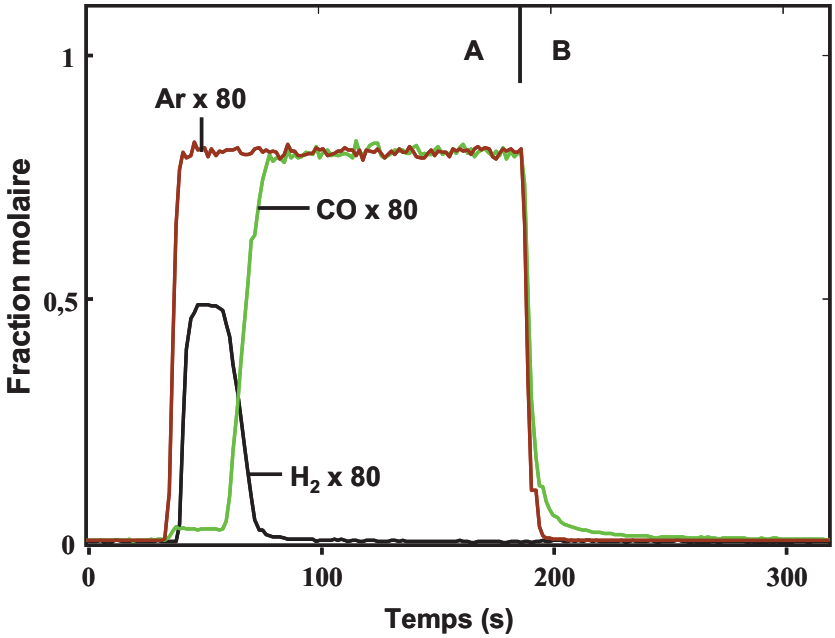


Figure V-17 : Evolution des fractions molaires lors de l'adsorption (A) de 1%CO/1%Ar/He et de la désorption (B) sur le catalyseur fraîchement réduit 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 à 300 K.

La quantité de CO adsorbée est déterminée en calculant l'aire correspondant à la différence du signal du traceur (Ar) et du CO. Les quantités de CO adsorbées et de H_2 désorbées sont de 50 µmoles /g et 23 µmoles de H_2 /g respectivement soit un rapport (QCO/QH) proche de 1. Ceci indique que l'adsorption se réalise majoritairement sous forme linéaire suggérant que les propriétés d'adsorption du platine dominent celles du catalyseur bimétallique. Compte tenu de ce rapport, la dispersion des métaux nobles est D = 0,34. La quantité de CO désorbée lors de la permutation 1%CO/1%Ar/He → He est d'environ 5 µmoles/g, attribuée à des espèces faiblement adsorbées soit pontées sur Pt° soit linéaires sur Pd°. Le suivi de la dispersion des métaux au cours des expériences est effectué en mesurant la quantité de CO adsorbée après chaque prétraitement réducteur à hautes températures. Sur un catalyseur stabilisé, par 4/5 cycles de prétraitement, la quantité de CO adsorbée est de 42 µmoles /g, soit une dispersion D = 0,28.

2. Etude des étapes d'adsorption/désorption par analyse infrarouge

La détermination des chaleurs d'adsorption sur le catalyseur bimétallique a été présentée dans la partie **IV** du **chapitre IV**. L'adsorption de CO sur un catalyseur fraîchement réduit mène à l'observation d'une bande infrarouge à 2080 cm^{-1}, associée à une large bande IR s'étalant de 1700 à 2000 cm^{-1}. Après un cycle composé d'une montée en température et d'un refroidissement sous P_{CO} = 1 kPa, l'adsorption de CO est caractérisée en IR par la présence de bandes IR à 2075 cm^{-1} associée à un épaulement à 2087 cm^{-1} et 1969 cm^{-1} et une large bande IR dans le domaine 1970 à 1700 cm^{-1}. Ces bandes ont été associées aux espèces $CO\text{-}L_{Pd°(Pt)}$ (2087 cm^{-1}), $CO\text{-}L_{Pt°(Pd)}$ (2075 cm^{-1}) et $CO\text{-}B_{Pd°(Pt)}$ (1969 cm^{-1}).

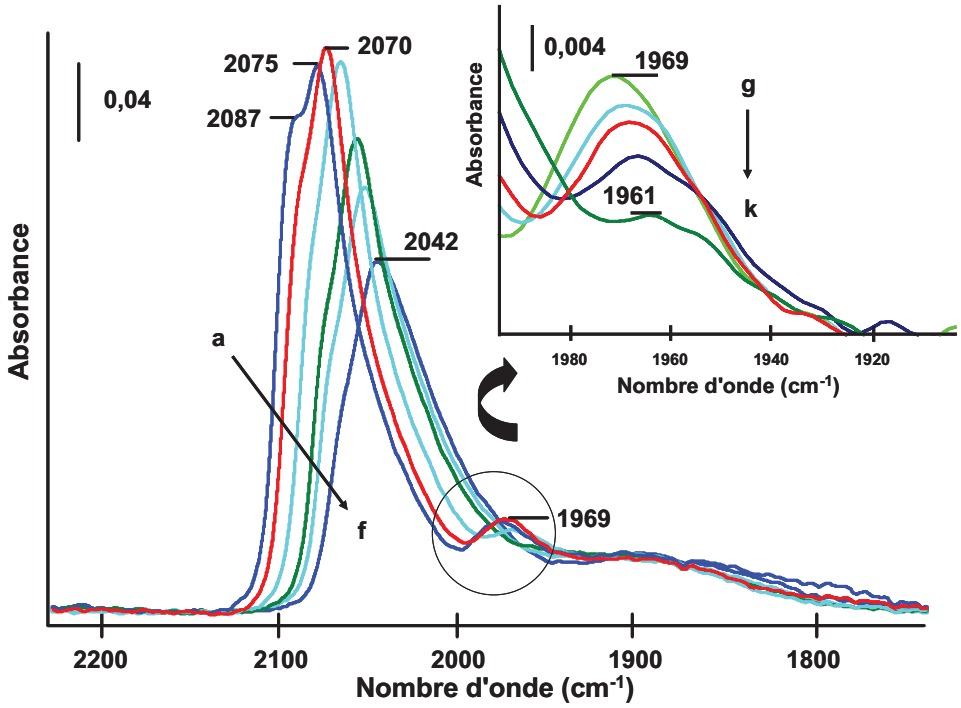


Figure V-18: Evolution des spectres IR des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a (a-f) : T_a = 300, 373, 473, 573, 633, 713 K. *Insert :* Evolution des spectres IR des espèces $CO\text{-}B_{Pd°(Pt)}$ adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 sous P_{CO} = 1 kPa en fonction de la température d'adsorption T_a (a-f) : T_a = 363, 413, 433, 463, 513 K.

L'évolution des bandes IR en fonction de la température d'adsorption (T_a) (*Figure V-18*) a été exploitée pour obtenir les courbes expérimentales des taux de recouvrement individuels des espèces CO adsorbées en fonction de T_a. L'application de la méthode AEIR fournit les chaleurs d'adsorption individuelles de chaque espèce :

- **E_0 = 73 kJ/mol** et **E_1 = 52 kJ/mol** pour l'espèce $CO\text{-}L_{Pd°(Pt)}$
- **E_0 = 165 kJ/mol** et **E_1 = 71 kJ/mol** pour l'espèce $CO\text{-}B_{Pd°(Pt)}$
- **E_0 = 196 kJ/mol** et **E_1 = 86 kJ/mol** pour l'espèce $CO\text{-}L_{Pt°(Pd)}$.

Cette étude complétée par l'analyse quantitative par SM permet de mettre en évidence que le recouvrement de la surface est principalement dominé par les espèces CO linéairement adsorbées sur Pt° et par les espèces pontées sur les sites Pd°.

Il apparaît que les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sont significativement plus faibles que celles sur les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3. Ces modifications pourraient avoir un impact sur les étapes élémentaires du mécanisme proposé. Cependant, la diminution des valeurs des chaleurs d'adsorption n'est pas suffisante pour supprimer la présence d'une période d'induction au cours de l'OI-CO_{ads}.

III-B. Etude de l'étape d'oxydation des espèces CO_{ads} par O_2

La procédure de micro-cinétique expérimentale utilisée est identique à celle employée lors de l'étude du catalyseur Ir/Al_2O_3. Elle consiste à évaluer les impacts des différents paramètres expérimentaux sur la vitesse d'oxydation des espèces CO adsorbées.

1. Par spectrométrie de masse

- *Impact du prétraitement à 713 K :*

Les travaux d'E. Rozé[8], sur l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées appliquée au catalyseur Pd/Al_2O_3, ont montré que la période d'induction était fonction du prétraitement du solide à haute température en considérant après la réduction sous H_2 à 713 K un refroidissement à 300 K (i) soit sous H_2 (ii) soit sous He après une désorption de 5 min à 713 K. Dans le premier cas, la période d'induction observée est très courte.

L'étude de l'impact du prétraitement sous hélium à 713 K a également été réalisée sur le catalyseur bimétallique $1\%Pt\text{-}1\%Pd/Al_2O_3$.

La *Figure V-19* montre l'évolution des fractions molaires lors de l'introduction de $1\%O_2/1\%Ar/He$ pour les deux prétraitements réalisés. Il apparaît clairement que le prétraitement modifie significativement l'OI-CO_{ads} d'une manière identique au catalyseur monométallique de palladium. Il peut être noté que dans les deux cas, les pics de production de CO_2 sont associés à une consommation d'O_2.

Pour t_{He} = 0 min, le pic de production de CO_2 est détecté avec une période d'induction très courte (t_m = 32 s), sous la forme d'un pic majoritaire associé à un faible épaulement à t_m = 14 s. La quantification des espèces mises en jeu lors du premier cycle OI-CO_{ads} montre que la totalité des espèces CO adsorbées sont oxydées (QO_2 = 41 µmoles/g). Similairement à l'étude du catalyseur $5\%Ir/Al_2O_3$, la quantité de CO_2 produite est sous-estimée en raison de la formation de carbonates sur le support.

Pour t_{He} = 5 min, le pic de CO_2 possède une période d'induction (t_m = 276 s) et une vitesse $RCO_2(t_m)$ beaucoup plus faible que sans prétraitement sous hélium, un épaulement est également observé vers t_m = 381 s. Ceci indique probablement l'oxydation de deux espèces CO adsorbées. Lors de la première oxydation, la totalité des espèces CO adsorbées sont oxydées (QO_2 = 43 µmoles/g).

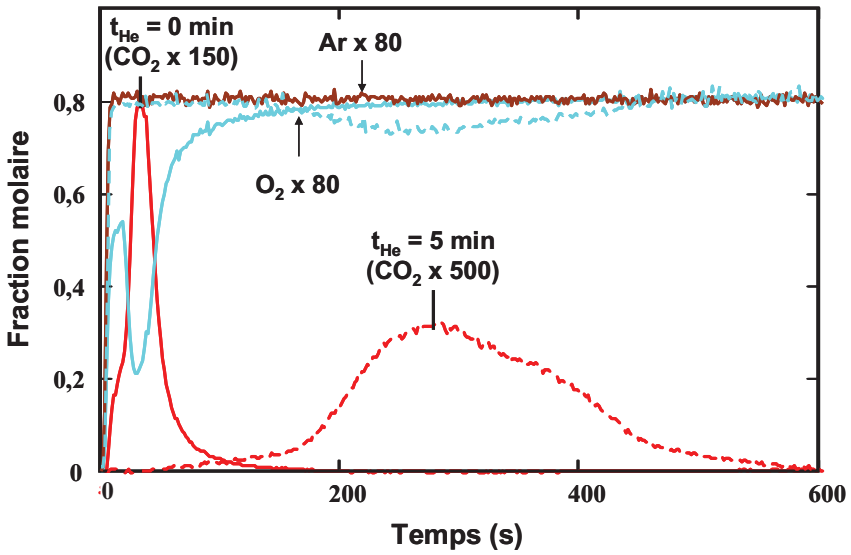


Figure V-19 : Evolution des fractions molaires lors de l'oxydation à 300 K avec 1%O_2/1%Ar/He des espèces CO adsorbées sur le catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour t_D = 80 s suivant la durée de prétraitement sous hélium à 713 K (t_{He} = 0 min et 5 min).

Impact du nombre de cycles O/R :

L'impact du nombre de cycles d'O/R sur les valeurs du couple (t_m, $RCO_2(t_m)$) est étudié pour les deux prétraitements (t_{He} = 0 et 5 min).

Pour t_{He} = 0 min, la période d'induction étant très courte, il n'a pas été observé de différences notables au cours des cycles d'O/R (résultats non montrés). La seule différence à noter, est l'épaulement précédant le pic majoritaire de production de CO_2, qui devient de moins en moins important. La première réduction de la surface montre que la totalité des espèces CO adsorbées sont reformées (QCO = 82 µmoles/g). En revanche, lors du cycle d'O/R suivant, une partie du CO ne se ré-adsorbe pas (QCO = 69 µmoles/g, QO_2 = 35 µmoles/g, QCO_2 = 34 µmoles/g) indiquant qu'une fraction des espèces CO n'est pas oxydée et donc ne se ré-adsorbe pas. Cependant, cette diminution des quantités adsorbées ne modifie pas les périodes d'induction, démontrant que la proportion de sites adsorbant les espèces O_{wads} reste inchangée.

Pour t_{He} = 5 min, l'évolution des fractions molaires des gaz en sortie de réacteur est donnée par la *Figure V-20*. Deux processus semblent contribuer aux modifications :

- lors du deuxième cycle, la période d'induction est plus longue (t_m (1er cycle) = 276 s < t_m (2ème cycle) = 334 s) avec une vitesse légèrement plus faible que lors du premier cycle. Ce résultat est en accord avec ceux de l'étude réalisée sur Pt/Al_2O_3[10].
- pour un nombre de cycles supérieur, le pic de production de CO_2 est détecté pour des t_m de plus en plus faibles et des vitesses de plus en plus élevées, similairement aux observations sur le catalyseur Pd/Al_2O_3. Après 5/6 cycles, la diminution de la période d'induction est moins importante. Le catalyseur est alors considéré comme stabilisé.

La répétabilité de ces observations a été vérifiée en réalisant trois fois l'expérience amenant à des conclusions identiques.

L'analyse par SM permet de quantifier les productions de CO_2 et les consommations de CO et O_2 lors des cycles d'O/R des espèces adsorbées. A partir du deuxième cycle d'O/R, la quantité d'espèces CO adsorbées mises en jeu diminue (QCO = 60 µmoles/g, QO_2 = 31 µmoles/g, QCO_2 = 30 µmoles/g). Il peut être observé que ces quantités sont légèrement plus faibles par rapport à celles obtenues pour t_{He} = 0 min. Au cours des cycles suivants, ces quantités restent identiques. La diminution des périodes d'induction au cours de ces mêmes cycles, pourrait s'expliquer par une restructuration de la surface menant à augmenter légèrement la proportion de sites adsorbant O_{wads}.

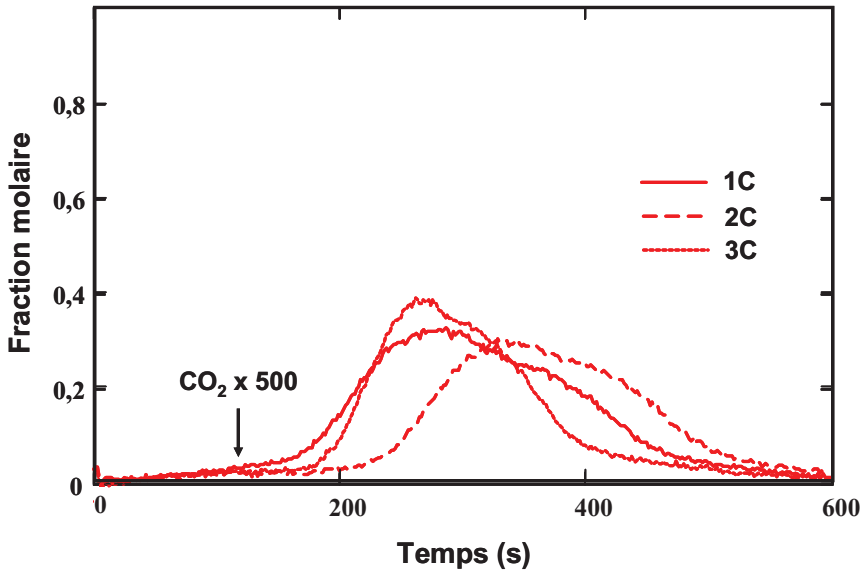


Figure V-20 : Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation avec $1\%O_2/1\%Ar/He$ des espèces CO adsorbées sur le catalyseur $1\%Pt\text{-}1\%Pd/Al_2O_3$ pour t_{He} = 5 min et t_D = 80 s en fonction du nombre de cycles effectués (1, 2 ou 3 cycles).

Dans la suite de l'étude, les résultats présentés concernent uniquement les catalyseurs traités 5 minutes sous hélium (t_{He} = 5 min) après la réduction à 713 K. Ceci permet d'obtenir une période d'induction plus longue rendant compte plus aisément de l'impact des différents paramètres expérimentaux comme la pression d'oxygène et la température d'oxydation (T_O).

Impact de la pression en O_2 sur la période d'induction :

L'impact de la pression partielle en O_2 a été étudié en utilisant deux mélanges : 1%O_2/1%Ar/He et 2%O_2/2%Ar/He. L'évolution de la fraction molaire en CO_2 lors de ces expériences sont présentés dans la *Figure V-21*, comme dans le cas des autres métaux, l'augmentation de PO_2 conduit à la diminution de t_m, suivant un rapport $t_m(P_{CO} = 1$ kPa) / $t_m(P_{CO} = 2$ kPa) = 158 / 99 = 1,6. Celui-ci est en accord avec le rapport théorique $\sqrt{2}$ donné par la relation (V – 6). Le rapport des vitesses RCO_{2m} ($P_{CO} = 2$ kPa)/ RCO_{2m} ($P_{CO} = 1$ kPa) = 0,8 / 0,5 = 1,6 est également en accord avec l'expression (V – 5).

Ces résultats confirment la validité du modèle cinétique proposé précédemment sur Pt/Al_2O_3 dans le cadre de l'oxydation des espèces CO adsorbées appliquée aux particules bimétalliques 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3. En particulier, les résultats montrent que la vitesse d'oxydation des espèces CO adsorbées sur Pt-Pd a un ordre ½ par rapport à l'oxygène.

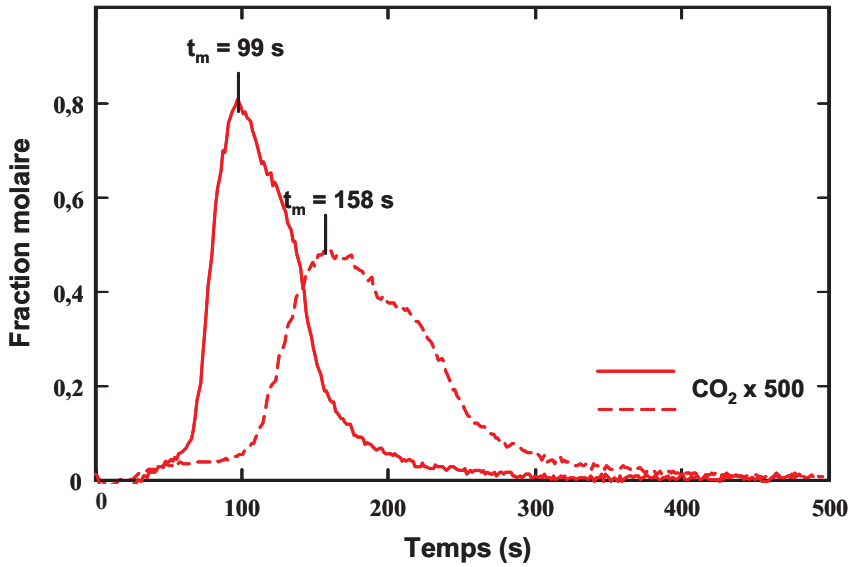


Figure V-21 : Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour t_{He} = 5 min et t_D = 80 s en fonction de la pression partielle en O_2 (1%O_2 et 2%O_2).

Impact de la durée de désorption (t_D) :

Cet impact a été étudié en comparant les périodes d'induction pour différentes durées de désorption sous hélium avant oxydation (*Figure V-22*). Il peut être observé que l'augmentation de la durée de désorption t_D = 30, 80 et 300 s conduit à la diminution des périodes d'induction 272, 194, et 160 s respectivement. Cette observation est en accord avec le modèle cinétique proposé qui considère que des sites particuliers activant l'oxygène sont créés/libérés lors de la désorption sous hélium d'espèces CO faiblement adsorbées. Il est à noter que la durée de désorption sous He affecte significativement t_m mais l'impact est plus

limité sur la vitesse de production de CO_2. Ces observations sont en accord avec celles obtenues sur les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3.

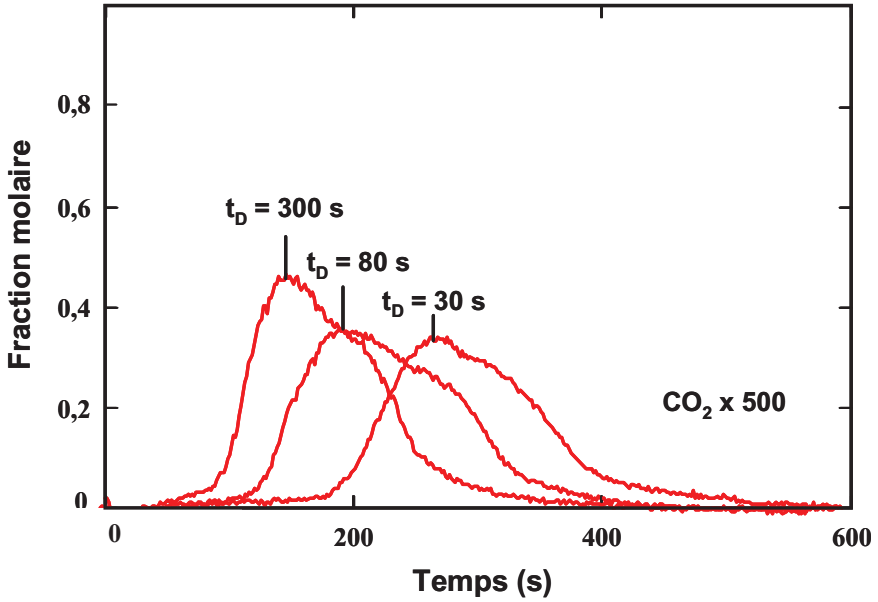


Figure V-22 : Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées avec $1\%O_2/1\%Ar/He$ sur le catalyseur stabilisé $1\%Pt\text{-}1\%Pd/Al_2O_3$ pour t_{He} = 5 min en fonction de la durée de désorption sous hélium (t_D = 30, 80 et 300 s).

Impact de la température d'oxydation (T_O) :

La *Figure V-23* montre l'impact de la température d'oxydation (T_O) sur les périodes d'induction lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées sur le catalyseur stabilisé $1\%Pt\text{-}1\%Pd/Al_2O_3$. Pour des températures d'oxydation T_O = 299 et 317 K, les périodes d'induction observées sont de 135 et 48 s respectivement. Il apparaît que l'augmentation de la température d'oxydation (T_O) entraîne (i) une diminution significative de t_m et (ii) une augmentation nette de la vitesse de production de CO_2.

L'*insert* de la *Figure V-23* donne le tracé de $\ln(t_m) = f(1/T_O)$ pour différentes températures : T_O = 299, 307 et 317 K en prenant en compte les périodes d'induction associées au pic majoritaire en CO_2. Les droites obtenues pour le pic majoritaire et pour l'épaulement ont dans les 2 cas des pentes positives similaires permettant de déterminer l'énergie d'activation apparente (≈ 44 kJ/mol) des processus de l'OI-CO_{ads}. Cette valeur est similaire à celle obtenue dans le cadre de l'étude du catalyseur Pt/Al_2O_3 (44 kJ/mol). En revanche, la valeur obtenue sur Pd/Al_2O_3 (66 kJ/mol) est plus élevée. Deux explications peuvent être avancées : (i) la surface est principalement dominée par le platine, (ii) l'énergie d'activation apparente sur les particules de palladium est fortement diminuée par la présence de platine.

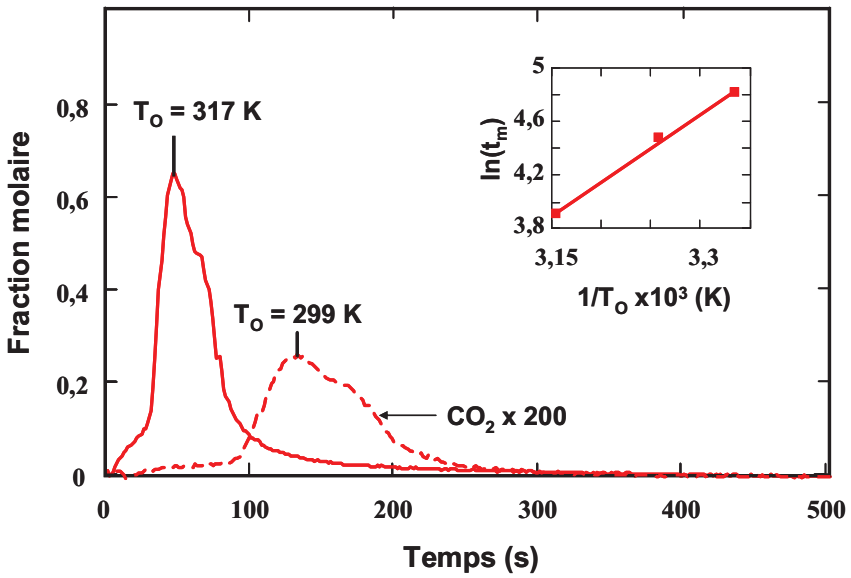


Figure V-23 : Evolution de la fraction molaire en CO_2 lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées avec 1%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour t_{He} = 5 min et t_D = 80 s en fonction de la température d'oxydation (T_O = 299 et 317 K). *Insert :* tracé de la courbe $\ln(t_m) = f(1/T_O)$.

L'étude de l'étape S1 a permis de montrer que le recouvrement de la surface est dominé par les espèces CO linéaires sur les sites Pt° et pontées sur Pd°. Il apparaît donc que la valeur de l'énergie d'activation apparente sur le platine est confirmée et que cette valeur sur le palladium est abaissée significativement par la présence de platine. Il doit être noté que si l'induction correspond majoritairement à l'oxydation de l'espèce CO linéaire sur Pt, il apparaît que les particules bimétalliques Pt-Pd modifient sa réactivité vis-à-vis d'O_2 puisque le catalyseur monométallique pour une dispersion inférieure à 0,6 ne donne plus de période d'induction. En effet, la diminution de la chaleur d'adsorption de l'espèce CO pontée conduit à une rapide désorption de cette espèce et donc a un grand nombre de sites disponibles pour l'activation d'O_2. Afin de confirmer cette conclusion, l'étude est poursuivie qualitativement en répétant le même type d'expérience en utilisant l'analyse infrarouge en mode transmission.

2. Etude des impacts des paramètres expérimentaux par analyse IR

Les mêmes expériences sont réalisées sur le catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 stabilisé, placé sous forme de pastille pour permettre l'étude IR *in-situ*. Dans ce cas, le prétraitement est effectué sans passage sous flux d'hélium à 713 K (t_{He} = 0 min) pour limiter les modifications du catalyseur au cours de la longue durée de refroidissement de 713 à 300 K due à l'inertie de la cellule IR.

Oxydation des espèces CO adsorbées :

La *Figure V-24* montre l'évolution des bandes IR des espèces CO adsorbées lors de la permutation He → 1%O_2/He sur un catalyseur stabilisé par 3 cycles d'O/R. L'*insert* indique les modifications de la bande IR des espèces CO adsorbées lors de la désorption sous hélium à 301 K (t_D = 80s) suite à la permutation 1%CO/He → He : la bande IR à 2091 cm^{-1} diminue fortement indiquant la désorption de l'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$. L'introduction du mélange composé de 1%O_2/He après t_D = 80 s conduit à : (i) la diminution de la bande IR à 2091 cm^{-1} de l'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$ due soit à la poursuite de sa désorption soit à son oxydation, (ii) la forte diminution après l'observation d'une courte période d'induction (t_m = 46 s) des bandes IR à 2072 cm^{-1} et 1966/1890 cm^{-1} indiquant l'oxydation des espèces CO-$L_{Pt°(Pd)}$ et CO-$B_{Pd°(Pt)}$. Les périodes d'induction pour les deux espèces sont proches, toutefois les bandes IR des espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ disparaissent légèrement plus rapidement que celles de l'espèce CO-$L_{Pt°(Pd)}$ (t_m plus faible). Cette observation permet de corréler ces résultats au profil du pic de production de CO_2 obtenu en SM. Le premier pic majoritaire est associé à l'oxydation de l'espèce CO-$B_{Pd°(Pt)}$ et l'épaulement à l'oxydation de l'espèce CO-$L_{Pt°(Pd)}$.

Il peut être noté que la vitesse d'oxydation des espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ et CO-$L_{Pt°(Pd)}$ après t_m est très lente, ce qui explique que lors les expériences en SM la vitesse d'oxydation devient non mesurable, une fraction des espèces CO adsorbées n'est alors pas oxydée.

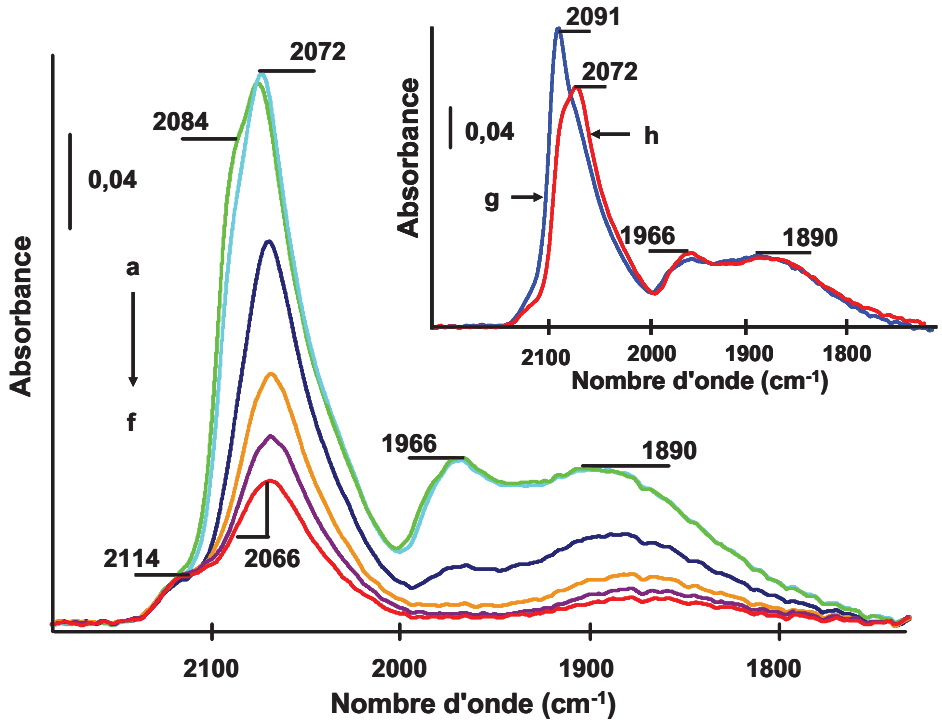


Figure V – 24 : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées à 301 K lors de l'introduction de 1%O_2/He pour t_D = 80 s et t_{He} = 0 min sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour t_O (a-f) = 0, 16, 59, 98, 155 et 310 s. *Insert :* Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées à 301 K lors de la désorption sous hélium pour t_D = 0 s (g) et 80 s (h).

La production de CO_2 est détectée par la formation d'espèces carbonates adsorbées sur le support et associées aux bandes IR à 1227, 1437 et 1649 cm^{-1}, similairement à l'étude sur Ir/Al_2O_3.

Impact du nombre de cycles d'O/R :

Après le prétraitement réducteur à 713 K, l'adsorption de CO est réalisée puis le mélange 1%O_2/He est introduit. Plusieurs cycles d'oxydation des espèces adsorbées et de réduction des espèces oxygènes adsorbées sont effectués en isotherme à température ambiante.

La succession de cycles d'O/R (*Figure V-25*) modifie la réactivité de la surface. La bande IR correspondant aux espèces CO-$L_{Pt°(Pd)}$ et CO-$L_{Pd°(Pt)}$ augmente progressivement et se décale vers des nombres supérieurs (2088 à 2091 cm^{-1}). Il semble que les espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ soient transformées en espèce linéaire CO-$L_{Pd°(Pt)}$. En effet, la comparaison des bandes IR des espèces CO adsorbées après la désorption sous hélium (disparition de l'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$) montre que l'intensité de la bande IR associée à l'espèce CO-$L_{Pt°(Pd)}$ reste inchangée. Dans le même temps, l'oxydation des espèces CO adsorbées entraîne l'apparition d'une bande à 2114 cm^{-1} qui peut être associée à la formation d'une espèce CO linéaire sur des sites oxydés. Des observations similaires ont déjà été réalisées dans le cadre de l'étude de l'OI-CO_{ads} sur les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3[19] et Pd/Al_2O_3[8], associés à (i) une adsorption linéaire sur des sites Pt^{+2} (bande IR à 2120 cm^{-1}) et (ii) une fraction de l'espèce CO-$L1_{Pd°}$ en interaction avec les espèces O_{sads} (bande IR à 2100 cm^{-1}). Lors de la RI-O_{ads} suivante, cette espèce est toujours présente. La bande IR présente est donc attribuée à une adsorption de CO sur les sites Pt^{+2}. Ceci signifie qu'une fraction des sites Pt° semble être oxydée lors de l'OI-CO_{ads}. Cette espèce ne participe pas à la production de CO_2 puisqu'elle n'est pas oxydée.

Pour un nombre de cycles d'O/R > 2, la modification de la surface se poursuit mais de manière beaucoup plus limitée (légère augmentation de la bande IR associée à l'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$). La position de la bande IR associée aux espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ est identique. La surface est alors considérée stabilisée.

Ces observations sont en accord avec la diminution des périodes d'induction obtenues en SM en fonction du nombre de cycles d'O/R effectués. L'augmentation de la quantité d'espèce CO-$L_{Pd°(Pt)}$ permet un accroissement du nombre de sites pouvant adsorber l'oxygène et former l'espèce O_{wads} (voir relation V-6).

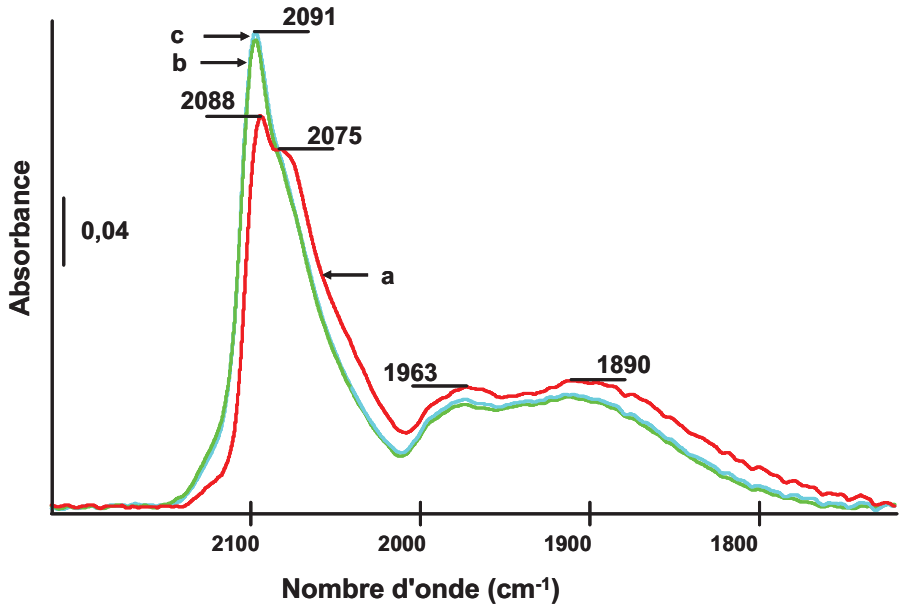


Figure V- 25 : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées suite à la RI-O_{ads} à 301 K sous 1%CO/He sur le catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour t_D = 80 s et t_{He} = 0 min en fonction du nombre de cycles d'O/R effectués : (a) adsorption sur un catalyseur fraîchement réduit, (b) après 1 cycle, (c) après 3 cycles.

Impact de la pression d'O_2 sur les périodes d'induction :

L'impact de la pression d'O_2 est étudié en comparant l'évolution des bandes IR des espèces CO adsorbées sur un catalyseur stabilisé sous un mélange soit de 1%O_2/He (voir *Figure V-24*), soit de 0,5%O_2/He (voir *Figure V-26*). Les taux de recouvrement des différentes espèces en fonction de la durée d'oxydation sont ensuite tracés (résultats non montrés), puis le calcul de la dérivée du taux de recouvrement en fonction de la durée d'oxydation permet d'évaluer t_m. Pour les mélanges 0,5%O_2/He, et 1%O_2/He, t_m est ≈ 120 s et ≈ 70 s respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en SM.

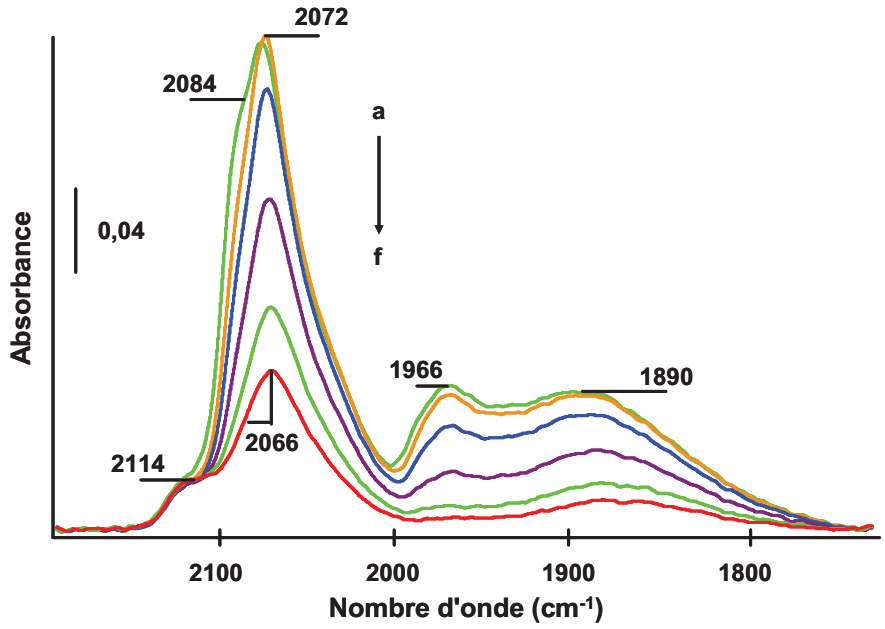


Figure V-26 : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées lors de l'introduction de 0,5%O_2/He à 301 K, sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pt/Al_2O_3 avec t_{He} = 0 min et t_D = 80 s pour t_O (a-f) = 0, 115, 157, 212, 341 et 577 s.

Impact de la durée de désorption (t_D) :

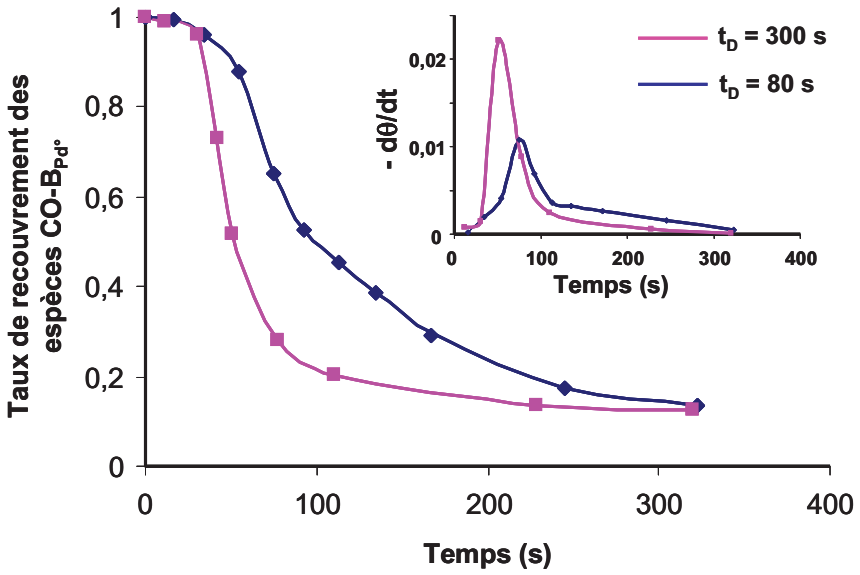


Figure V-27 : Evolution du taux de recouvrement des espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ lors de l'introduction à 300 K de 1%O_2/He pour t_{He} = 0 min et t_D = 80 et 300 s sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pt/Al_2O_3 en fonction de la durée d'oxydation (t_O en s). *Insert :* tracé de - dθ/dt = $f(t_O)$.

Après la stabilisation de la surface du catalyseur en réalisant différents cycles d'oxydation / réduction, de nouveaux cycles sont effectués en faisant varier la durée de désorption sous hélium (t_D). La *Figure V-27* indique l'évolution du taux de recouvrement des espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ suite à la permutation He (t_D = 80 et 300 s) → 1%O_2/He.

A partir de ces courbes, les vitesses peuvent être calculées pour mettre en évidence la période d'induction (voir *Insert Figure V-27*). L'augmentation de la durée t_D engendre une diminution de la période d'induction, similairement aux conclusions obtenues en SM.

Impact de la température d'oxydation (T_O) :

La *Figure V-28* montre l'évolution des bandes IR lors de l'oxydation des espèces CO adsorbées à 317 K. Il peut être observé que l'évolution est semblable à celle obtenue pour T_O = 301 K. Cependant, plus la température d'oxydation est élevée, plus la période d'induction est faible.

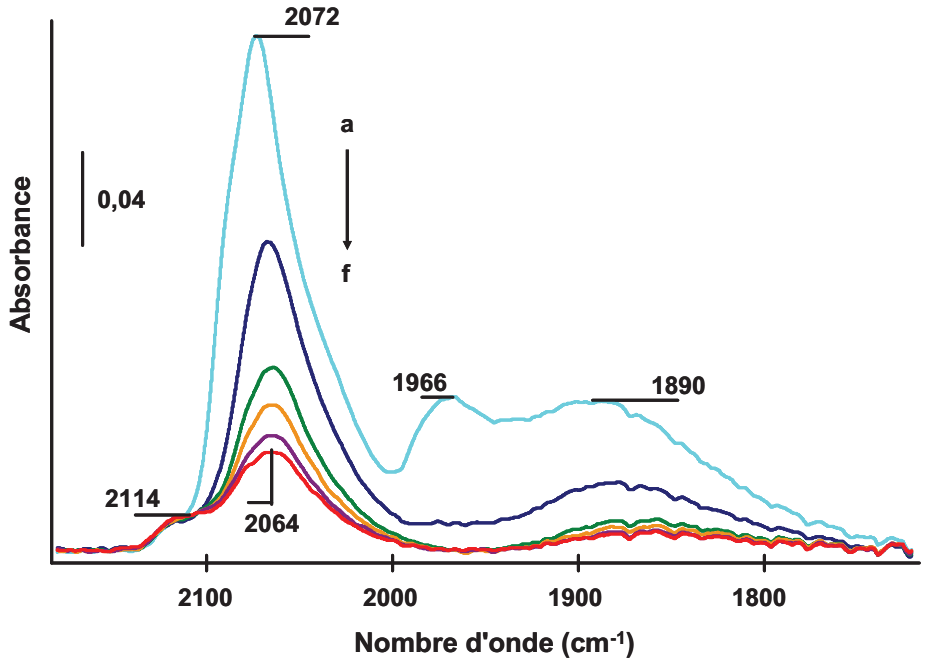


Figure V-28 : Evolution des bandes IR des espèces CO adsorbées lors de l'introduction de 1%O_2/He à 317 K, sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pt/Al_2O_3 pour t_{He} = 0 min, t_D = 80 s et t_O (a-f) = 0, 19, 28, 39, 59 et 80 s.

III-C. Tests de Light-off en excès d'oxygène :

L'étude des processus élémentaires se déroulant lors de l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées trouve sont intérêt dans l'interprétation des tests de light-off en excès d'oxygène suivis quantitativement par SM et semi quantitativement par IRTF. Les différences de réactivité du catalyseur Pt-Pd après un refroidissement soit sous hydrogène t_{He} = 0 min soit sous hélium après un traitement de 5 min à 713 K (t_{He} = 5 min) nous ont amené à considérer l'impact de ce paramètre sur les tests de light-off.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur le catalyseur réduit à 713 K avec un refroidissement sous flux de H_2 jusqu'à température ambiante (t_{He} = 0 min). Plusieurs cycles d'O/R sont effectués sur le solide avant l'introduction du mélange réactionnel (MR)

0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He. Cela permet (i) de stabiliser la surface et (ii) de saturer la surface du support en carbonates.

La permutation He → 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He à 300 K (*Figure V-29*) réalisée après une dernière étape de RI-O_{ads} entraîne une forte production de CO_2 associée à (i) une conversion de CO proche de 100% pendant une dizaine de secondes et (ii) une élévation de la température du solide d'environ 5 K (exothermicité de la réaction). Cet état est instable, puisque la production de CO_2 diminue progressivement au cours du temps jusqu'à une stabilisation obtenue pour une conversion proche de 14% (voir début *Figure V-30*). Cette forte activité à 300 K peut être reliée à la très courte période d'induction observée lors des expériences d'OI-CO_{ads}.

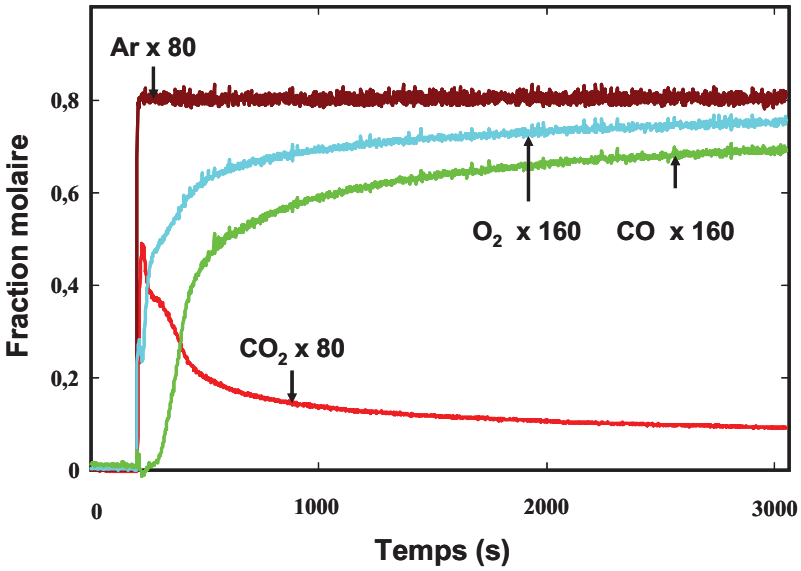


Figure V-29 : Evolution des fractions molaires en sortie de réacteur durant la permutation He → 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He (MR) à T = 300 K sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 avec t_{He} = 0 min.

A 300 K, la conversion importante de CO ne permet pas d'évaluer l'activité catalytique dans les conditions du régime chimique. Les performances du catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour t_{He} = 0 min sont alors étudiées à plus basses températures (260 < T < 300 K) dans un domaine de conversion allant de 0 à 14%.

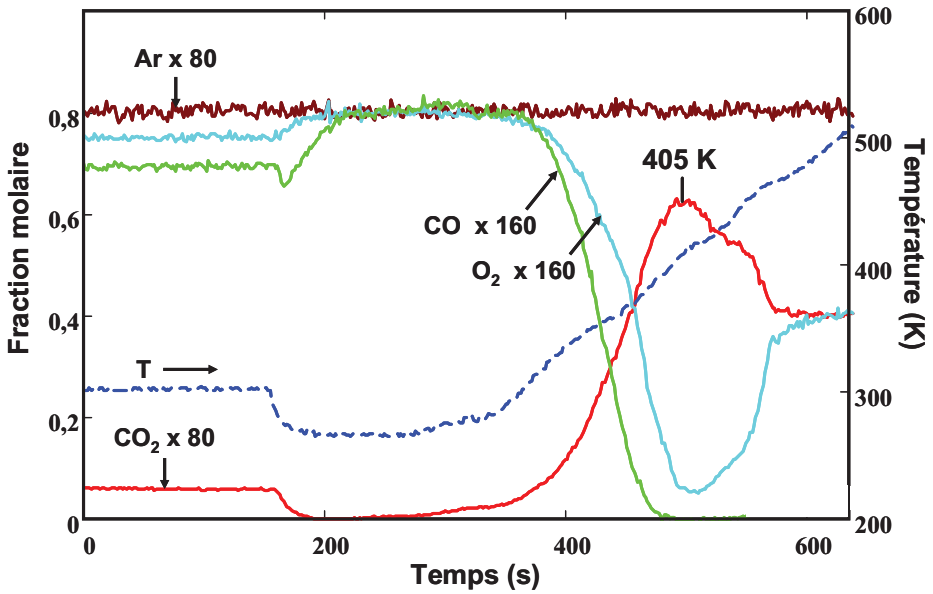


Figure V-30 : Evolution des fractions molaires des gaz en sortie de réacteur durant un test de light-off sous mélange réactionnel 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 avec t_{He} = 0 min.

La diminution de la température de 300 à 265 K, engendre (i) la diminution de la production de CO_2, (ii) une augmentation de la fraction molaire de O_2 indiquant une diminution de la conversion (iii) un pic négatif de consommation de CO (adsorption du CO sur les sites Pd° pour atteindre la saturation des sites ou sur le support) puis la diminution de la conversion de CO. L'ensemble de ces observations met en évidence l'arrêt de la réaction à 265 K. La température est alors augmentée en respectant une pente β = 40 K/min. De 265 à 300 K, un pic de désorption de CO est détecté parallèlement à (i) la production de CO_2 et (ii) à la consommation de O_2. Cette quantité correspond à la quantité de CO adsorbée lors du refroidissement (3 µmoles/g) indiquant que l'adsorption de CO se déroule majoritairement sur le support. La quantification de la consommation de CO et O_2 et de la production de CO_2 montre qu'elles sont en accord avec la stoechiométrie de la réaction d'oxydation du CO en phase gazeuse.

A partir de 360 K et pour une conversion de CO proche de 60 %, les vitesses de consommation d'O_2 et de production de CO_2 indiquent que la stœchiométrie de la réaction n'est plus respectée. Cela peut s'expliquer par des processus simultanés : (i) l'oxydation du CO en phase gazeuse, (ii) l'oxydation des espèces CO adsorbées ($CO\text{-}L_{Pt°(Pd)}$ et $CO\text{-}B_{Pd°(Pt)}$) et (iii) la formation des espèces O_{sads}. La quantité de CO_2 produite lors de ce pic correspond à la quantité de CO adsorbée irréversiblement à 300 K (35 µmoles/g). L'état de surface passe alors d'un recouvrement dominé par les espèces CO fortement adsorbées (notées CO_{sads}) à un recouvrement dominé par les espèces oxygènes fortement adsorbées (notées O_{sads}). Pour des températures supérieures à 463 K, les quantités de CO_2 produites et d'O_2 consommées correspondent de nouveau à la stœchiométrie de la réaction CO/O_2.

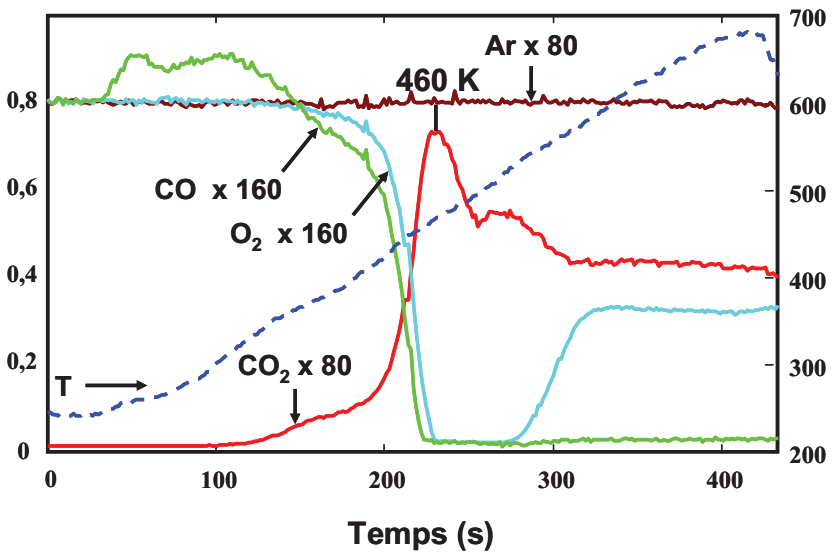


Figure V-31 : Evolution des fractions molaires des gaz en sortie de réacteur durant un test de light-off sous mélange réactionnel 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 avec t_{He} = 5 min.

Les mêmes expériences sont effectuées sur le catalyseur stabilisé ayant été prétraité à 713 K sous hélium pendant 5 minutes (*Figure V-31*). L'introduction du mélange réactionnel 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He indique une faible production de CO_2 associée à une conversion de l'ordre de 3 % à 300 K. Après refroidissement à 250 K, l'augmentation de la température entraîne la désorption du CO adsorbée sur le support, puis la désorption d'une fraction des espèces CO faiblement adsorbées (pas de consommation d'O_2). Pour $T < 435$ K, la production de CO_2 associée aux consommations de CO et d'O_2, correspond à l'oxydation du CO en phase gazeuse. Ensuite, la consommation de CO et O_2 et la production de CO_2 augmentent de manière brusque : la stœchiométrie n'est plus respectée. L'oxydation des espèces CO adsorbées à $T = 460$ K est alors associée au basculement d'une surface M-CO à M-O (avec M = métal).

L'évolution des fractions molaires lors des tests de light-off permet de déterminer les taux de conversions des réactifs et l'activité catalytique (expression V-8 : TOF en s^{-1}) du catalyseur afin d'évaluer les performances de celui-ci. L'activité catalytique du catalyseur 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 est alors comparée pour les deux prétraitements à 713 K : t_{He} = 0 min et t_{He} = 5 min.

La *Figure V-32* représente l'évolution des TOF lors des tests de light-off en excès d'oxygène réalisés pour les états de surface obtenus pour les deux prétraitements (t_{He} = 0 et 5 min) limités à des conversions de CO de 20%. Il apparaît que l'activité catalytique du catalyseur ayant été refroidi sous H_2 est supérieure à l'activité du catalyseur prétraité 5 minutes sous hélium à 713 K, pour des températures identiques. Cette observation est en accord avec la différence de la durée t_m des périodes d'induction obtenues lors de l'étude de l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées. La différence significative entre les activités

catalytiques peut s'expliquer soit par une variation du facteur pré-exponentiel soit par une variation du terme énergétique (énergie d'activation de l'étape L-H).

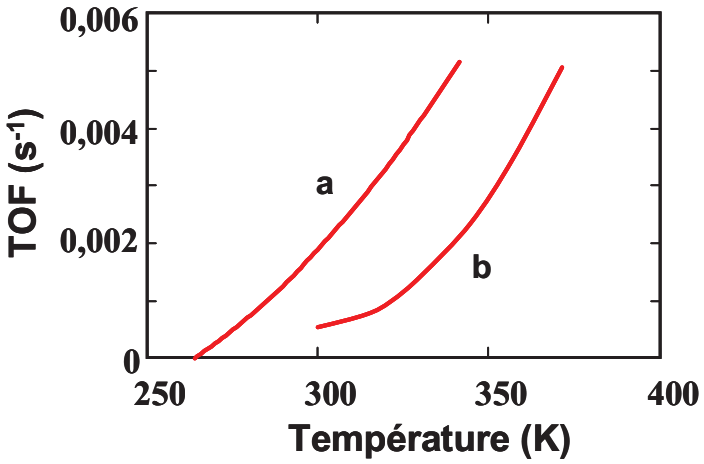


Figure V-32 : Evolution du TOF lors des tests de light-off sous 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour le prétraitement avec (a) t_{He} = 0 min et (b) t_{He} = 5 min.

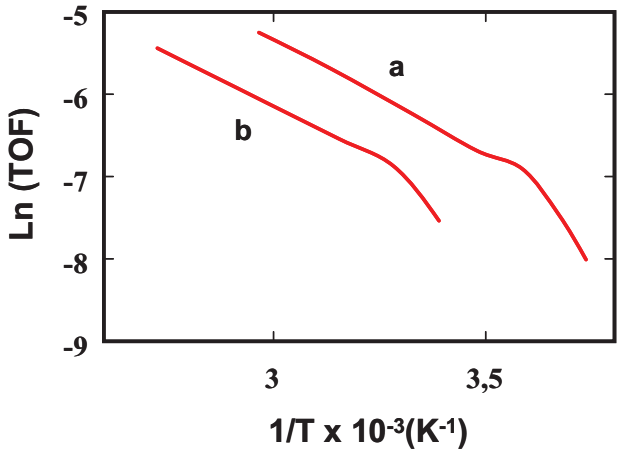


Figure V-33: Evolution de ln(TOF) lors des tests de light-off sous 0,5%CO/0,5%O_2/1%Ar/He sur le catalyseur stabilisé 1%Pt-1%Pd/Al_2O_3 pour le prétraitement avec (a) t_{He} = 0 min et (b) t_{He} = 5 min en fonction de $1/T$.

La *Figure V-33* montre l'évolution de ln(TOF) en fonction de ($1/T$) à partir des données de la *Figure V-32*. Les courbes obtenues à basse température pour une conversion de CO limitée à 20% sont des droites. Il apparaît que pour les deux prétraitements effectués les droites sont parallèles. Les pentes, pour les plus basses températures, sont proches donnant une énergie d'activation apparente d'environ 51 kJ/mol. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation apparente égale à $E_{OCOwads}$-(E_{O2}/2) = 44 kJ/mol.

Cette faible valeur est en accord avec l'hypothèse émise indiquant que les processus élémentaires impliqués dans la réaction CO/O_2 sont similaires à ceux contrôlant l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées. L'énergie d'activation apparente déterminée dans la présente étude est proche des valeurs déterminées sur Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3.

La constante de vitesse est donc dominée par un terme énergétique constant quelque soit le prétraitement effectué. Elle ne peut expliquer les différences observées sur les activités catalytiques. Cette différence ne peut provenir que d'une variation du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse. Celui-ci doit dépendre de paramètres tels que le nombre de sites disponibles pour la formation des espèces O_{wads}. Pour une même température (terme énergétique constant), le rapport des valeurs des TOF pour les deux prétraitements effectués est d'environ 3,7. La détermination des facteurs de fréquence apparents amène à un rapport d'environ 3 : $K_0(t_{He} = 0 \text{ min}) \approx 170$ et $K_0(t_{He} = 5 \text{ min}) \approx 60$, indiquant que la quantité de sites disponibles pour adsorber O_{wads} est multipliée par 3 lors d'un refroidissement sous H_2.

III-D. Conclusion de l'étude de la réaction CO/O_2 sur $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$

L'approche par la micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 sur le catalyseur bimétallique $1\%Pt\text{-}1\%Pd/Al_2O_3$ présentée dans cette étude a été réalisée en étudiant l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées à basse température. Il a pu être observé que le profil de la vitesse de production de CO_2 présente une période d'induction conduisant à un maximum caractérisé par ses coordonnées (t_m, $RCO_2(t_m)$) avec t_m la période d'induction et $RCO_2(t_m)$ la valeur maximale de la vitesse de production. Il a été montré que différents paramètres expérimentaux contrôlent les valeurs de (t_m, $RCO_2(t_m)$) : le prétraitement à haute température, la pression partielle d'O_2, la durée de la désorption sous hélium avant l'oxydation (t_D) et la température d'oxydation (T_O).

Il a été montré que l'ordre cinétique par rapport à l'oxygène est de ½ dû à une adsorption faible de l'oxygène en présence des espèces CO adsorbées sur des sites libérés par la désorption d'espèces CO faiblement adsorbées. La comparaison avec les précédentes études sur les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 a révélé de nombreuses similitudes même si la nature des espèces mises en jeu est différente. L'impact des paramètres expérimentaux indique que le comportement de la surface lors de l'OI-CO_{ads} se rapproche de celui des particules monométalliques de palladium : (i) l'augmentation du nombre de cycles entraîne la diminution de t_m ce qui n'est pas le cas de Pt/Al_2O_3 et (ii) le prétraitement sans passage sous hélium à 713 K augmente significativement la réactivité du catalyseur. Pour la présente étude, la production de CO_2 est contrôlée par l'oxydation simultanée des espèces CO-$B_{Pd°(Pt)}$ et CO-$L_{Pt°(Pd)}$ par les espèces O_{wads}. Ces espèces oxygènes faiblement adsorbées se forment sur des sites, disponibles suite à la désorption/oxydation des espèces faiblement adsorbées qui dans le cas de Pt-Pd sont les espèces CO-$L_{Pd°(Pt)}$. L'origine de ces sites d'adsorption (Pd°) explique que le comportement du bimétallique se rapproche de celui du monométallique Pd/Al_2O_3.

Les tests de light-off réalisés en excès d'oxygène ont confirmé l'impact du prétraitement du catalyseur à haute température sur l'activité catalytique. Un refroidissement sous hydrogène après réduction à 713 K permet d'augmenter significativement l'activité du catalyseur bimétallique Pt-Pd. Ce résultat est en accord avec les différences observées sur les périodes d'induction lors de l'OI-CO_{ads} pour ces deux types de prétraitement. L'énergie

d'activation apparente étant identique quelque soit le prétraitement, il apparaît que l'augmentation de l'activité catalytique de la réaction est à associer à une augmentation du facteur pré-exponentiel qui inclut le nombre de sites capables d'adsorber faiblement l'oxygène (espèces O_{wads}). L'étude de l'impact du prétraitement sur la réactivité du catalyseur Pt/Al_2O_3 n'a pas révélé de différence notable. Cette augmentation semble être liée à une modification de la surface des particules de palladium associée à (i) une reconstruction de la surface lors du prétraitement à 713 K sous hélium lors de la désorption de l'hydrogène, (ii) une contamination de la surface par des traces d'oxygène s'introduisant via un phénomène d'effusion dans les lignes de gaz. Les expériences menées en SM n'ont pas révélé de différences de quantités et de stabilité pour les différentes espèces CO recensées. L'augmentation du nombre de sites est donc liée à la création de sites pouvant former O_{wads} sans adsorber le CO. Ceci peut expliquer la forte activité à basses températures (T < 300 K) du catalyseur prétraité uniquement sous H_2 alors que la saturation des sites est atteinte.

L'accord entre les résultats obtenus lors de l'étude de l'OI-CO_{ads} et lors des tests de light-off confirme l'intérêt de l'approche micro-cinétique expérimentale pour la compréhension du mécanisme et la caractérisation des étapes élémentaires contrôlant une réaction catalytique.

IV. Conclusion

Les études réalisées au cours de ce chapitre s'inscrivent dans la continuité des travaux réalisés au laboratoire par Bianchi et coll., concernant le développement de l'approche micro-cinétique expérimentale de la réaction CO/O_2 sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés. Dans la présente étude, il a été recherché si le modèle cinétique développé précédemment dans le cas de Pt/Al_2O_3 [1-4, 6] et Pd/Al_2O_3 [8] était applicable à un nouveau catalyseur monométallique Ir/Al_2O_3 et à un catalyseur bimétallique $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$. Pour cela, différentes expériences en régime transitoire ont été réalisées et analysées par SM et IR en mode transmission :

- l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées (notée OI-CO_{ads}),
- des tests de light-off en excès d'oxygène.

L'ensemble des résultats ont permis de confirmer que le modèle précédemment développé pour la réaction CO/O_2 en excès d'oxygène sur Pt/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 est généralisable aux catalyseurs à base de particules d'iridium et de particules bimétalliques Pt-Pd supportées sur alumine. La réaction CO/O_2 doit être interprétée en prenant en compte la température de réaction suivant deux mécanismes distincts :

- Un mécanisme **M1** se produisant à basse température sur une surface majoritairement couverte d'espèces CO adsorbées notées M-CO avec M = sites de métaux nobles : l'oxydation intervient entre les espèces CO fortement adsorbées (CO_{sads}) et les espèces oxygènes faiblement adsorbées (O_{wads}). Ces espèces se forment sur les sites formés par la désorption/oxydation des espèces

CO faiblement adsorbées (CO_{wads}). Le basculement du mécanisme **M1** au mécanisme **M2** se produit par la brusque oxydation de l'ensemble des espèces CO adsorbées associée au changement de l'état de surface de M-CO à une surface couverte d'oxygène M-O. Ce changement s'effectue à la température d'ignition noté (T_i).

- le mécanisme **M2** se produit à haute température sur la surface couverte d'oxygène : l'oxydation implique les espèces oxygènes fortement adsorbées (O_{sads}) et les espèces CO fortement adsorbées (CO_{sads}).

Il a été montré que les processus superficiels se déroulant lors du mécanisme **M1** sont identiques à ceux ayant lieu lors de l'OI-CO_{ads}.

Si le mécanisme réactionnel de l'oxydation de CO est très semblable sur l'ensemble des catalyseurs, des différences existent entre les métaux :

- la nature des espèces CO_{wads} et CO_{sads} sont différentes suivant les métaux. Dans le cas de l'iridium ces espèces sont l'espèce CO-$L1_{Ir°}$ et CO-$L2_{Ir°}$ pour Ir/Al_2O_3 et CO-$L_{Pd°(Pt)}$ et CO-$L_{Pt°(Pd)}$/CO-$B_{Pd°(Pt)}$ pour Pt-Pd/Al_2O_3 respectivement.
- un seul pic de production de CO_2 est détecté pour le catalyseur Ir/Al_2O_3 associé à l'oxydation des espèces CO-$L2_{Ir°}$. Deux pics de production de CO_2 sont observés pour Pt-Pd/Al_2O_3 liés à l'oxydation de CO-$L_{Pt°(Pd)}$/CO-$B_{Pd°(Pt)}$.
- l'augmentation du nombre de cycles d'O/R augmente la valeur de t_m pour Ir/Al_2O_3 similairement à Pt/Al_2O_3 et diminue la valeur de t_m (à partir du cycle n°2) pour Pt-Pd/Al_2O_3 similairement à Pd/Al_2O_3.
- la présence d'espèces gem-dicarbonyles non-oxydables à basse température (CO-$G_{Ir°}$) pour le catalyseur Ir/Al_2O_3.

L'ensemble des données a permis de mettre en évidence l'importance du nombre de sites disponibles pour former l'espèce O_{wads}. La formation de ces sites apparaît comme un processus clé pour la compréhension de l'activité catalytique des catalyseurs à base de métaux nobles pour la réaction CO/O_2. C'est dans ce cadre que le prétraitement du catalyseur est apparu comme un facteur primordial pouvant agir directement sur la quantité de sites libres à la fois sur le catalyseur Ir/Al_2O_3 et Pt-Pd/Al_2O_3.

Finalement, la démarche micro-cinétique expérimentale appliquée dans la présente étude a permis : (i) d'étendre l'application du mécanisme de la réaction CO/O_2 développé au laboratoire sur des catalyseurs à base soit d'iridium soit de particules bimétalliques supportées associant le platine et le palladium, (ii) d'avoir une meilleure compréhension de l'impact des paramètres expérimentaux sur l'activité catalytique et (iii) d'ouvrir la voie à une modification raisonnée des catalyseurs pour augmenter le TOF de la réaction CO/O_2.

Références bibliographiques

[1] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 499.
[2] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2003**, *220*, 3.
[3] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 126.
[4] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 114.
[5] A. Bourane, *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2002**, *N° 212-2002*.
[6] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2001**, *202*, 34.
[7] S.Derrouiche, *Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2006**, *N°118-2006*.
[8] E. Rozé, *thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1* **2010**, *N°290-2010*.
[9] M. Bowker, I. Z. Jones, R. A. Bennett, S. Poulston, in *Catalysis and Automotive Pollution Control Iv, Vol. 116*, **1998**, pp. 431.
[10] S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 359.
[11] B. N. Racine, M. J. Sally, B. Wade, R. K. Herz, *Journal of Catalysis* **1991**, *127*, 307.
[12] S. M. Dwyer, C. O. Bennett, *Journal of Catalysis* **1982**, *75*, 275.
[13] J. Sarkany, M. Bartok, R. D. Gonzalez, *Journal of Catalysis* **1983**, *81*, 347.
[14] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 7254.
[15] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.
[16] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 237.
[17] J. Kuppers, A. Plagge, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **1979**, *34*, 81.
[18] P. A. Zhdan, G. K. Boreskov, W. F. Egelhoff Jr, W. H. Weinberg, *Surface Science* **1976**, *61*, 377.
[19] A. Bourane, S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 288.

Conclusion

Le présent travail s'inscrit dans le développement de l'étude de la réaction catalytique CO/O_2 par la micro-cinétique expérimentale appliquée sur des catalyseurs à base de métaux nobles et initiée par les travaux de Bourane et Bianchi dans le cadre de l'étude de Pt/Al_2O_3. Cette approche des réactions catalytiques consiste à proposer un mécanisme cinétique plausible de la réaction et à déterminer par des procédures expérimentales adaptées l'ensemble des paramètres cinétiques des étapes élémentaires.

En prenant comme exemple la réaction CO/O_2 sur le catalyseur Pt/Al_2O_3, le mécanisme plausible retenu initialement était constitué de 4 étapes élémentaires :

E1	Adsorption/désorption de CO :	$CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{ads}$
E2	Adsorption/désorption de O_2 :	$O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ O_{ads}$
E3	Réaction d'oxydation (L-H):	$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2\ ads}$
E4	Désorption	$CO_{2\ ads} \rightarrow CO_{2(g)}$

Les précédents travaux ont mis en évidence l'importance de prendre en compte l'ensemble des espèces CO adsorbées à la surface des particules métalliques pour permettre une meilleure compréhension du mécanisme de la réaction. L'étude sur Pt/Al_2O_3 par Bourane et coll[1] de l'étape **E1** a notamment révélé l'existence de différentes espèces adsorbées : linéaire, pontée et trois fois coordinées.

Les objectifs de l'approche micro-cinétique expérimentale nécessitent le développement d'outils analytiques, notamment pour caractériser la première étape **E1** d'adsorption / désorption. C'est dans ce cadre que le domaine d'application de la méthode AEIR développée récemment au laboratoire[2] via l'analyse infrarouge en mode transmission (Adsorption Equilibrium InfraRed spectroscopy) a été étendu.

Dans un premier temps, l'objectif de la thèse a été de montrer que la méthode AEIR était applicable sous certaines conditions en mode réflexion diffuse en utilisant une cellule DRIFT commerciale. Pour s'affranchir des problèmes de contamination par O_2, l'adsorption de CO a été étudiée dans un premier temps sur des oxydes métalliques (CuO/Al_2O_3 et TiO_2). Les valeurs des chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées (voir *Tableau 1*) sur ces solides ont été comparées en utilisant : (i) l'infrarouge en mode réflexion diffuse, (ii) l'infrarouge en mode transmission et (iii) des mesures volumétriques par spectrométrie de masse (SM). Le bon accord entre les trois méthodes ont permis de définir les critères d'utilisation du mode réflexion diffuse (réflectance relative > 0,5) conduisant à l'observation d'une linéarité entre l'intensité des bandes infrarouges en pseudo-absorbance et la quantité d'espèces CO adsorbées (**Annexe A**). Après la résolution des problèmes liés à la contamination des flux gazeux par l'oxygène lors de l'utilisation de la cellule DRIFT, il a été montré que le mode réflexion diffuse permet la mesure des chaleurs d'adsorption sur un catalyseur peu transparent aux IR : $Fe°/Al_2O_3$ (**Annexe B**). Dans une première étape et par comparaison avec un précédent travail en mode transmission sur un catalyseur réduit $Cu°/Al_2O_3$[3], il a été montré (i) qu'il est possible de s'affranchir de la contamination par O_2

sur la cellule DRIFT à notre disposition et (ii) que l'application de la méthode AEIR en mode réflexion diffuse est possible sur des particules supportées réduites (voir *Tableau 1*). Ceci a permis une étude originale sur les catalyseurs à base de fer x %Fe/Al_2O_3 (x = 1 et 5) possédant un fort caractère à dissocier le CO et une faible transmission IR. Le domaine de température pour l'application de la méthode AEIR a été défini par SM afin de vérifier que l'équilibre d'adsorption n'était pas perturbé par la réaction de dissociation sur la gamme utilisée. Ceci a permis la détermination des chaleurs d'adsorption à différents recouvrements pour deux espèces CO linéairement adsorbées sur des sites $Fe^{(+2)}$ et Fe° en présence et en l'absence de carbone en surface (voir *Tableau 1*). Ces travaux ont montré que les cellules DRIFT largement utilisées dans la littérature peuvent être, sous certaines conditions, un outil d'analyse quantitative pour déterminer les chaleurs d'adsorption des espèces adsorbées plus particulièrement pour les catalyseurs présentant (i) des difficultés de compression et (ii) une faible transmission aux rayonnements IR. Cependant, pour les catalyseurs n'ayant pas ses inconvénients, l'analyse IR en mode transmission est recommandée car les intensités des bandes IR sont supérieures.

Dans une deuxième partie, le développement de la méthode AEIR en mode transmission a conduit à poursuivre l'étude des catalyseurs dissociant fortement le CO en s'intéressant au cobalt (**Annexe C**). Après la détermination par SM de la gamme de température pour laquelle l'équilibre d'adsorption n'est pas perturbé par la réaction de dissociation, la méthode AEIR a été appliquée pour déterminer les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées sur les sites $Co^{(+2)}$ et Co° en présence et en l'absence de carbone en surface (voir *Tableau 1*). Ces résultats sont un travail préliminaire à l'approche micro-cinétique expérimentale appliquée à la réaction CO/H_2 sur les catalyseurs à base de cobalt en cours au laboratoire. L'objectif principal de la thèse concernant la réaction CO/O_2 appliquée aux catalyseurs Ir/Al_2O_3 et Pt-Pd/Al_2O_3, les paramètres cinétiques de l'étape élémentaire **E1** ont été déterminés sur ces deux catalyseurs. L'étude a été complétée en évaluant l'impact de différents paramètres liés à la préparation des catalyseurs sur les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées (voir *Tableau 1*) : la dispersion, la nature du support et la présence de particules bimétalliques à base d'un métal noble (Pt-Co, Pt-Cu, Pd-Cu et Pd-Fe). Ceci a mis en évidence la possibilité de réaliser une modification raisonnée des catalyseurs afin de contrôler les paramètres cinétiques de l'étape **E1** en (i) faisant varier les chaleurs d'adsorption des espèces adsorbées, (ii) et en favorisant un mode d'adsorption, dans l'optique d'augmenter l'activité catalytique du catalyseur pour une réaction donnée.

Enfin, pour répondre à l'objectif principal de la thèse, l'approche micro-cinétique expérimentale a été appliquée à la réaction CO/O_2 sur les catalyseurs supportés Ir/Al_2O_3 et Pt-Pd/Al_2O_3. Ce travail fait suite à l'étude des paramètres cinétiques de chaque étape élémentaire de la réaction CO/O_2 sur Pt/Al_2O_3 initiée par Bourane et Bianchi[4-8].

Celle-ci a permis le développement de deux modèles cinétiques **M1** (à basse température) et **M2** (à haute température) expliquant l'évolution des fractions molaires sous

mélange réactionnel en excès d'oxygène lors de tests de light-off. Les observations faites sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3 et Pd/Al_2O_3 ont permis la mise au point d'un mécanisme **M1** amélioré expliquant l'oxydation de CO à basse température en prenant en compte le rôle des différentes espèces CO adsorbées (mécanisme $\mathbf{M1_{MN}}$) :

E1a	*Adsorption de CO_{sads} et CO_{wads} :*	$2\ CO_{(g)} \rightarrow CO_{sads} + CO_{wads}$
E1b	*Désorption de CO_{wads} :*	$x\ CO_{wads} \rightarrow CO_{(g)} + x\ S$
E2a	*Adsorption dissociative d'O_2 :*	$O_{2\ (g)} + x\ S \rightarrow 2\ O_{wads}$
E2b	*Désorption associative d'O_2 :*	$2\ O_{wads} \rightarrow O_{2\ (g)} + x\ S$
E3a	*Etape de Langmuir-Hinshelwood:*	$CO_{wads} + O_{wads} \rightarrow CO_{2\ ads}$
E3b	*Etape de Langmuir-Hinshelwood:*	$CO_{sads} + O_{wads} \rightarrow CO_{2\ ads}$
E4	*Désorption de CO_2:*	$CO_{2\ ads} \rightarrow CO_{2\ (g)}$

Il a été montré que la détermination des paramètres cinétiques des étapes élémentaires du mécanisme $\mathbf{M1_{MN}}$ peut être simplifiée en réalisant l'oxydation isotherme des espèces CO adsorbées ($OI\text{-}CO_{ads}$)[9, 10]. Les expériences menées en régime transitoire par SM et IRTF sur Ir/Al_2O_3 et $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ ont montré que, dans ces conditions, la production de CO_2 présentait une période d'induction conduisant à la détection d'un pic caractérisé par ses coordonnées (t_m, $RCO_2(t_m)$) d'une manière identique à Pt/Al_2O_3. Ceci a permis d'évaluer l'impact de différents paramètres expérimentaux sur ces coordonnées tels que la pression partielle de O_2 (P_{O2}), le nombre de cycles d'oxydation/réduction, la durée de désorption sous hélium avant l'oxydation (t_D), la température d'oxydation (T_O) et la durée sous hélium après réduction lors du prétraitement à 713 K (t_{He}). Il a été montré que le formalisme mathématique proposé initialement sur Pt/Al_2O_3[9] pour rendre compte de ces impacts était applicable aux données sur Ir/Al_2O_3 et $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ permettant de valider le modèle cinétique proposé pour ces deux catalyseurs.

Cependant des différences existent entre les catalyseurs :

- la nature des espèces CO mises en jeu : les espèces CO_{wads} et CO_{sads} sont associées à l'espèce $CO\text{-}L1_{Ir^\circ}$ et $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$ pour Ir/Al_2O_3 et $CO\text{-}L_{Pd^\circ}$ et $CO\text{-}L_{Pt^\circ}/CO\text{-}B_{Pd^\circ}$ pour $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ respectivement,
- un seul pic de production de CO_2 est détecté pour le catalyseur Ir/Al_2O_3 associé à l'oxydation des espèces $CO\text{-}L2_{Ir^\circ}$. Deux pics de production sont observés pour $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ liés à l'oxydation de $CO\text{-}L_{Pt^\circ}/CO\text{-}B_{Pd^\circ}$,
- l'augmentation du nombre de cycles d'O/R accroît la valeur de t_m pour Ir/Al_2O_3 similairement à Pt/Al_2O_3 et diminue la valeur de t_m (à partir du cycle n°2) pour $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ similairement à Pd/Al_2O_3.
- la présence d'espèces non-oxydables à basses températures ($CO\text{-}G_{Ir}$) pour le catalyseur Ir/Al_2O_3.

Les connaissances acquises sur les processus élémentaires se déroulant lors de l'OI-CO_{ads} à basses températures ont été corrélées aux observations faites lors de tests de light-off en excès d'oxygène effectués sur les catalyseurs Ir/Al_2O_3 et $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$. Ces tests de light-off sous mélange réactionnel 0,5%CO/0,5%O_2/He consistent à ajouter l'étape d'adsorption de CO et à tenir compte de l'équilibre d'adsorption par comparaison avec l'étape d'OI-CO_{ads}. Ceci a permis de montrer que (i) les mécanismes **M1** et **M2** sont généralisables sur ces deux catalyseurs, (ii) qu'une forte activité catalytique peut être associée à une courte période d'induction et (iii) que l'activité catalytique est directement liée à la quantité de sites disponibles pour former l'espèce O_{wads}. Sur le catalyseur $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$, il est apparu que la durée sous hélium (t_{He}) à 713 K suite au prétraitement réducteur semble influencer la fraction de sites disponibles à basses températures pour former l'espèce O_{wads}. Un refroidissement sous H_2 après le prétraitement augmente significativement l'activité catalytique et donc la quantité de sites disponibles.

Les études au cours de cette thèse ont permis de montrer que (i) le mécanisme proposé pour la réaction CO/O_2 sur le catalyseur Pt/Al_2O_3 peut être généralisé à de nombreux métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ir) et aux particules bimétalliques associant deux métaux nobles (Pt-Pd) et (ii) que des variations minimes sur les paramètres expérimentaux (prétraitement à 713 K) entraînent des modifications importantes sur l'activité catalytique d'un catalyseur. La meilleure compréhension des mécanismes superficiels se déroulant lors de l'oxydation de CO sur des catalyseurs à base de métaux nobles permet d'envisager une modification raisonnée des catalyseurs afin d'augmenter significativement le TOF d'une réaction donnée. Dans le cadre de la réaction catalytique de CO/O_2, l'objectif serait alors par exemple, d'augmenter la proportion d'adsorption pontée sur les particules de platine, ou d'adsorption linéaire sur les particules de palladium et d'iridium, et/ou de diminuer les chaleurs d'adsorption des espèces CO adsorbées, soit en modifiant la méthode de préparation du catalyseur, soit en formant des particules bimétalliques, soit en contrôlant le prétraitement.

Une augmentation significative de l'activité catalytique permettrait d'améliorer les performances des méthodes de post-traitement des gaz d'échappement et notamment du pot catalytique dit trois voies.

Tableau 1 : Récapitulatif des chaleurs d'adsorption des espèces CO déterminées sur les différents catalyseurs étudiés

Catalyseurs mono-métalliques	***Espèces adsorbées***	***Chaleurs d'adsorption des espèces adsorbées (kJ/mol)***	
		θ = 0	**θ = 1**
4,7 %Cu/Al_2O_3	**CO-$L_{Cu°}$**	*87*	*57*
	CO-$L_{Cu(+2)}$	*115*	*49*
$Ti^{(+\delta)}$	**CO-$L_{Ti(+\delta)}$**	*50*	*39,5*
1%Fe/Al_2O_3	**CO-$L_{Fe(+2)}$**	*66*	*45*
5%Fe/Al_2O_3	**CO-$L_{Fe(+2)}$**	*66*	*45*
	CO-$L_{Fe°C}$	*120*	*78*
	CO-$L_{Fe°}$	*105*	*79*
0,8%Co/Al_2O_3	**CO-$L_{Co(+2)}$**	*52*	*45*
2%Co/Al_2O_3	**CO-$L_{Co(+2)}$**	*52*	*45*
10%Co/Al_2O_3	**CO-$L_{Co(+2)}$**	*52*	*45*
	CO-$L_{Co°}$	*-*	*108*
	CO-$L_{Co°C}$	*165*	*93*
1%Ir/SiO_2-Al_2O_3(φ = 5,4nm)	**CO-$L_{Ir°}$**	*234*	*120*
1%Ir/SiO_2-Al_2O_3(φ = 5,4nm)	**CO-$L_{Ir°}$**	*233*	*119*
5%Ir/Al_2O_3	**CO-$L1_{Ir°}$**	*89*	*55*
	CO-$L2_{Ir°}$	*225*	*116*
	CO-$L3_{Ir°}$	*210*	*108*
Catalyseurs bimétalliques			
1%Pt-1%Pd/Al_2O_3	**CO-$L_{Pd°}$**	*73*	*52*
	CO-$B_{Pd°}$	*165*	*71*
	CO-$L_{Pt°}$	*196*	*86*
7%Pt-3%Co/Al_2O_3	**CO-$L_{Pt°}$**	*218*	*112*
1%Pt-1%Cu/Al_2O_3	**CO-$L_{Pt°}$**	*185*	*85*
	CO-$L_{Cu°}$	*89*	*50*
	CO-$L_{Cu(+)}$	*104*	*59*
2%Pd-0,6%Cu/Al_2O_3	**CO-$L1_{Pd°}$**	*78*	*51*
	CO-$B_{Pd°}$	*147*	*76*
	CO-$L_{Cu(+)}$	*94*	*59*
2%Pd-1%Fe/Al_2O_3	**CO-$L1_{Pd°}$**	*75*	*59*
	CO-$L2_{Pd°}$	*180*	*81*
	CO-$B_{Pd°}$	*145*	*60*

Références bibliographiques

[1] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 115.
[2] T. Chafik, O. Dulaurent, J. L. Gass, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 503.
[3] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6001.
[4] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2004**, *222*, 499.
[5] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2003**, *220*, 3.
[6] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 126.
[7] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 114.
[8] A. Bourane, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2001**, *202*, 34.
[9] S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 359.
[10] A. Bourane, S. Derrouiche, D. Bianchi, *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 288.

Annexe A

Applied Catalysis A: General 371 (2009) 99–107

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

Quantitative analysis of infrared spectra of adsorbed species using transmission and diffuse reflectance modes
Case study: Heats of adsorption of CO on TiO_2 and CuO/Al_2O_3

Julien Couble, Paul Gravejat, François Gaillard, Daniel Bianchi *

Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, Bat. Raulin, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 July 2009
Received in revised form 10 September 2009
Accepted 22 September 2009
Available online 1 October 2009

Keywords:
Quantitative DRIFT
Transmission FTIR
Coverage
Heat of adsorption

ABSTRACT

IR spectroscopy in transmission and in diffuse reflectance modes is used to characterize the adsorbed CO species formed during the adsorption of CO on (a) a TiO_2 solid and (b) a partially reduced CuO/Al_2O_3 solid. The experiments consist studying the evolution of the intensities of the characteristic IR bands with the adsorption temperature T_a at a constant adsorption pressure P_a. For the two IR analytical procedures, the spectra are used to measure the heats of adsorption of the adsorbed CO species on the two solids according to the AEIR procedure previously described using the IR transmission mode. This allows us to fix the experimental conditions allowing a quantitative analysis of the IR spectra recorded in diffuse reflectance. Mainly, it is shown that the relative reflectance at the position of the characteristic IR bands of the adsorbed CO species must be higher than a critical value during the measurements. According to the amount of adsorbed species, this can be achieved by the dilution of the catalyst with another material that does not contribute to the experimental data. In the present study, it is shown that TiO_2 and CuO/Al_2O_3 can be used without and with dilution respectively. For the Cu/Al_2O_3 catalyst, the alumina support has been used for the dilution whereas KBr that exhibits acceptable optical properties leads to a significant modification of the heats of adsorption of the adsorbed CO species. This study suggests that heats of adsorption of adsorbed species formed on catalysts of low IR transmission can be determined by the AEIR method using the diffuse reflectance mode. This offers a way to extend the application of quantitative analysis of IR spectra of adsorbed species (i.e. AEIR method) to solid of low IR transmission in particular the industrial catalysts.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The interpretation of the catalytic activity of a solid catalyst (i.e. measured in turnover frequency: TOF (s^{-1})) for either the conversion of a reactant or the formation of a product is related to a kinetic modeling of the surface elementary steps implicated in the chemical process. This is the aim of the microkinetic approach of heterogeneous catalysis that is based on a series of concepts and principles that have been summarized and precised by Dumesic et al. [1]. The originality of this approach is that the kinetic parameters of the surface elementary steps controlling the TOF must be determined either experimentally or/and by theoretical calculations (i.e. DFT and classical theories). In previous studies, we have shown for different catalytic reactions (i.e.: CO/O_2 on Pt/Al_2O_3 [2–4], soot oxidation in the presence of ceria [5,6], photocatalytic oxidation of isopropyl alcohol [7,8] in the presence of TiO_2, reconstruction of gold particles on alumina in the presence of CO [9]) that the kinetic parameters of interest can be predominantly obtained by experimental procedures. This experimental microkinetic approach is particularly well adapted to either the improvement or the development of catalysts according to the views of Boudart (see foreword of [1] and Ref. [10]).

The experimental microkinetic approach of catalytic processes imposes to develop analytical tools and procedures to extract, from experimental data, the values of the kinetic parameters of the surface elementary steps such as the adsorption coefficients (pre-exponential factor and heats of adsorption), the rate constants (frequency factor and activation energy) and the coverage of the different adsorbed species. The first surface elementary step of a plausible kinetic model of a heterogeneous catalytic reaction is the adsorption of at least one of the reactants. This step is often non-activated (except some dissociative chemisorption), leading to a fast rate of adsorption explaining the experimental difficulties of its evaluation on powdered catalysts: often the measurements provide an apparent adsorption rate depending on mass transfer limitations (i.e.: the incoming molar flow rate of the gas in the

* Corresponding author. Tel.: +33 472431419; fax: +33 472448114.
E-mail address: daniel.bianchi@ircelyon.univ-lyon1.fr (D. Bianchi).

0926-860X/$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apcata.2009.09.036

reactor) particularly at low coverages. It is easier to study the adsorption equilibrium of each adsorbed species. In previous studies we have developed an analytical method denoted AEIR (adsorption equilibrium infrared spectroscopy) allowing the measurement of the individual heats of adsorption of each adsorbed species characterized by an IR band [11–15]. The procedure has been developed using an IR cell working in transmission mode designed to minimize the contribution of the gas phase to the recorded spectra [16]. The AEIR method has been used by others groups using either IR transmission mode [17] or polarization-modulation infrared reflection-absorption spectroscopy (PM-IRAS) [18,19].

A key point of the AEIR method is that the intensity (in the absorbance unit) of an IR band of an adsorbed species must be proportional to its amount on the surface. This has been verified experimentaly using the IR transmission mode for the adsorption of CO on the Pt°- [20], Cu°- [21] and Ir°-sites [22] of reduced metal particles supported on Al_2O_3, by comparing the coverage of the adsorbed species using either IR or volumetric measurements. Literature data on the characterization of adsorbed species show that nowadays, IR cells using the diffuse reflectance mode are more commonly employed than those based on the IR transmission mode. However, numerous DRIFT studies are limited to a qualitative use of the data (i.e. identification of the adsorbed CO species). Sirita et al. [23] have discussed this point showing the impacts of the mathematical transforms (three methods) of the diffuse reflectance IR spectra on the quantitative analysis of the data considering as case study the adsorption of CO on the Pt sites of a Pt/SiO_2 solid. Their conclusions are based on the relationship between the intensity of the IR band of the linearly adsorbed CO species on Pt° sites and its amount in the sample of solid. The variation of this amount is obtained by the dilution of the Pt/SiO_2 solid with the pure SiO_2 support at a constant coverage (equal to 1) of the linearly adsorbed CO species [23]. However, taking into account the different processes involved in the intensity of an IR spectra in the diffuse reflectance mode such as scattering, specular reflection, transmission and absorption, some of them depending on the solid preparation, one have to consider the reproducibility of these optical properties during each measurement. The aim of the present study is to consider the relationship between the intensities of the IR bands of the adsorbed CO species on TiO_2 and on a partially reduced CuO/Al_2O_3 solid and their amounts on the surface using a single sample of solid to ascertain that the optical properties of the material are identical throughout the measurements. This is obtained by the progressive variation of the coverages of the adsorbed CO species via the modification of their adsorption equilibrium according to the AEIR procedure. The conclusions on the possibility of using the diffuse reflectance mode for quantitative analysis (in line with the development of analytical tools for experimental microkinetic approach of heterogenous catalytic processes) are ascertained by the comparison to the heats of adsorption of adsorbed species using either the transmission mode (as used previously [11–15,20–22]) or the diffuse reflectance mode. Note that TiO_2 and Cu/Al_2O_3 solids have been selected because they present different advantages for the aim of the present study as detailed in Section 3.

2. Experimental

2.1. Catalysts

A chlorine free 4.7% Cu/Al_2O_3 (in wt%) catalyst has been prepared using copper nitrate and Al_2O_3 from Rhodia (531P, BET area of 115 m^2/g) according to the incipient wetness method described in more details previously [24,25]. Briefly, the alumina was impregnated with an appropriated aqueous solution of $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ and then the solvent was evaporated slowly at 353 K. After crushing, the powder was dried at 383 K in air and then treated at 673 K in O_2. After a purge in N_2, the solid was reduced in H_2 at 773 K during 6 h, cooled to 300 K in H_2, purged in N_2 and stored in air before use. This reduction at high temperatures allowed a stabilization of the Cu-containing particles that was favorable to the AEIR procedure. Different physical and chemical characterizations of a similar solid have been described previously [24]. In particular, H_2-TPR indicated that copper was present as CuO before the reduction procedure and that successive oxidation (pure O_2)/reduction (pure H_2) cycles at 713 K have no significant impact on the observations. The TiO_2 solid was the P25 from Degussa used previously to measure the heat of adsorption of a linear CO species on $Ti^{+\delta}$ sites [15].

2.2. Pretreatment of the solid before CO adsorption

The partially reduced CuO/Al_2O_3 solid with Cu^+ sites on its surface was obtained as follows using gas flow rates in the range 100–200 cm^3/min at atmospheric pressure: He, 300 K → He, 713 K → O_2, 713 K, 0.25 h → He, 713 K, 0.5 h → He, 300 K and then a *x*% CO/He gas mixture was introduced. Similarly, the TiO_2 sample was pretreated as follows: He, 300 K → He, 713 K, ≈1 h → O_2, 713 K, 10 min → He, 713 K, 10 min → H_2, 713 K, 10 min → He, 713 K, 10 min → He, 300 K and finally a *x*% CO/He gas mixture was introduced.

2.3. IR cell in transmission mode

The small internal volume stainless steel IR cell in transmission mode has been described in more detail elsewhere [16]. It allowed in situ treatments of a compressed disk of solid (Φ = 1.8 cm, $m \approx$ 40–240 mg), in the temperature range of 293–800 K with a controlled gas flow rate in the range of 150–2000 cm^3/min at atmospheric pressure selected using different valves and purified by different traps (in particular a liquid nitrogen trap was positioned before the inlet of the IR cell). The temperature of the sample was recorded using a coaxial thermocouple (0.5 mm in diameter) positioned at ≈1 mm of the solid disk. This IR cell allowed studying the adsorbed CO species according to the AEIR procedure for CO partial pressures P_a lower than 20 kPa and adsorption temperatures $T_a < 900$ K. The FTIR spectrometer used with this IR cell was a Nicolet Protegé 460 from ThermoScientific. The IR spectra in transmission mode were quantitatively analyzed after conversion into absorbance units.

2.4. IR cell in diffuse reflectance mode

It is a classical high temperatures DRIFT cell with KBr windows with a collector assembly from Harrick Scientific Corporation (HVC-DR3, Praying Mantis™ type). The sample of catalyst (≈100 mg) was introduced in a small cup positioned on top of a heating cartridge allowing the treatment of the solid in the 300–873 K range (temperature recorded using the thermocouple inserted in the sample holder) with a gas flow rate (<≈200 cm^3/min) at atmospheric pressure. The amount of catalyst allowed obtaining a layer >3 mm that is the limit to assume a 'semi-infinite thick' sample [26,27]. To favor quantitative analysis of the DRIFT data, the catalyst was slightly compressed and then crushed and sized to obtain particles of ≈100 μm diameter. This was a recommendation, to reduce to a reasonable low level, the specular reflectance participation to the recorded spectra [26]. The same procedure was used to prepare particles of (a) KBr, for the calibration procedure and (b) CuO/Al_2O_3 diluted with either Al_2O_3 or KBr for the development of the present study. The gas flow rate passed from the top of the bed of particles to the bottom of the cup.

A second thermocouple (K type coaxial of 0.25 mm) has been positioned on top of the catalyst bed to measure the temperature gradient in the sample of catalyst. The gas regulation, control and purification system was the same for the two IR cells. The FTIR spectrometer used with the IR cell in diffuse reflectance mode was a Nicolet 6700 from ThermoScientific with a MCT detector cooled to 77 K. The DRIFT spectra were transformed by the commercial software using either a pseudo absorbance or the Kubelka–Munk function [23,28].

2.5. Experimental AEIR procedure

The evolutions of the IR bands of the adsorbed CO species on either the partially reduced CuO/Al_2O_3 solid or TiO_2 with the adsorption temperature T_a were followed with the two IR cells according to the following procedure: pretreated solid → He, 300 K → *x*% CO/He (total pressure 1 atm, flow rate = 150 cm^3/min, *x* in the range of 0.8–20) → increase in T_a (5–10 K/min) up to a T_a value < 473 K while the FTIR spectra of the adsorbed species were recorded periodically. After the highest adsorption temperature, the solid was cooled in the presence of *x*% CO/He and the spectra were compared to those recorded in the course of the heating stage to reveal a possible modification of the catalyst during the CO adsorption at high temperatures. Several successive heating/cooling cycles were performed to ascertain the reproductibility of the observations. For the CuO/Al_2O_3 catalyst, we have previously shown (24) that the deep reduction of the CuO particles with superficial Cu^+ sites to Cu°-containing particles in the presence of 1% CO/He was operative for $T \geq \approx 473$ K.

2.6. Volumetric measurements using experiments in the transient regime

To support the quantitative analysis of the IR spectra, the coverages of the adsorbed CO species formed on the partially reduced CuO/Al_2O_3 solids at different adsorption temperatures T_a have been quantified by volumetric measurements performed on an analytical system for transient experiments as described previously for the coverages of adsorbed CO species on reduced Pt-, Cu- and Ir-supported (on Al_2O_s) particles [20–22]. Briefly, the composition (molar fractions) of the gas mixture at the outlet of a quartz microreactor containing the pretreated Cu/Al_2O_3 catalyst (weight range of 0.3–0.5 g) was determined by using a mass spectrometer (IPC 400 from Inficon), during switches between gas flow rates (1 atm, 100 cm^3/min) such as for the adsorption of CO at T_a = 300 K: He → *x*% CO/*x*% Ar/He → He. The evolutions of the molar fractions of CO and Ar during the switches provided (a) the total amount of adsorbed CO (irreversible and reversible) and (b) the amount of reversible adsorbed species [20–22].

3. Results and discussion

The main aim of the present study is the comparison of the quantitative analysis of the FTIR spectra recorded either in the transmission or in the diffuse refection mode. To support this comparison we have selected the AEIR procedure that provides the heats of adsorption of adsorbed species. This choice presents a clear advantage as compared to previous literature data with the same objectives as discussed below. We made the choice to apply the AEIR method to the measurements of the heats of adsorption of linearly adsorbed CO species on the $Ti^{+\delta}$ sites of TiO_2 and on the Cu^+ sites of a Cu/Al_2O_3 solid because (a) the low heats of adsorption of these adsorbed species [15,24] limit the increase in T_a that is a favorable situation to minimize the temperature gradient in the sample using the DRIFT cell, (b) the adsorption of CO on TiO_2 P 25 can be easily reproduced in different laboratories, (c) a single adsorbed species is formed on CuO/Al_2O_3 that is a favorable situation for the comparison of the coverage values from IR and volumetric data and (d) the Cu^+ sites are not affected (as compared to Cu° sites) by O_2 traces due to tiny leaks at the mobile parts of the DRIFT cell.

3.1. On the quantitative analysis of DRIFT spectra of adsorbed species

The relationship between the intensity of an IR band characteristic of a chemical species (denoted CS) recorded by DRIFT and the amount of CS in the analyzed sample is provided by the Kubelka–Munk (denoted K–M) theory [28] extending that of Schuster [29]. The K–M theory is a simplified modeling of the diffuse reflectance considering a solid sample positioned on a support of reflectance R_g and characterized by (a) a thickness *d* smaller than the others dimensions and (b) adsorption and scattering coefficients *K* and *S* (units cm^{-1}) respectively. The changes d*I* and d*J* of two opposite light fluxes perpendicular to the surface (denoted $I(x)$ and $J(x)$ for the incident and remitted flux) in a thick layer d*x* ($x = 0$ and $x = d$ at the support and the top of the sample respectively) provide a system of two differential equations [30]. The mathematical resolution of this system, assuming *K* and *S* independent on *x*, gives the expressions of $I(d)$ and $J(d)$ that provide the reflectance of the sample $R = J(d)/I(d)$. For $d \to \infty$ (semi-infinite thick sample) the expression of the reflectance (denoted R_∞) can be simplified to the K–M formula denoted $f(R_\infty)$ [30]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty) \quad (1)$$

Eq. (1) shows that there is a linear relationship between *K* that depends on the amount of CS species and $f(R_\infty)$ allowing to use the DRIFT procedure to quantify the CS species after a calibration procedure. However, experimental procedures do not allow fulfilling easily the different conditions and the simplifications associated to Eq. (1). This explains the different literature data dedicated to the evaluation of the IR diffuse reflectance mode to perform quantitative analysis [23,26,27,31–38] and references therein, in particular for adsorbed species on a solid catalyst [23,26,34–38]. The first major approximation in the use of the K–M formula (1) is due to the experimental procedure: considering that the measurement of $I(d)$ is difficult, it is substituted by the diffusively reflected intensity of a reference sample poorly absorbing and highly scattering such as KBr powder providing a relative reflectance. However, different studies have shown that the K–M function (right part of Eq. (1)) using the relative reflectance does not provide a linear relationship with the amount of CS in the sample [23,32,34] in particular considering adsorbed species [23,34]. Matyshak and Krylov [34] have proposed an adaptation of Eq. (1) in the case of adsorbed species on a solid catalyst. Before adsorption of the gas the powdered catalyst (i.e. CuO/Al_2O_3 or TiO_2 in the present study) constitutes a strongly absorbing material characterized by *K* and *S* and Eq. (1) can be used considering the absolute reflectance. After the adsorption of a gas (i.e. CO in the present study), it is assumed that the adsorption coefficient is modified whereas *S* remains un-modified. The new adsorption coefficient K' is assumed to be [34]:

$$K' = K + \varepsilon C \quad (2)$$

where ε ($cm^2/\mu mol$) and *C* ($\mu mol/cm^3$) are the extinction coefficient and the concentration of the adsorbed species, respectively. This provides from Eq. (1):

$$\frac{K + \varepsilon C}{S} = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} \quad (3)$$

where R'_∞ is the absolute reflectance in the presence of the adsorbed species. Eq. (3) can be rearranged considering Eq. (1) leading to:

$$\frac{2\varepsilon C}{S} = \frac{(1-R'_\infty)^2}{R'_\infty} - \frac{(1-R_\infty)^2}{R_\infty} \quad (4)$$

The interest of Eq. (4) is that it can be simplified [23,34,38] according to different mathematical approximations using the fact that $0 < R'_\infty < R_\infty < 1$ and assuming that the $((R_\infty - R'_\infty)/R_\infty)$ is not too high (the criterion considered in [34] is Cr1: $((R_\infty - R'_\infty)/R_\infty) \ll 2((1-R_\infty)/\sqrt{R_\infty})$). This leads to [34,38]:

$$-\varepsilon C l_{eff} = \ln\left(\frac{R'_\infty}{R_\infty}\right) \quad (5)$$

where l_{eff} (unit m) is the effective optical length of the sample [34,38] (note that the right part of Eq. (5) defines a pseudo absorbance unit by comparison with the IR transmission mode [23]). Eq. (5) leads to strong similarities in the experimental procedures of the diffuse reflectance and transmission mode: the IR spectra must be recorded before and after adsorption of the gases to determine the relative reflectance. In line with the criterion Cr1 of Matyshak and Krylov [34], Sirita et al. [23] have shown that Eq. (5) is justified if the relative reflectance is higher than 0.6. In this range of values, a non-linear relationship between the IR band intensities in K–M unit and the amounts of adsorbed species in the sample [23] is observed using the relative reflectance in Eq. (1). It must be noted that the Cr1 criterion [34] is related to the absolute reflectance of the catalyst and simple calculations show that the lower R_∞ the larger the relative reflectance range satisfying the criterion Cr1.

Considering the experimental microkinetic approach of the adsorbed species using IR spectroscopy, the experiments often consist using the decrease in the coverage of the adsorbed species as a function of an experimental parameter (i.e. time on stream, partial pressure). The decrease in the amount of adsorbed species is associated with the increase in the relative reflectance that favors the design of experiments based on the respect of the Cr1 criterion at the highest coverage. The DRIFT experiments have been designed according to this view point: at the highest coverage of the adsorbed CO species, the value of relative reflectance must be >0.5. Note that whereas Sirita et al. [23] controlled the amounts of adsorbed species in the DRIFT cell by successive dilutions of Pt/SiO_2 with SiO_2 (S and K for the solids can be modified), in the present study this amount is controlled by the adsorption equilibrium via T_a and P_a (same sample of solid).

3.2. AEIR method for the adsorption of CO on TiO_2 using the diffuse reflectance mode

After the pretreatment of the TiO_2 solid, the switch He → 10% CO/He at 284 K leads to the detection of an IR band at 2184 cm^{-1} as shown by spectrum a in Fig. 1 (the DRIFT data are presented in pseudo absorbance unit). According to the literature data, this IR band is ascribed to the formation of a linear CO species on the $Ti^{+\delta}$ sites [15] and references therein. The increase in the adsorption temperature T_a with a constant adsorption pressure P_{CO} = 10 kPa leads to the progressive decrease in the intensity of the IR band as shown by spectra a–h in Fig. 1 that are a selection from the recorded spectra. This evolution is qualitatively similar to that observed using the IR cell in transmission mode as studied previously [15]. Using this IR transmission mode, it has been shown, that the coverage of an adsorbed CO species (denoted

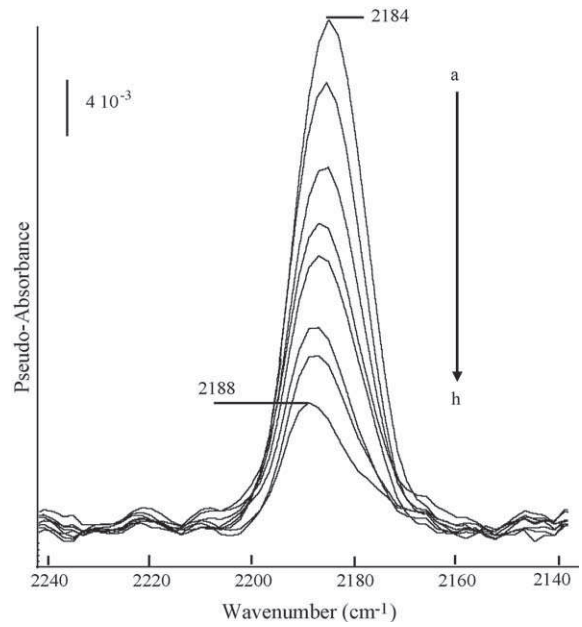


Fig. 1. IR spectra (pseudo absorbance units) in diffuse reflectance mode during the adsorption of 10% CO/He on TiO_2 at different adsorption temperatures T_a. (a–h) T_a = 289, 292, 299, 305, 309, 315, 318, 328 K.

CO_{ads}) is obtained according to:

$$\theta_{CO_{ads}}(T_a) = \frac{A(T_a)}{A_M} \quad (6)$$

where $A(T_a)$ and A_M are the area of the IR band characteristic of the CO_{ads} species at T_a and at the saturation of the sites respectively. The validity of Eq. (6) has been attested by performing a comparison of the values of the coverage by using either IR or volumetric measurements for the linear CO species adsorbed on Pt°, Cu° and Ir° sites [20–22]. To evaluate the possibility of a quantitative use of the IR data in diffuse reflectance mode, we applied the AEIR procedure to the data in Fig. 1 assuming that Eq. (6) can be used to obtain an experimental curve $\theta_{CO_{ads}}(T_a)$. The comparison of the heats of adsorption obtained using the DRIFT mode to those previously determined by using the IR transmission mode [15] allows us to conclude on the possibility of performing quantitative analysis using DRIFT.

The saturation of the sites for the determination of A_M is usually attested at the lowest adsorption temperature by determining the range of adsorption pressure in which the intensity of the IR band remains un-modified. However, for the adsorption of CO on the $Ti^{+\delta}$ sites the saturation is not obtained at room temperature (the lowest adsorption temperature available with the present IR cells) in the available range of adsorption pressure $P_{CO} \leq 20$ kPa [15]. The A_M value in transmission mode has been obtained using an approximation: mainly at T_a = 300 K, the evolution of the IR band area with P_{CO} is treated by the mathematical formalism of the Langmuir adsorption model [15]. Considering the aims of the present study, a different procedure has been used for the determination of the A_M value using the diffuse reflectance mode. We consider that the coverage of the linear CO species at 300 K for P_{CO} = 10 kPa (denoted θ(300 K, 10 kPa)) is that measured previously using the IR transmission mode [15], then the A_M value associated to the experiment using the diffuse reflectance mode is $A_M = A(300\text{ K})/\theta(300\text{ K}, 10\text{ kPa})$ where A(300 K) is the IR band area at 300 K measured from the data in Fig. 1. This allows us to determine, by using Eq. (6), the experimental curve $\theta(T_a)$ for P_{CO} = 10 kPa as shown by the symbols ● in Fig. 2. Note that the

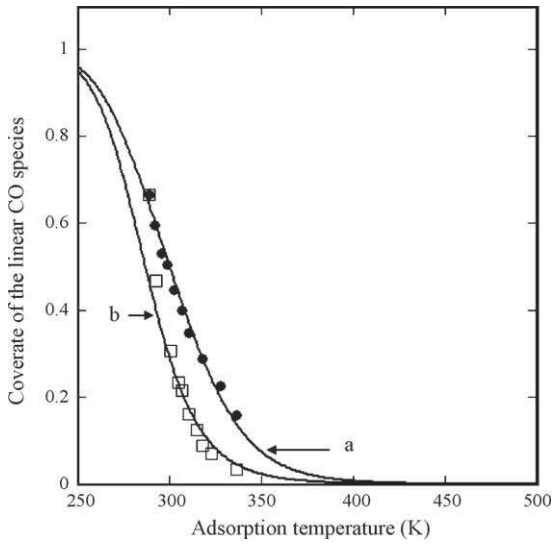


Fig. 2. Experimental and theoretical coverages for the adsorption of CO (P_{CO} = 10 kPa) on TiO_2 at different adsorption temperatures T_a. ● and □ experimental data using the pseudo absorbance and K–M units respectively; (a) and (b) theoretical curves considering the Temkin adsorption (see the text for more details).

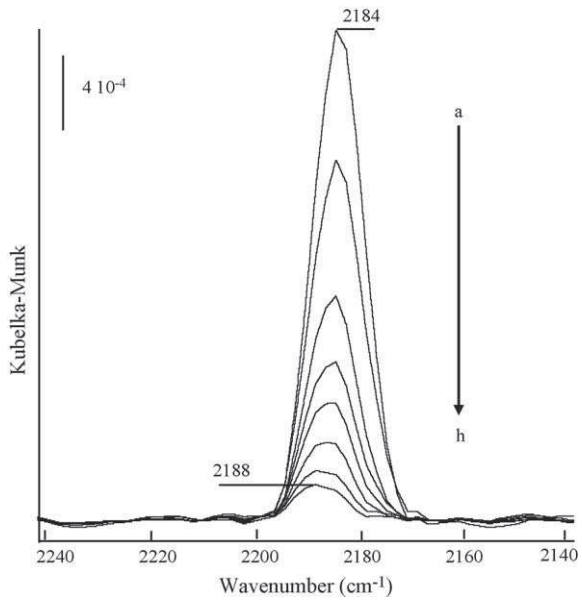


Fig. 3. IR spectra (Kubelka–Munk units) in diffuse reflectance mode during the adsorption of 10% CO/He on TiO_2 at different adsorption temperatures T_a. (a–h) T_a = 289, 292, 299, 305, 309, 315, 318, 328 K.

intensity of the IR band at 2184 cm^{-1} for the same coverage of the surface is significantly lower in the diffuse reflectance mode than in the transmission mode (i.e. at 300 K for P_{CO} = 10 kPa; there is a factor ≈10 in favor of the transmission mode). This explains that it is not possible to obtain accurate values of the coverage for $\theta < 0.15$ in diffuse reflectance mode. According to the AEIR procedure the heats of adsorption of the linear CO species are obtained comparing the experimental curve $\theta(T_a)$ in Fig. 2 to a theoretical curve obtained considering the generalized expression of the Temkin's model [11–16].

$$\theta = \frac{RT_a}{\Delta E}\ln\left(\frac{1+K_0P_a}{1+K_1P_a}\right) \quad (7)$$

where ΔE is the difference in the heats of adsorption at $\theta = 0$ (E_0) and $\theta = 1$ (E_1), K_0 and K_1 are the adsorption coefficients at $\theta = 0$ and $\theta = 1$ respectively. The E_0 and E_1 values are obtained considering that the adsorbed CO species are localized and that the adsorption coefficients are provided by the statistical thermodynamics [11–16].

$$K = \frac{h^3}{k(2\pi mk)^{3/2}}\frac{1}{T_a^{5/2}}\exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT_a}\right) \quad (8)$$

where h is Planck's constant, k is Bolztmann's constant, m is the mass of the molecule, E_d and E_a are the activation energies of desorption and adsorption respectively, while $E = E_d - E_a$ is the heat of adsorption depending of the coverage θ. The E_0 and E_1 values of the adsorbed CO species are those leading to theoretical curves $\theta_x = f(T_a)$ (from expressions (7) and (8) in agreement with the experimental data). For instance, curve a in Fig. 2 that fits the experimental data is obtained by considering E_0 = 50 and E_1 = 39.5 kJ/mol in Eqs. (7) and (8) with P_a = 10 kPa that are the values determined previously using the IR transmission mode [15]. This point shows that the IR spectra recorded in diffuse reflectance mode and treated according to the pseudo absorbance function (considering that criterion Cr1 is satisfied), can be used to obtain quantitative data such as the heats of adsorption of the L CO species on TiO_2. Note that (a) to obtain satisfying fits of the experimental data, the choice of the E_0 and E_1 in the AEIR procedure is limited to short ranges of values 50 ± 2 kJ/mol and 39.5 ± 2 kJ/mol and (b) the differences in the Temkin and Langmuir models for the modelization of the experimental data have been discussed previously [12,16].

Fig. 3 shows the Kubelka–Munk transform of the diffuse reflectance spectra recorded during the increase in T_a at P_{CO} = 10 kPa, and the symbols □ in Fig. 2 provide the experimental curve $\theta_x = f(T_a)$ assuming that Eq. (1) is valid using K–M units. Symbols □ show clearly that the K–M transform provides coverages values lower than the pseudo absorbance unit. This is consistent with the fact that the linear relationship between K–M units and the amount of adsorbed species on the surface is not respected at high relative reflectance values [23,34]. Note that without comparative data (i.e. the transmission mode), the K–M function leads to erroneous evaluations of the heat of adsorption. For instance, Curve b obtained using Eqs. (7) and (8) with E_0 = 43 kJ/mol and E_1 = 42 kJ/mol fits the experimental data for $\theta < 0.4$. So, limiting the study to this coverage range leads to an underestimation of the heat of adsorption (however, it must be noted that curve b does not fit the experimental data for $\theta > 0.4$). This clearly shows that quantitative analysis of the diffuse reflectance spectra of adsorbed CO species by the Kubelka–Munk function leads to a non-linear relationship between the amount of adsorbed CO species on the surface and the intensities of its IR bands for high reflectance values that is a conclusion consistent with that of Sirita et al. [23].

3.3. Experimental procedure of the AEIR method for CO on Cu^+ sites in transmission mode

These experiments have been described in detail previously [21,24,25]. However, they have been repeated on the present catalyst and they are briefly summarized to facilitate the presentation. The adsorption of 0.8% CO/He on the pretreated solid leads to the observation of an IR band at 2115 cm^{-1} with an intensity increasing progressively with time on stream t_a: spectrum a in Fig. 4 is recorded after t_a = 2 min. This IR band is ascribed to a linear CO species adsorbed on Cu^+ sites in agreement with literature data [24,39] and references therein. The increase in the IR band with t_a is associated to the formation of new IR bands at 1654, 1438 and 1230 cm^{-1} that can be ascribed to ascribed to bicarbonate species ($HOCO_{2ads}$) on the support: ν_{as}(OCO), ν_s(OCO)

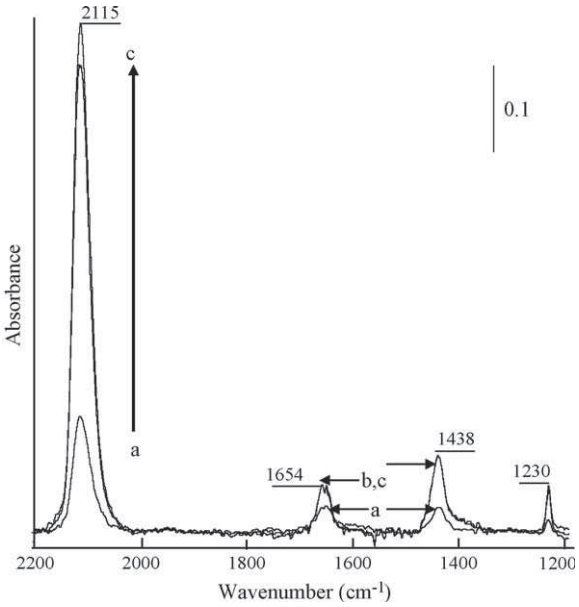


Fig. 4. IR spectra in transmission mode during the adsorption of 0.8% CO/He at 300 K on the partially reduced Cu/Al_2O_3. (a) After the pretreatment procedure, (b) after a heating (to 453 K)/cooling cycle in 0.8% CO/He and (c) after adsorption of 10% CO/He following spectrum (b).

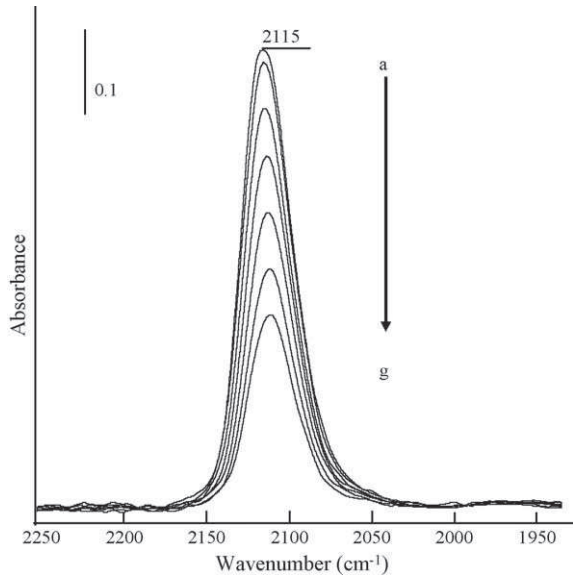


Fig. 5. IR spectra in transmission mode during the adsorption of 0.8% CO/He on the partially reduced Cu/Al_2O_3 solid at different adsorption temperatures T_a. (a–g) T_a = 289, 313, 353, 393, 423, 443, 463 K.

and δ(COH) respectively [40,41]. This species is due to the adsorption (on the support) of CO_2 coming from the reduction of the surface of the CuO particles as discussed previously [24]. After an increase in T_a to 453 K followed by a cooling stage to 300 K in the presence of 0.8% CO/He spectrum b in Fig. 4 is recorded: the comparison with spectrum a indicates that the number of superficial Cu^+ has been multiplied by 3.9 associated to the increase in the amount of bicarbonate species. A new cycle heating to 453 K/cooling to 300 K leads to a spectrum (not shown) overlapping the spectrum b in Fig. 4 indicating that the surface is stabilized. These data are consistent with our previous observations and they are explained by the fact that deep reduction of the CuO particles to Cu° starts in the presence of CO at $T > \approx 473$ K [24]. Spectrum c in Fig. 4 is recorded at 300 K after the switch 0.8% CO/He $\rightarrow$ 10% CO/He on the stabilized solid (after spectrum b). There is a slight increase in the intensity of the IR band indicating that the Cu^+ sites are not saturated with P_{CO} = 0.8 kPa. Adsorption pressures > 10 kPa have no impact on the IR band intensity (result not shown) indicating that the Cu^+ sites are saturated for P_{CO} = 10 kPa. According to Eq. (6), this indicates that the coverage of the sites at 300 K for P_{CO} = 0.8 kPa is 0.93. The experimental procedure of the AEIR method has been applied to a stabilized solid. Fig. 5 gives the evolution of the intensity of the IR band at 2115 cm^{-1} with the increase in T_a for P_{CO} = 0.8 kPa. The highest adsorption temperature has been limited to 463 K to prevent a deep reduction of Cu^+ to Cu°. It can be observed that the IR band decreases progressively with the increase in T_a at the constant adsorption pressure. This is due to the modification of the adsorption equilibrium leading to the decrease in the coverage of the linear CO species. Using Eq. (6) the data in Fig. 5 provide the evolution of the coverage of the L CO species on the Cu^+ sites as shown by the symbols ● in Fig. 6. Curve a in Fig. 6 is obtained using E_0 = 115 kJ/mol and E_1 = 49 kJ/mol in Eqs. (7) and (8). These values are consistent with previous measurement on a similar catalyst: E_0 = 115 kJ/mol and E_1 = 58 kJ/mol [24]. The lower E_1 value in the present study is probably due to differences in the preparation procedure and possibly to the presence of traces of chlorine that have a similar impact on the heats of adsorption of a linear CO species adsorbed on the Cu° sites [25]. Considering the main objective of the present study we have not deeply investigated the reason for the slight difference in the E_1 value for catalysts of similar composition.

3.4. Coverage of the adsorbed CO species on Cu^+ sites using volumetric measurements

Volumetric measurements using MS have been performed to attest the validity of Eq. (6) for the linear CO species on the Cu^+ sites considering the IR transmission mode as performed previously for reduced metal sites [20–22]. The IR data in Fig. 4 show that the

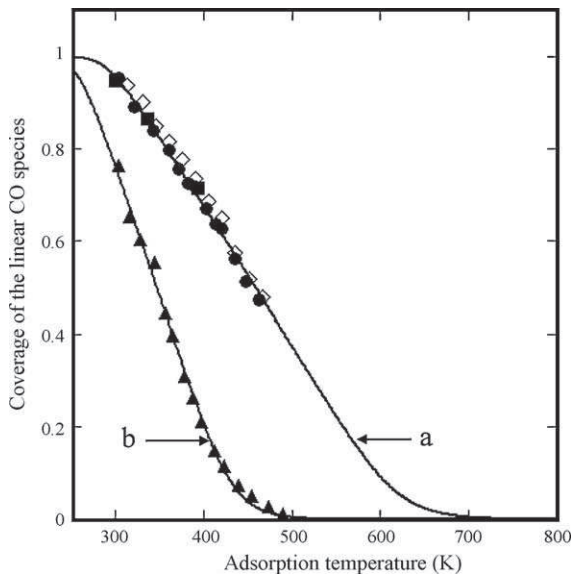


Fig. 6. Experimental and theoretical coverages during the adsorption of CO on the Cu^+ sites on a partially reduced Cu/Al_2O_3 solid (diluted either with Al_2O_3 of KBr) at different adsorption temperatures T_a for P_{CO} = 0.8 kPa. ● and ◇ experimental data using the transmission and the diffuse reflectance mode (pseudo absorbance units) respectively for a dilution with alumina; ■: experimental data on Cu/Al_2O_3 using volumetric measurements; ▲: experimental data using the diffuse reflectance mode (pseudo absorbance units) for a dilution of Cu/Al_2O_3 with KBr; (a) and (b) theoretical curves considering the Temkin adsorption model (see the text for more details).

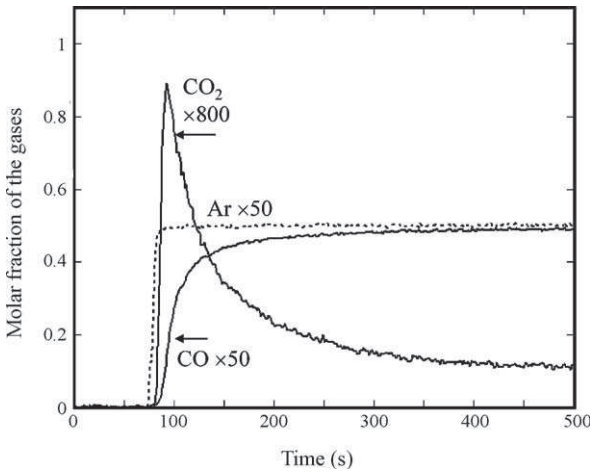


Fig. 7. Evolutions of the molar fractions of the gases at the outlet of a microreactor during the adsorption of 1% CO/He at T_a = 393 K on the pretreated Cu/Al_2O_3 solid.

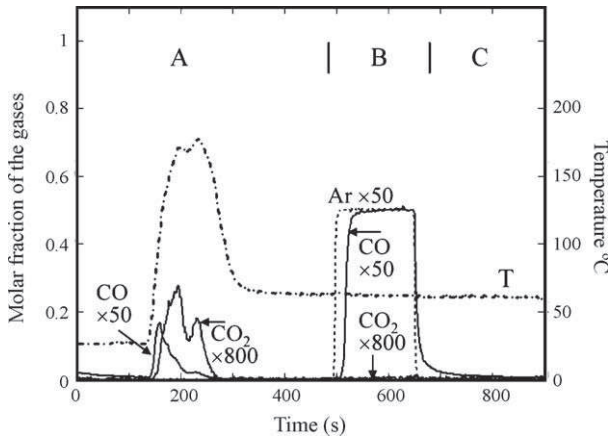


Fig. 9. Evolutions of the molar fractions of the gases at the outlet of a microreactor during (a) the desorption at 443 K after adsorption at 300 K and (b) adsorption of 1% CO/He at 334 K. (A) TPD after adsorption of 1% CO/He at 300 K (see Fig. 8); (B) adsorption of 1% CO/He at 334 K; and (C) desorption in helium.

adsorption of CO on the freshly pretreated solid (for P_{CO} = 0.8 kPa) leads to the increase in the number of Cu^+ sites with time on stream due to the superficial reduction of the CuO particles. This requires performing the volumetric measurements on the stabilized CuO/Al_2O_3 solid. Fig. 7 shows the evolution of the molar fractions of the gases during the switch He → 1% CO/1% Ar/He performed at 493 K on the pretreated Cu/Al_2O_3 solid. The introduction of CO is associated to a production of CO_2 due to the reduction of the surface of the solid forming new Cu^+ sites as observed by IR (spectra a and b in Fig. 4). The quantitative analysis of the data in Fig. 7 [20–22] indicates that the amount of CO_2 produced during the experiments is 36 μmol/g and that of CO consumed is 121 μmol/g. This leads to 121 − 36 = 85 μmol/g of CO adsorbed: L CO on Cu^+ and bicarbonate species on the support (see Fig. 4) due to the adsorption of a fraction of the CO_2. After the experiments providing Fig. 7, a switch 1% CO/1% Ar/He → He is performed and the temperature is increased to 443 K to desorb the L CO species on the Cu^+ sites. Then the solid is cooled to 300 K to perform the adsorption of CO. Part A in Fig. 8 shows the evolution of the molar fractions of the gases during the switch He → 1% CO/1% Ar/He: there is no CO_2 production on the stabilized solid, whereas the amount of adsorbed CO is: 69 μmol/g, due to the formation of the L CO species. Part B in Fig. 8 shows the evolution of the molar fractions of the gases during the switch 1% CO/1% Ar/He → He: a fraction of the L CO species desorbs (28 μmol/g). Part C in Fig. 8 shows that the same amount is readsorbed during the new switch He → 1% CO/1% Ar/He. The partial desorption of the L CO species is consistent with the increase in its heat of adsorption with the decrease in its coverage as determined in the present study and previously [24,25]. After a new switch He → 1% CO/1% Ar/He, the temperature is increased in He to 443 K to desorb the L CO species as shown Part A of Fig. 9. A CO_2 production is observed at high temperatures due to either the desorption of a fraction of the bicarbonate species or/and a reduction of the solid by the L CO species. Then the temperature is decreased to 336 K to perform a new adsorption of CO as shown Part C of Fig. 9. There is no CO_2 production and the amount of adsorbed CO species (formation of the L CO species) is 63 μmol/g of catalyst. The amount of CO desorbed during the switch He → 1% CO/1% Ar/He at 336 K is 30 μmol/g. Finally after a new desorption at 443 K, the temperature is decreased to 393 K and the adsorption of CO is performed as shown in Fig. 10. The adsorption is associated to a small production of CO_2: 7 μmol/g whereas the CO consumption is 59 μmol/g. Assuming that there is no significant adsorption of CO_2 due to the saturation of the alumina surface by the bicarbonate species during the previous experiments, this indicates that the L CO species on

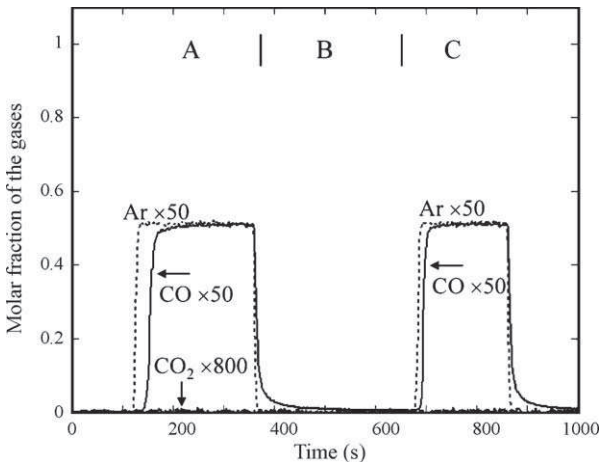


Fig. 8. Evolutions of the molar fractions of the gases at the outlet of a microreactor during the adsorption of 1% CO/He at T_a = 300 K after adsorption of CO at 493 K on the pretreated Cu/Al_2O_3 solid (Fig. 7) following by desorption at 463 K. (A) Adsorption of 1% CO/He; (B) desorption in helium; and (C) readsorption of 1% CO/He.

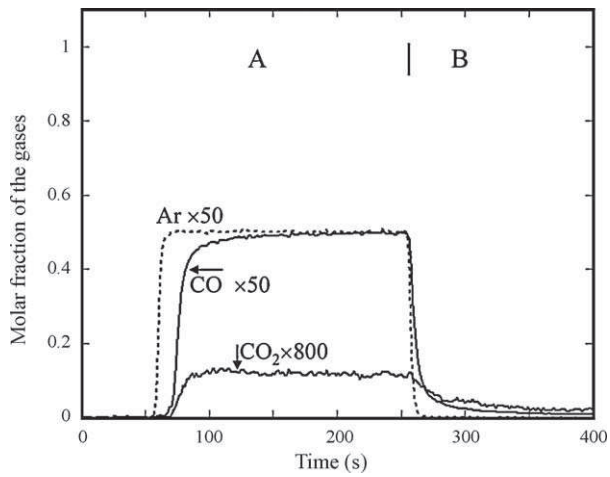


Fig. 10. Evolutions of the molar fractions of the gases at the outlet of a microreactor during the adsorption of 1% CO/He at T_a = 393 K on the pretreated Cu/Al_2O_3 solid (Fig. 9). (A) Adsorption of 1% CO/He and (B) desorption in helium.

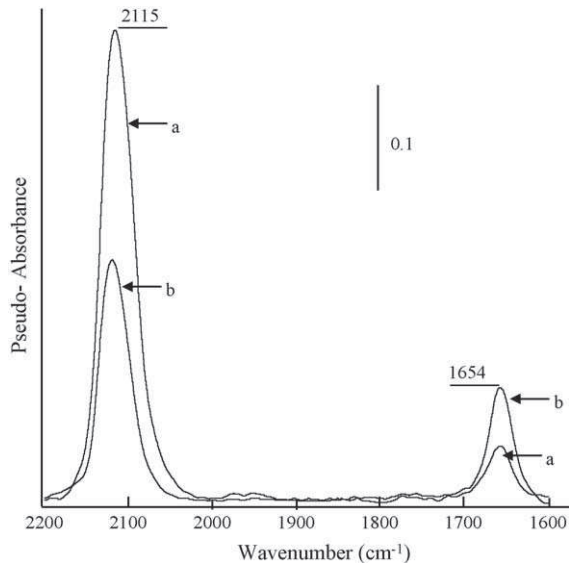


Fig. 11. IR spectra (pseudo absorbance units) in diffuse reflectance mode during the adsorption of 0.8% CO/He at 300 K on the partially reduced Cu/Al_2O_3 solid either pure (a) or diluted (75%) with Al_2O_3 (b).

the Cu^+ sites is 52 μmol/g. Considering from the IR data that the coverage of the L CO species at 300 K for an adsorption pressure 1 kPa is 0.94, it comes from the volumetric measurements that the coverages of the L CO species are θ(300 K) = 0.94; θ(336 K) = (63/69) × 0.94 = 0.85 and θ (393) = (52/69) × 0.94 = 0.71. These values are reported as symbols ■ in Fig. 6 showing that they are consistent with those obtained by the IR data in transmission mode. This confirms clearly the validity of Eq. (6) for the linear CO species formed on the Cu^+ sites as shown previously for reduced metal particles [20–22]. These volumetric measurements attest of the linear relationship between the IR band area in transmission mode and the amounts of adsorbed species on the Cu^+ sites offering a way to estimate if a similar relationship is observed considering the diffuse reflectance mode.

3.5. AEIR method for CO on Cu^+ sites using diffuse reflectance mode

Similarly to the adsorption of CO on TiO_2, the IR spectra are treated by using the pseudo absorbance function considering that the experiments are designed to maintain the relative reflectance values higher than 0.5. This has been realized by diluting the Cu/Al_2O_3 catalyst with the pure alumina support. For instance, spectrum a (in absorbance mode) in Fig. 11 is recorded at 300 K on the pure Cu/Al_2O_3 catalyst after a first heating (to 463 K)/cooling cycle in the presence of 0.8% CO/He: at the maximum of the IR band of the L CO species on Cu^+ (2115 cm^{-1}) the relative reflectance is lower than 0.6. Spectrum b is obtained according to the same experimental procedure using a solid obtained by dilution (75% by weight) of Cu/Al_2O_3 by Al_2O_3: at the maximum of the IR band of the L CO species the relative reflectance is higher than 0.6 allowing to respect the criterion Cr1. Note that the IR band of the bicarbonate species at 1654 cm^{-1} is higher after the dilution indicating that they are favored by the presence of a free Al_2O_3 surface. Fig. 12 shows the evolution of the intensity of the IR band of the L CO species on the Cu^+ during the increase in T_a with a constant adsorption pressure P_{CO} = 0.8 kPa. The observations are qualitatively similar to those in transmission mode (Fig. 5). The symbols ◇ in Fig. 6 give the evolution of the coverage of the L CO species on Cu^+ from the data in Fig. 12 considering Eq. (6) (A_M for the diffuse reflectance mode is determined as for the transmission mode). It can be observed that the experimental curve $\theta(T_a)$ for P_{CO} = 0.8 kPa is very similar to that obtained using the transmission mode even if the values of the coverage are slightly higher in the coverage range 0.85–0.55.

The design of the experiments in DRIFT mode requires the dilution of the CuO/Al_2O_3 catalyst to maintain the relative reflectance values higher than ≈0.5. We have studied the impact of the substitution of Al_2O_3 by KBr for the dilution of CuO/Al_2O_3. A dilution by 50% (weight %) before obtaining particles of 100 μm allows us to respect Cr1. Fig. 13 shows the evolution of the IR band of the L CO species on Cu^+ with the increase in T_a after a first heating (to 463 K)-cooling cycle in 0.8% CO/He. Qualitatively the observations are similar to those in Fig. 12, however, (a) the position of the IR band is slightly modified by the KBr dilution: 2118 cm^{-1} indicating an interaction between KBr and the Cu^+ sites and (b) for

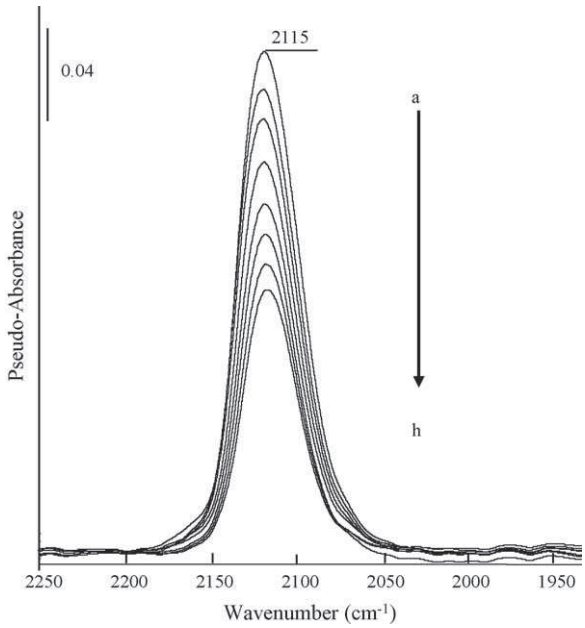


Fig. 12. IR spectra (pseudo absorbance units) in diffuse reflectance mode during the adsorption of 0.8% CO/He on the partially reduced Cu/Al_2O_3 solid diluted (75%) by Al_2O_3 at different adsorption temperatures T_a. (a–h) T_a = 296, 315, 343, 378, 413, 433, 453, 469 K.

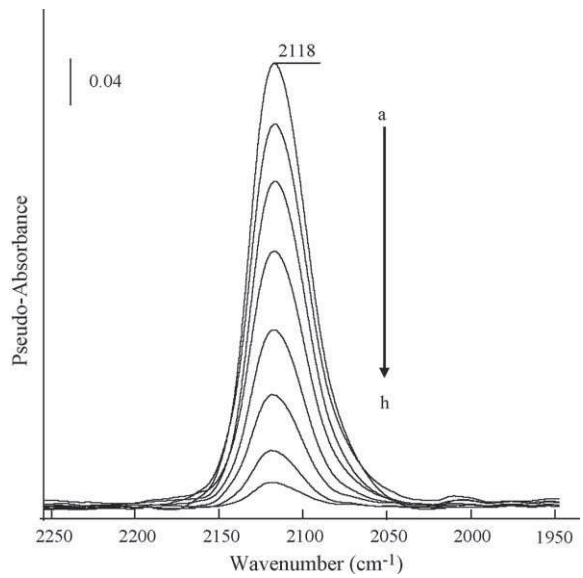


Fig. 13. IR spectra (pseudo absorbance units) in diffuse reflectance mode during the adsorption of 0.8% CO/He on the partially reduced Cu/Al_2O_3 solid diluted (50%) by KBr at different adsorption temperatures T_a. (a–h) T_a = 293, 315, 331, 351, 373, 398, 424, 458 K.

the same T_a value the IR band is significantly lower for the dilution with KBr than alumina. This last point (a) indicates that the heat of adsorption of the L CO species on Cu^+ is affected by the presence of KBr and (b) requires the evaluation of the new A_M value for the $CuO/Al_2O_3/KBr$ mixture by using the impact of the adsorption pressure ($P_{CO} < 20$ kPa) on the IR band intensity at 300 K as performed previously [24,25] (result not shown). Eq. (6) provides the experimental curve $\theta(T_a)$ of the L CO species on the Cu^+ sites as shown by symbols ▲ in Fig. 6. Curve b is obtained using E_0 = 73 kJ/mol and E_1 = 43 kJ/mol revealing that the dilution with KBr decreases significantly the heats of adsorption of the L CO species on Cu^+ confirming the interaction between Cu^+ and KBr. This shows that KBr cannot be used as an inert material to obtain a relative reflectance values respecting the criterion Cr1.

4. Conclusion

The present study has shown that similarly to the IR transmission mode, the diffuse reflectance mode provides IR spectra that can be used quantitatively to characterize adsorbed species such as for the measurement of their heats of adsorption by using the AEIR method (linear CO species adsorbed on $Ti^{+\delta}$ and Cu^+ sites in the present study). However, this imposes (a) a design of the experiments to maintain the relative reflectance higher than ≈0.6 (possibly by dilution of the catalyst with the pure support) and (b) the use of the pseudo absorbance function (with the relative reflectance). The experiments described in the present study have been performed on the same sample of solid reinforcing the demonstration by comparison with similar literature data [23,34]. The present study shows that heats of adsorption of adsorbed species formed on catalysts of low IR transmission can be determined by the AEIR method using the diffuse reflectance mode. This allows one to use the experimental microkinetic approach to study a catalytic reaction on a solid characterized by a low IR transmission. This offers a way to extend the application of quantitative analysis of IR spectra of adsorbed species (i.e. AEIR method) to solid of low IR transmission in particular the industrial catalysts.

However, we have encountered a real difficulty using the commercial DRIFT cell: we fail to measure the heats of adsorption of the linear CO species on the Cu° sites of the present Cu/Al_2O_3 catalyst after reduction at 713 K in pure hydrogen. This measurement has been performed without any difficulty using the IR cell in transmission mode [24,25]. This arises from the fact that the amount of oxygen entering by an effusion process through leaks at the different mobile parts of the diffuse reflectance IR cell is too high, leading to a partial oxidation of the Cu° sites during the measurements. This constitutes a damning defect for some studies on reduced catalysts highly sensitive to oxygen such as the Cu° surface in the present solid and asks for an improvement of the air tightness of the IR cell for such experimental conditions. However, those leaks have a limited impact studying catalytic systems linked to reactions in the presence of O_2 that constitutes a large part of the literature data dedicated to the application of diffuse reflectance mode in heterogeneous catalysis.

Acknowledgment

D.B. thanks the "Clusters de Recherche Rhône Alpes Chimie" for its contribution to the purchase of a FTIR spectrometer.

References

[1] J.A. Dumesic, D.F. Rudd, L.M. Aparicio, J.E. Rekoske, A.A. Treviño, The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, ACS Professional Reference Book, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1993.
[2] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 202 (2001) 34–44.
[3] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 209 (2001) 114–125.
[4] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 222 (2004) 499–510.
[5] L. Retailleau, R. Vonarb, V. Perrichon, E. Jean, D. Bianchi, Energy Fuel 18 (2004) 872–882.
[6] D. Bianchi, A. Ristori, E. Jean, R. Vonarb, Energy Fuel 19 (2005) 1453–1461.
[7] F. Arsac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J.M. Herrmann, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 4202–4212.
[8] F. Arsac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J.M. Herrmann, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 4213–4222.
[9] E. Roze, E. Quinet, V. Caps, D. Bianchi, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8194–8200.
[10] M. Boudart, Catal. Lett. 65 (2000) 1–3.
[11] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 188 (1999) 237–251.
[12] O. Dulaurent, D. Bianchi, Appl. Catal. A 196 (2000) 271–280.
[13] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, Appl. Catal. A 214 (2001) 193–202.
[14] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 192 (2000) 262–272.
[15] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 13010–13015.
[16] T. Chafik, O. Dulaurent, J.L. Gass, D. Bianchi, J. Catal. 179 (1998) 503–514.
[17] S.E. Collins, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, J. Mol. Catal. A: Chem. 281 (2008) 73–78.
[18] T. Diemant, H. Hartmann, J. Bansmann, R.J. Behm, J. Catal. 252 (2007) 171–177.
[19] R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, M. Grass, H. Song, K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, Langmuir 24 (2008) 198–207.
[20] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, J. Catal. 195 (2000) 406–411.
[21] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 7254–7257.
[22] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2665–2671.
[23] J. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, Anal. Chem. 79 (2007) 3912–3918.
[24] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6001–6011.
[25] S. Derrouiche, V. Perrichon, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8588–8591.
[26] B. Li, R.D. Gonzalez, Appl. Spectrosc. 52 (1998) 1488–1491.
[27] K. Moradi, C. Depecker, J. Barbillat, J. Corset, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 43–64.
[28] P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593–601.
[29] A. Schuster, Astrophys. J. 21 (1905) 1–22.
[30] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Catal. Today 49 (1999) 441–451.
[31] Z. Krivacsy, J. Hlavay, Spectrochim. Acta 50 (1994) 2197–2202.
[32] F. Boroumand, J.E. Moser, H. Van den Bergh, Appl. Spectrosc. 46 (1992) 1874–1886.
[33] T. Burger, H.J. Ploss, J. Hukn, S. Ebel, J. Fricke, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1323–1329.
[34] V.A. Matyshak, O.V. Krylov, Catal. Today 25 (1995) 1–88.
[35] A. Dandekar, M.A. Vannice, J. Catal. 178 (1998) 621–639.
[36] J. Müslehiddinoglu, M.A. Vannice, J. Catal. 213 (2003) 305–320.
[37] T.J. Toops, D.B. Smith, W.P. Partridge, Appl. Catal. B: Environ. 58 (2005) 245–254.
[38] V.A. Matyshak, O.V. Krylov, Kinet. Catal. 43 (2002) 391–407.
[39] R. Krishnamurthy, S.S.C. Chuang, K. Ghosal, Appl. Catal. A: Gen. 114 (1994) 109–125.
[40] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S.J. Teichner, Appl. Catal. A: Gen. 105 (1993) 223–249.
[41] M.K. Bollinger, M.A. Vannice, Appl. Catal. B: Environ. 8 (1996) 417–443.

Annexe B

Applied Catalysis A: General 409–410 (2011) 28–38

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

Heats of adsorption of linear CO species adsorbed on reduced Fe/Al_2O_3 catalysts using the AEIR method in diffuse reflectance mode

Julien Couble, Daniel Bianchi *

Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, Bat. Chevreul, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 July 2011
Received in revised form 6 September 2011
Accepted 8 September 2011
Available online 18 September 2011

Keywords:
Quantitative DRIFT
AEIR method
CO adsorption
Iron catalysts
Heats of adsorption

ABSTRACT

IR spectra in diffuse reflectance mode are quantitatively exploited to determine the heats of adsorption of two linearly adsorbed CO species formed on Fe^{2+} and Fe° sites (denoted $L_{Fe^{2+}}$ and $L_{Fe^{\circ}}$ CO species) of reduced x% Fe/Al_2O_3 (wt%, $x = 1$ and 5) catalysts according to the AEIR procedure developed previously using the IR transmission mode. The IR transmission properties of iron containing catalysts are limited particularly for high iron loadings favoring the use of the diffuse reflectance mode. The heats of adsorption of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species linearly vary with the coverage of the sites from $E_{L_{Fe^{2+}(1)}} = 45$ kJ/mol to $E_{L_{Fe^{2+}(0)}} = 66$ kJ/mol at coverage 1 and 0, respectively. These values are modified by the presence of neither Fe° sites nor carbonaceous adsorbed species. The heats of adsorption of the $L_{Fe^{\circ}}$ CO species on a C-free iron surface (for adsorption temperature $T_a < 456$ K), linearly vary with its coverage from $E_{L_{Fe^{\circ}(1)}} = 79$ kJ/mol to $E_{L_{Fe^{\circ}(0)}} = 105$ kJ/mol at high and low coverages. For $T_a > 456$ K, the CO dissociation overlaps the CO adsorption equilibrium leading to a C-containing iron surface. The presence of carbonaceous species has no significant impact on the heat of adsorption of the $L_{Fe^{\circ}}$ species at high coverages whereas it increases significantly that at low coverages: $E_{L_{Fe^{\circ}(0)}} = 120$ kJ/mol. Considering reduced iron supported catalysts, the AEIR method is particularly useful because it allows the determination of the individual heats of adsorption of two adsorbed CO species that can be simultaneously present on the surface for high iron loadings. The study confirms that quantitative exploitations of DRIFT spectra are available for well designed experimental conditions offering an alternative for solid catalysts with low IR transmission properties.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The main purpose of heterogeneous catalysis is the modification of the kinetic of a chemical reaction by offering a more favorable route. The impacts of the catalyst on the kinetic of the chemical processes can be studied by different approaches. One of them is the microkinetic approach that is based on a series of concepts and principles that have been summarized by Dumesic et al. [1]. Mainly, the catalytic activity of a solid (i.e. measured in Turnover Frequency: TOF in s^{-1}) is determined as a function of the kinetic parameters of the surface elementary steps controlling the global rate of the reaction. These kinetic parameters can be obtained either experimentally or/and by theoretical calculations (i.e. DFT and classical theories). In previous studies, we have shown for different catalytic reactions on conventional solid catalysts (i.e. involving CO as reactant such as CO/O_2 [2–6] and CO/NO [7] on Pt/Al_2O_3, and reconstruction of gold particles on alumina [8]) that the kinetic parameters of interest can be predominantly obtained by using experimental procedures. This experimental microkinetic approach of the catalytic processes offers different advantages as compared with procedures using either model surfaces (i.e. mono crystals or model particles) or theoretical calculations: it can be a tool for the microkinetic assisted improvement and/or development of catalysts as suggested by Boudart (see foreword of Refs. [1] and [9]).

The experimental microkinetic imposes developing analytical tools and procedures to obtain, from experimental data, the values of the kinetic parameters of the surface elementary steps such as the adsorption coefficients (pre-exponential factor and heat of adsorption), the rate constants (frequency factor and activation energy) and the coverages of the different adsorbed species. The present study is in line with this aim: it shows how IR spectra in diffuse reflectance mode can be used for the determination of the individual heats of adsorption of adsorbed CO species on reduced Fe/Al_2O_3 solids according to the AEIR (adsorption equilibrium infrared spectroscopy) method developed using the IR transmission mode [10–15] and that has been utilized by others groups using either IR transmission [16] or PMIRRAS [17,18] mode.

* Corresponding author. Tel.: +33 0 472431419; fax: +33 0 472448333.
E-mail address: daniel.bianchi@ircelyon.univ-lyon1.fr (D. Bianchi).

0926-860X/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apcata.2011.09.016

A key point of the AEIR method is that the intensity of an IR band characteristic of an adsorbed species must be proportional to its amount on the surface. This facilitates the exploitation of the experimental data. For the IR transmission mode, this has been verified experimentally for the adsorbed CO species formed on the Pt°- [19], Cu°- [20] and Ir°- [21] sites of reduced metal particles supported on Al_2O_3, by following the change of their adsorption equilibrium coverages using either the absorbance unit or volumetric measurements. In a previous study [22], it has been shown that quantitative exploitation of IR spectra in diffuse reflectance mode can be performed to measure the heats of adsorbed CO species on metal oxides (TiO_2 and CuO/Al_2O_3) using the AEIR procedure, provided that the design of the experiments respects some criteria in line with the works of Matyshak and Krylov [23] and Meunier et al. [24,25]. However, in Ref. [22] we have indicated in the conclusions that we failed applying the AEIR method using the IR cell in diffuse reflectance mode on reduced metal supported catalysts due to a contamination of the gas mixtures by oxygen traces entering by effusion processes through tiny leaks. This was a significant drawback of a DRIFT Cell. In the present study after identifying the location of these leaks, it is shown how to solve this problem, using the measurement of the heats of adsorption of a linear CO species on the Cu° sites of a reduced Cu/Al_2O_3 solid as a proof by comparison with a previous work using IR transmission mode [26]. Then the DRIFT cell is used to measure the heats of adsorption of two linearly adsorbed CO species on Fe^{2+} and Fe° sites of x% Fe/Al_2O_3 solids (x = 1 and 5) having poor IR transmission properties at high loading. The interests of these measurements are linked to the well known catalytic properties of iron containing catalysts for the CO/H_2 reactions [27,28] and they constitute the first step of an experimental microkinetic approach of these reactions.

2. Experimental

2.1. Catalysts and pretreatments

A chlorine free 4.7% Cu/Al_2O_3 (in wt%) catalyst has been prepared using copper nitrate and Al_2O_3 from Rhodia (531P, BET area of 115 m^2/g) according to the incipient wetness method described in more details previously [26]. Briefly, the alumina was impregnated with an appropriated aqueous solution of $Cu(NO_3)_2$, 3 H_2O and then the solvent was evaporated slowly at 353 K. After crushing, the powder was dried at 383 K in air and then treated at 673 K in O_2 to decompose the nitrate. After a purge in N_2, the solid was reduced in H_2 at 773 K during 6 h, cooled to 300 K in H_2, purged in N_2 and stored in air before use. The iron catalysts x wt%Fe/Al_2O_3 (x = 1 and 5) were prepared according the same procedure using the appropriate amount of $FeNO_3{\cdot}9H_2O$ and alumina from Degussa (110 m^2/g). After the treatment in air at 713 K, the solids were stored and then reduced in situ on the different analytical systems.

2.2. IR cells

2.2.1. Transmission mode

Few experiments have been performed using a small internal volume stainless steel IR cell in transmission mode described in more detail previously [10]. Briefly, it allowed in situ treatments of a compressed disk of solid (Φ = 1.8 cm, $m \approx$ 40–240 mg), in the temperature range of 293–800 K with a controlled gas flow rate in the range of 150–2000 cm^3/min at atmospheric pressure selected using different valves and purified by different traps (in particular a liquid nitrogen trap was positioned before the inlet of the IR cell). This IR cell has been used to develop the AEIR procedure for the measurements of the individual heats of adsorption of adsorbed CO species on reduced metal particles on alumina such as Pt° [29], Cu° [26] and Ni° [30]. This IR Cell is not adapted for solids with low IR transmission properties such as Fe/Al_2O_3 at high iron loadings, justifying the interest for a DRIFT cell. The FTIR spectrometer used with the transmission IR cell was a Nicolet Protégé.

2.2.2. Diffuse reflectance mode

The DRIFT Cell (Praying Mantis™ type HVC-DR3) was from Harrick Scientific Corporation. The sample of catalyst ($\approx$100 mg) was introduced in a small cup positioned on top of an heating cartridge allowing the treatment of the solid in the 300–873 K range (temperature recorded using the thermocouple inserted in the sample holder) with a gas flow rate ($\lessapprox$150 cm^3/min) at atmospheric pressure. The preparation of the catalyst sample for the quantitative exploitation of the IR spectra in diffuse reflectance mode was similar to a previous study [22]: the catalyst is slightly compressed and then crushed and sized to obtained particles of $\approx$100 μm diameter. The gas flow rate passed from the top of the bed of particles to the bottom of the cup. This commercial IR cell has been improved on two main points. Firstly, due to the aims of the AEIR procedure, a second thermocouple (K type coaxial of 0.25 mm) has been positioned on top of the catalyst bed to measure temperature gradient in the sample of catalyst. Secondly, in Ref. [22], dedicated to the measurements the heats of adsorption of adsorbed CO species on $Ti^{\delta+}$ and $Cu^{\delta+}$ sites of TiO_2 and CuO/Al_2O_3 solids using IR diffuse reflectance mode, we have mentioned that we failed to perform similar measurements on the Cu° sites of a reduced 4.7% Cu/Al_2O_3 catalyst. This was due to the contamination of the gas flows by O_2 entering by effusion processes through tiny leaks in the DRIFT Cell. The present study has been performed after the elimination of this contamination using the adsorption of CO on Cu° sites as a test. It has been found that the tiny leaks were located at the sealing of the two KBr windows (maintained whatever the experiment at T < 330 K) on the stainless steal body of the DRIFT cell. The diameter and thickness of the windows were D = 1.5 cm and e = 0.2 cm, respectively whereas the wide of the sealing was $\approx$2 mm. We have observed that the replacement of the sealing and KBr windows allowed the suppression of the O_2 contamination only during a short period of time (3–4 days of experiments). Our opinion was that because KBr is hygroscopic, the air tightness of the sealing was progressively lost in some places due to the presence of H_2O (a) outside (in air) and (b) in inside (in particular during the reduction treatment of the catalysts) the IR cell. The present study has been performed after using CaF_2 windows that are not hygroscopic. In these conditions, the O_2 contamination was prevented for long periods of time allowing performing several experiments on the same of sample of catalyst to verify the reproducibility of the data. The absence of O_2 contamination has been ascertained considering as reference the data of a previous study [26] dedicated to the adsorption of CO on Cu° sites of a reduced 4.7% Cu/Al_2O_3 using the IR Cell in transmission mode. The DRIFT spectra were transformed by the commercial software using the pseudo absorbance mode: $\ln(R'_\infty/R_\infty)$ where R_∞ and R'_∞ are the absolute reflectances before and after the formation of the adsorbed species, respectively. As discussed previously and in agreement with different literature data [23–25], for the quantitative exploitation of the data, the experiments are designed such as $(R_\infty - R'_\infty/R_\infty)$ is not too high (the criterion considered in Ref. [23] is Cr1: $(R_\infty - R'_\infty/R_\infty) \ll 2(1 - R_\infty)/\sqrt{R_\infty}$). This is satisfied if the value of the relative reflectance is >0.5 at the highest coverage of the adsorbed CO species [22]. The FTIR spectrometer used with the DRIFT cell was a Nicolet 6700 from ThermoScientific with a MCT detector cooled to 77 K.

2.3. Experimental AEIR procedure

The evolutions of the IR bands of the adsorbed CO species on the different solids with the adsorption temperature T_a were studied according to the following procedure: in situ pretreated solid → He, 300 K → *x*% CO/He (total pressure 1 atm., flow rate = 200 cm^3/min, *x* in the range of 0.8–20) → increase in T_a (5–10 K/min) until the disappearance of the IR bands of the adsorbed species. Then the solid was cooled in the presence of *x*% CO/He and the spectra were compared to those recorded in the course of the heating stage to reveal a possible modification of the catalyst during the CO adsorption at high temperatures. Several successive heating/cooling cycles were performed to ascertain the reproducibility of the data. All the gases used in the present study were from Air Liquid with the highest available purity: 99.9999% for H_2, He and Ar, 99.997% for CO and 99.9995% for O_2.

2.4. Volumetric measurements using experiments in the transient regime

To support the quantitative exploitation of the IR spectra, the adsorption and reactivity of CO on the Fe/Al_2O_3 solids have been quantified by volumetric measurements performed on an analytical system for transient experiments as described previously [2,20]. Briefly, the composition (molar fractions) of the gas mixture at the outlet of a quartz micro reactor containing the pretreated catalyst (weight range of 0.3–0.5 g) was determined, by using a mass spectrometer (IPC 400 from Inficon), during switches between regulated gas flows (1 atm., flow rate 100 cm^3/min) such as for the adsorption/desorption of CO at T_a = 300 K: He → *x*% CO/*x*% Ar/He → He (Ar was used as tracer). The evolutions of the molar fractions of CO and Ar during the switches provided (a) the total amount of adsorbed CO (irreversible and reversible) and (b) the amount of reversible adsorbed species [2,20]. Temperature programmed experiments and adsorption of CO at high temperatures have been performed to study the impact of the CO dissociation on the measurement of the heats of adsorption.

3. Results and discussion

The main aim of the present study is the determination of the heats of adsorption of molecularly adsorbed CO species on the Fe° and Fe^{2+} sites of reduced Fe/Al_2O_3 catalysts using the AEIR procedure in diffuse reflectance mode. However, considering the conclusion of our previous study [22], we present firstly the measurement of the heat of adsorption of a linear CO species on the Cu° sites of reduced 4.7% Cu/Al_2O_3 to confirm the absence of O_2 contamination after the modifications of the DRIFT cell.

3.1. AEIR procedure for CO adsorbed on Cu°/Al_2O_3 using diffuse reflectance mode

Fig. 1 gives the IR spectra in diffuse reflectance mode after the adsorption of 0.8% CO/He at 300 K on the 4.7% Cu/Al_2O_3 catalyst reduced in H_2 to 713 K (a) before (Fig. 1a) and (b) after (Fig. 1b) the removal of the O_2 contamination. The IR band at 2115 cm^{-1} in spectrum a is ascribed to a linear CO species on Cu^+ sites [26,31] due to the contamination of the different gases by O_2. The main IR band 2092 cm^{-1} in Fig. 1b is ascribed to a linear CO species on the Cu° sites of the deeply reduced solid and the shoulder at 2043 cm^{-1} corresponds to a second linear CO species on different Cu° sites [26,31]. The two adsorbed CO species are not differentiated (denoted $L_{Cu^{\circ}}$ CO species) because they have similar heats of adsorption. Spectrum b is observed un-modified during long adsorption duration showing that the O_2 contamination by effusion processes has been suppressed.

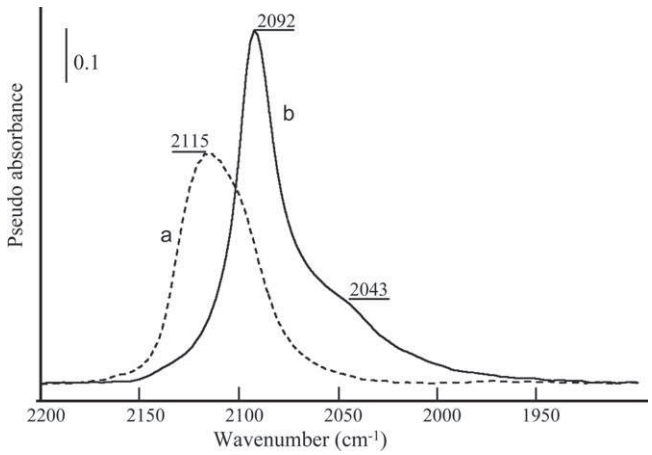


Fig. 1. DRIFT spectra during the adsorption of 0.8% CO/He at 300 K on the reduced Cu/Al_2O_3 catalyst: (a) before and (b) after the elimination of the O_2 contamination by effusion processes through tiny leaks.

The switch 0.8% CO/He → 5% CO/He does not lead to a significant modification of the intensity of the IR band indicating that the Cu° adsorption sites are saturated at 300 K for P_{CO} = 0.8 kPa. Fig. 2 shows that the increase in T_a for P_{CO} = 0.8 kPa leads to the progressive decrease in the intensity of the IR band of the $L_{Cu^{\circ}}$ species which disappears at T_a > 530 K. The IR band increases during the cooling stage and at 300 K, the spectrum is identical to that recorded before the increase in T_a, showing that there is (a) no formation of Cu^+ sites (absence of O_2 contamination); (b) no significant restructuring of the Cu° particles during the adsorption of CO at high temperatures and (c) no CO dissociation. Successive heating/cooling stages in 0.8% CO/He lead to similar observations. According to the AEIR procedure, the coverage of the $L_{Cu^{\circ}}$ CO species at an adsorption temperature T_a is obtained according to Refs. [19–21]:

$$\theta_{L_{Cu^{\circ}}}(T_a) = \frac{A(T_a)}{A_M} \quad (1)$$

where $A(T_a)$ and A_M are the area of the IR band in pseudo absorbance at T_a and at the saturation of the sites (for $P_a \geq 0.8$ kPa at 300 K), respectively. The symbols ● and □ in Fig. 3 provide the evolutions of the coverage of the $L_{Cu^{\circ}}$ CO species during two successive heating stages. It can be observed the good reproducibility of the data confirming the absence of O_2 contamination.

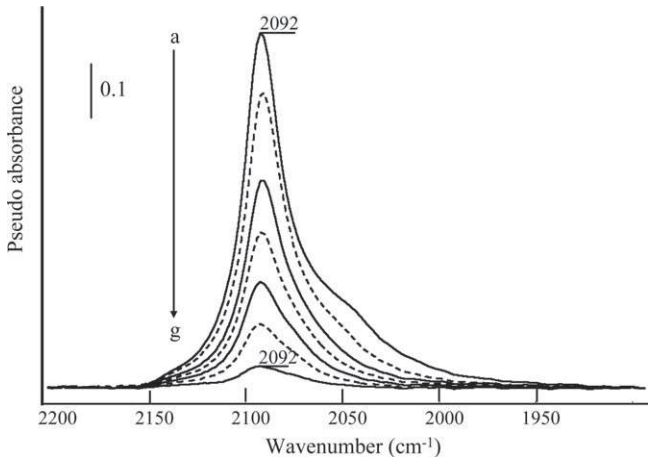


Fig. 2. Evolution of the IR band of the $L_{Cu^{\circ}}$ CO species in diffuse reflectance mode during the adsorption of 0.8% CO/He at different temperatures: (a)–(g) T_a = 303, 361, 401, 421, 440, 461, 501 K.

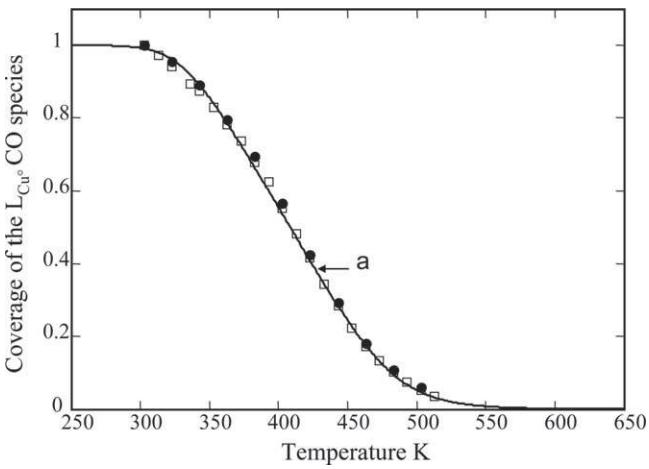


Fig. 3. Experimental and theoretical evolutions of the coverage of the L_{Cu° CO species with the adsorption temperature T_a for P_{CO} = 0.8 kPa: □ and ● experimental coverage during two successive heating stages; (a) theoretical coverage according to Eqs. (2) and (3) using $E_{L_{Cu^\circ(0)}} = 87$ kJ/mol and $E_{L_{Cu^\circ(1)}} = 57$ kJ/mol. (See the text for more details.)

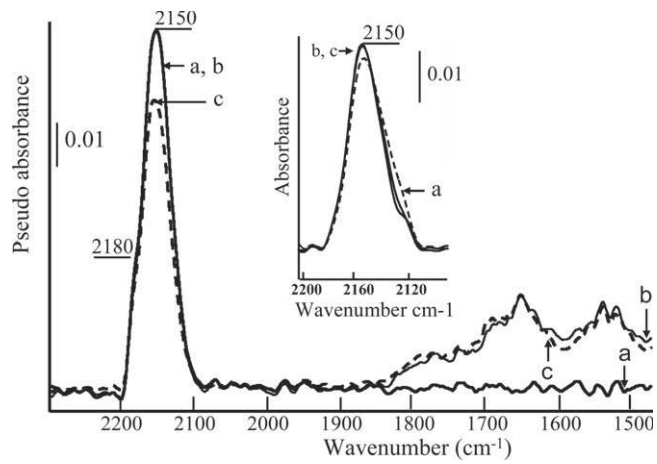


Fig. 4. IR spectra in diffuse reflectance mode of the adsorption of CO/He at 300 K on the reduced 1% Fe/Al_2O_3 catalyst for different experimental conditions. (a) 0.8% CO/He on the reduced solid; (b) 0.8% CO/He after a first heating/cooling stage and (c) 0.4% CO/He after a first heating/cooling stage. Inset: Impact of the adsorption pressure at 300 K on the IR band in transmission mode of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species: (a)–(c) P_{CO} = 10, 15 and 20 kPa.

According to the AEIR procedure the heats of adsorption of the L_{Cu° CO species are determined comparing the experimental curve $\theta(T_a)$ in Fig. 3 to a theoretical curve obtained considering the generalized expression of the Temkin's model [10–15].

$$\theta = \frac{RT_a}{\Delta E} \ln\left(\frac{1 + K_0 \cdot P_a}{1 + K_1 \cdot P_a}\right) \quad (2)$$

where $\Delta E = E_{(0)} - E_{(1)}$, $K_{(0)}$ ($E_{(0)}$) and $K_{(1)}$ ($E_{(1)}$) are the adsorption coefficients (heats of adsorption) at $\theta = 0$ and $\theta = 1$, respectively, R is the perfect gas constant, T_a and P_a are the adsorption temperature and pressure, respectively. The $E_{(0)}$ and $E_{(1)}$ values are obtained considering that the adsorbed CO species are localized and that the adsorption coefficients $K_{(\theta)}$ are provided by the statistical thermodynamics [10–15].

$$K_{(\theta)} = \frac{h^2}{k(2\pi mk)^{3/2}} \frac{1}{T_a^{5/2}} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{ET_a}\right) \quad (3)$$

where h and k are Planck's and Bolztmann's constants, m is the mass of the molecule, E_d and E_a are the activation energies of desorption and adsorption, respectively, while $E_{(\theta)} = E_d - E_a$ is the heat of adsorption depending on the coverage θ. The $E_{(0)}$ and $E_{(1)}$ values of the adsorbed CO species are those leading to theoretical curves $\theta = f(T_a)$ (from Eqs. (2) and (3)) in agreement with the experimental data. For instance, curve a in Fig. 3 that overlaps the experimental data is obtained by considering $E_{L_{Cu^\circ(0)}} = 87$ and $E_{L_{Cu^\circ(1)}} = 57$ kJ/mol in Eqs. (2) and (3) with P_a = 0.8 kPa that are similar to those determined previously using the IR transmission mode: $E_{L_{Cu^\circ(0)}} = 82$ and $E_{L_{Cu^\circ(1)}} = 57$ kJ/mol [26,31]. The difference at low coverage comes probably from the contribution of the L_{Cu° CO species leading to the shoulder at 2045 cm^{-1}: its IR band is more pronounced in Fig. 2 than in our previous works [26]. The very good agreement between the $E_{(0)}$ and $E_{(1)}$ values obtained using the IR spectra either in transmission or in diffuse reflectance mode confirms that this last mode can provide quantitative data on reduced metal supported particles as concluded previously using metal oxides [22].

3.2. AEIR procedure using DRIFT for CO adsorbed on reduced 1% Fe/Al_2O_3

3.2.1. Adsorbed CO species formed on reduced 1% Fe/Al_2O_3

After a treatment at 713 K in O_2 during 20 min followed by a desorption in helium at this temperature during 30 min, the adsorption of 0.8% CO/He at 300 K does not lead to new IR bands. After reduction of the solid for 2 h in H_2 at 713 K the solid is cooled to 300 K and then after purge during 10 min in helium a switch He → 0.8% CO/He is performed. Spectra a in Fig. 4 shows an strong IR band at 2150 cm^{-1} associated to a small shoulder at 2180 cm^{-1} very similar to that recorded by one of us in an early study [32] and by Kazansky et al. [33] on a 1% Fe/Al_2O_3 catalyst prepared using $Fe_3(CO)_{12}$. IR bands in the 2170–2140 cm^{-1} range observed after the adsorption of CO on different reduced Fe/Al_2O_3 and Fe/SiO_2 solids are ascribed to a linear CO species on Fe^{2+} sites [32–35] and reference therein. Wielers et al. [34] consider that an IR band at 2150 cm^{-1} observed after adsorption of CO at 300 K on a reduced (H_2, 773 K) 25% Fe/Al_2O_3 solid (diluted in the alumina support for the IR study in transmission mode) corresponds to Fe^{2+} sites strongly interacting with the support such as surface iron aluminate whereas an IR band observed at 2080 cm^{-1} is ascribed to Fe^{2+} sites on reduced Fe° particles (for instance due to the CO dissociation). This is consistent with a recent study on Fe_2O_3(1 1 1) deposited on Pt(1 1 1) [36]. The fact that the adsorption of CO on Fe^{2+} sites provides different IR bands according to their environment has been shown by Ivanova et al. [35]. The authors have studied the adsorption of CO at 300 K on Fe-FER zeolites: three IR bands in the range 2200–2180 cm^{-1} are ascribed to three distinct Fe^{2+} sites. This suggests that the IR band at 2150 cm^{-1} and the shoulder at 2180 cm^{-1} in the present study, correspond to the adsorption of linear CO species on two Fe^{2+} sites with different environments: the site providing the intense IR band at 2150 cm^{-1} is probably associated to surface iron aluminate [34]. The two IR bands disappear rapidly during the switch 0.8% CO/He → He at 300 K (result not shown) in agreement with [34] and reappear with the same intensity after the switch He → 0.8% CO/He indicating weakly adsorbed CO species with similar heats of adsorption justifying that there are not differentiated (denoted $L_{Fe^{2+}}$ CO species).

3.2.2. Heat of adsorption of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species using the AEIR procedure

The increase in T_a in the presence of 0.8% CO/He leads to the progressive decrease in the intensity of the IR band (Fig. 5, spectra a–i) without any shift and it disappears at ≈420 K considering the accuracy of the measurements. Cooling the solid in the presence of 0.8% CO/He leads to the progressive increase in the IR band. At 300 K, the intensities of the broad IR of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species are

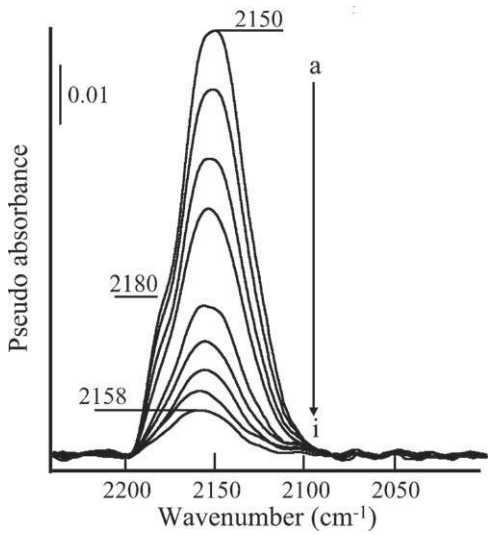


Fig. 5. Evolution of the IR band of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species in diffuse reflectance mode on 1% Fe/Al_2O_3 with the adsorption temperature T_a for 0.8% CO/He: (a)–(i) T_a = 302, 313, 323, 334, 354, 364, 374, 383 and 393 K.

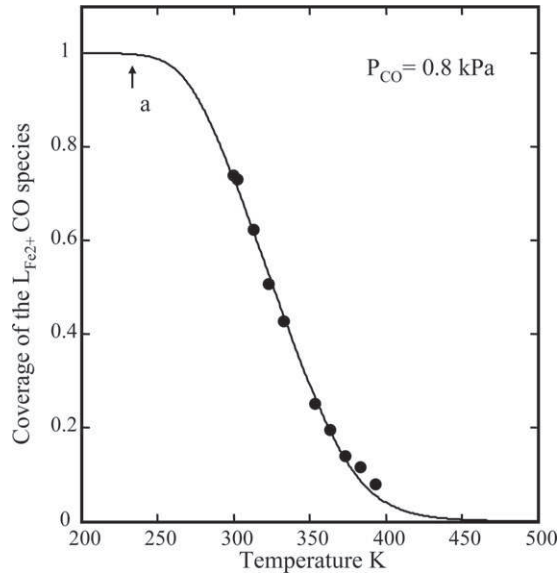


Fig. 6. Experimental (●) and theoretical (continue line, using $E_{L_{Fe^{2+}(0)}}$ = 66 kJ/mol and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}}$ = 45 kJ/mol in Eqs. (2) and (3)) evolutions of the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species with the adsorption temperature T_a for P_{CO} = 0.8 kPa. (See the text for more details.)

identical before heating (Fig. 4a) and after cooling (Fig. 4b) indicating that there is no modification of the Fe^{2+} sites during the heating stage in CO. However, weak IR bands are detected in the range 1800–1300 cm^{-1} after the adsorption of CO at 440 K. Similar IR bands have been observed by Wielers et al. [34] after treatment in CO at 523 K. They can be ascribed to carbonate species formed by different surface processes such as the adsorption of CO_2 formed either by the CO dissociation on a small amount of Fe° particles and/or the reaction of CO with OH groups that may produced either CO_2 on metal oxide surfaces: $CO + OH_{ads} \rightarrow CO_2 + 1/2\ H_2$, or formiate species: $CO + OH_{ads} \rightarrow HCOO_{ads}$ [37]. Note that the formation of those adsorbed species has no impact on the intensity of the IR band of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species. According to Eq. (1) the evolution of the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species during the increase in T_a for P_{CO} = 0.8 kPa can be obtained after the measurement of A_M, the IR band area at saturation of the sites. Due to (a) the highest partial pressure of CO allowing an exploitation of the IR spectra in diffuse reflectance mode: $P_{CO} \approx 5$ kPa and (b) the low heats of adsorption of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species, the A_M value has been obtained studying the change of the intensity of the IR band at 300 K with the increase in P_{CO} in the range 0.4–4 kPa (see Fig. 4b and c for P_{CO} = 0.8 and 0.4 kPa, respectively). Then according to the Langmuir model A_M is obtained using $1/A(P_a) = f(P_a)$ as performed previously for $Ti^{\delta+}$ sites [15]. Symbols ● in Fig. 6 shows the experimental evolution of the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species during the increase in T_a for P_{CO} = 0.8 kPa. Curve a in Fig. 6 that overlaps the experimental data is the theoretical evolution of the coverage according to the Temkin model (Eqs. (2) and (3)) considering $E_{L_{Fe^{2+}(0)}}$ = 66 kJ/mol and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}}$ = 47 kJ/mol.

The iron fraction of the catalysts able to form the $L_{Fe^{2+}}$ CO species has been quantified using the M.S system. Fig. 7 gives the evolution of the molar fractions of gases during the switches He → 0.8% CO/0.8% Ar/He (CO adsorption) → He (CO desorption) performed at 300 K on the reduced 1% Fe/Al_2O_3 catalyst. The amount of adsorbed CO (Part A, Fig. 7) for P_{CO} = 0.8 kPa is obtained from the difference between the Ar and CO molar fractions: 5.4 μmol of CO/g of catalyst. This amount is totally desorbed (Part B, Fig. 7) and readsorbed (Part C, Fig. 7) at 300 K in agreement with the IR data: there is no significant amount of strongly adsorbed CO species on 1%Fe/Al_2O_3. According to the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species for P_{CO} = 0.8 kPa determined by the AEIR procedure, the total amount of Fe^{2+} sites of the reduced 1% Fe/Al_2O_3 catalyst able to adsorb CO is 7 μmol/g of catalyst. This represents ≈4% of the iron content of the catalyst indicating that a large part of iron of the reduced 1% Fe/Al_2O_3 catalyst does not adsorb CO due for instance to (a) the inclusion of iron in the support and/or (b) the presence of iron sites with specific oxidation numbers that do not adsorb CO. Part D in Fig. 7 corresponds to a temperature programmed adsorption equilibrium experiment (denoted TPAE) [38]. The CO peak at T_m = 363 K is due to the decrease in the adsorption equilibrium coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species whereas at T > 456 K there is a small CO consumption maybe due to its dissociation on an iron fraction of the catalyst (see below) assuming that CO_2 remains adsorbed on the alumina support.

To our knowledge, and in agreement with a recent study [39], there is no quantitative literature data on the heats of adsorption of CO on Fe^{2+} sites to establish a comparison with the present $E_{L_{Fe^{2+}(0)}}$ and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}}$ values (for instance on Fe_2O_3(1 1 1) only qualitative comparisons of the thermal stabilities of different adsorbed CO species are discussed [36]). However, Fellah [39] presents DFT calculations associated to the adsorption of CO (at low coverages) on different $Fe^{\delta+}$ sites of a Fe-ZSM-5 solid providing for instance the heats of adsorption and the position of the characteristic IR

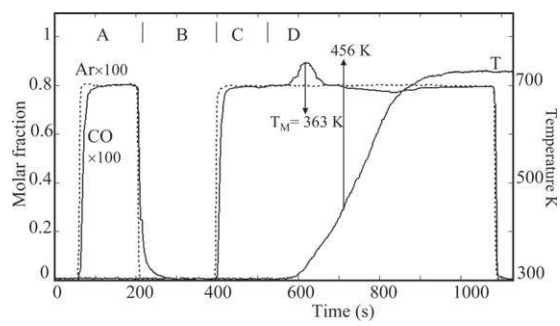


Fig. 7. Study of the adsorption of CO on the reduced 1% Fe/Al_2O_3 catalyst using the MS system. Part A: adsorption of 0.8% CO%/0.8% Ar/He; Part B: desorption in He; Part C: readsorption, Part D: temperature programmed adsorption equilibrium.

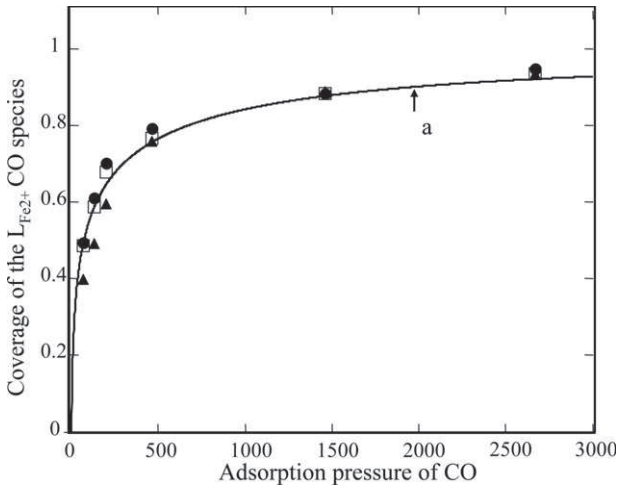


Fig. 8. Experimental and theoretical evolutions of the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species with P_a at T_a = 300 K: □, ● and ▲ experimental coverages according to Figs. 3, 9 and 10 of Ref. [35], respectively and (a) theoretical coverage according to Eqs. (2) and (3) using $E_{L_{Fe^{2+}(0)}} = 65$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}} = 49$ kJ/mol.

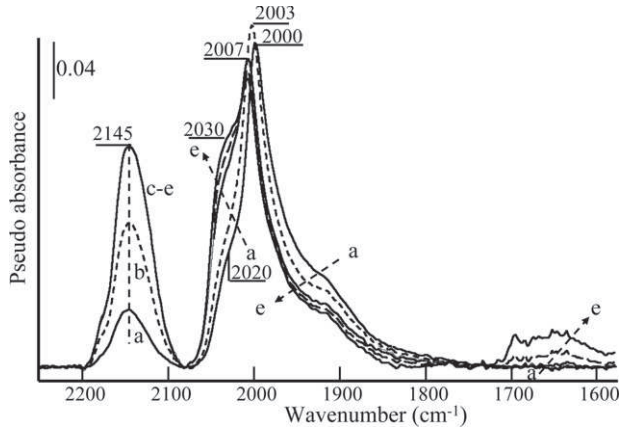


Fig. 9. Evolution of the IR spectra in diffuse reflectance mode during the adsorption at 300 K of 0.8% CO/He on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst with time on stream: (a)–(e) t_a = 0.25, 0.5, 14, 38 and 73 min.

bands. In particular, the author shows that the adsorption of CO on Fe^{2+} sites with different environments: i.e. $[Fe]^{2+}$, $[FeO]^{2+}$ and $[FeOFe]^{2+}$ leads to linear CO species. On $[Fe]^{2+}$, the DFT calculations provide a heat of adsorption of CO of 97.8 kJ/mol with an IR band at 2235 cm^{-1} which are values significantly different than those of the present study. On $[FeO]^{2+}$ and $[FeOFe]^{2+}$, the heats of adsorption of CO are 60.2 and 71.7 kJ/mol (with IR bands at 2180 and 2185 cm^{-1}), respectively. These heats of adsorption values are in very good agreement with $E_{L_{Fe^{2+}(0)}} = 66$ kJ/mol and the fact that the Fe^{2+} sites of 1% Fe/Al_2O_3 seem associated to iron aluminate [34]. According to the DFT calculations, the positions of the IR bands of CO on $[FeO]^{2+}$ and $[FeOFe]^{2+}$ of Fe-ZSM-5 are different than those on the present reduced 1% Fe/Al_2O_3 catalyst probably due to the environment of the sites. However, the positions of the IR bands from the DFT calculations are similar to those observed by Ivanova et al. [35] for the adsorption on CO on Fe^{2+} sites of oxidized and reduced Fe-FER zeolithes: 2192 cm^{-1} at 300 K. The point of interest is that Ivanova et al. [35] have studied the evolutions of the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species at 300 K according to the adsorption equilibrium pressure P_{CO} in the range 67–2670 Pa (see Figs. 3, 9 and 10 in Ref. [35] for 1.1 and 3.7 wt% Fe-FER zeolites). This allows us performing a comparison between the experimental isotherm in Ref. [35] and theoretical curves obtained from Eqs. (2) and (3). Using the height of the IR bands in Figs. 3, 9 and 10 of Ref [35], the evolution of the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species on Fe-FER with P_{CO} at 300 K can be obtained assuming that the coverage for the highest P_{CO} value (2.67 kPa) in Ref. [35] is equal to that measured in the same experimental conditions on 1% Fe/Al_2O_3. This provides symbols □, ■, ▲ in Fig. 8, using the data of Figs. 3, 9 and 10 of Ref. [35], respectively. These experimental isotherms can be compared to the Temkin model. This provides curve a in Fig. 8 which overlaps the experimental data for $E_{(0)}$ = 65 kJ/mol and $E_{(1)}$ = 49 kJ/mol in good agreement with the values obtained using the 1% Fe/Al_2O catalyst and with the DFT calculations on Fe-ZSM-5 [39]. This shows clearly that if the $L_{Fe^{2+}}$ CO species in Ref. [35] and in the present study have different IR bands probably due to differences in the environment of the sites, their heats of adsorption are similar. This shows that the $E_{L_{Fe^{2+}(0)}}$ and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}}$ values of the present study can be reasonably used in a microkinetic approach of catalytic reactions involving adsorbed CO on Fe^{2+} sites.

3.2.3. AEIR procedure on reduced 1% Fe/Al_2O_3 using the transmission mode

The application of the AEIR procedure using the diffuse reflectance mode is a recent development [22] of the tools for the experimental microkinetic approach of the catalytic processes. However, the contribution of the gas phase to the recorded spectra is more significant with the DRIFT cell than with the transmission IR cell. This prevents studying how the intensity of an IR band varies in a large range of adsorption pressures and constitutes a disadvantage for the AEIR method considering the determination of A_M for the adsorbed species with low heats of adsorption. This imposes using the Langmuir model to extract the A_M value for the determination of $\theta(T_a)$. The reduced 1% Fe/Al_2O_3 solid presents good IR transmission properties and the point of interest is that this allows studying the impact of P_{CO} on the IR band area of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species for $P_{CO} \leq 20$ kPa as shown in the inset of Fig. 4 for 10, 15 and 20 kPa. It can be observed that there are no significant differences for $P_{CO} \geq 15$ kPa indicating the full coverage of the Fe^{2+} sites. Using Eqs. (2) and (3) with $E_{L_{Fe^{2+}(0)}} = 66$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}} = 47$ kJ/mol then it is found that the coverage for P_{CO} = 15 and 20 kPa are 0.98 and 0.99, respectively consistent with the inset in Fig. 4 taking into account the accuracy of the measurements. This shows that the procedure used to estimate A_M for the diffuse reflectance mode is reasonable. This comes mainly to the fact that the heat of adsorption of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species varies modestly with the coverage allowing using the Langmuir model as an approximation of the Temkin model for coverage >0.5. The application of the AEIR method using the IR transmission mode (not shown) provides the same $E_{L_{Fe^{2+}(0)}}$ and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}}$ values than with the diffuse reflectance mode. This confirms clearly that quantitative exploitations of diffuse reflectance spectra in pseudo absorbance are allowed taking into account the respect of criteria [22–25].

3.3. AEIR procedure for CO on reduced 5% Fe/Al_2O_3 using diffuse reflectance mode

3.3.1. Adsorption of CO at different temperatures for P_{CO} = 0.8 kPa

After the reduction of the catalyst in hydrogen at 713 K followed by cooling to 300 K in hydrogen, the adsorption of CO is performed according to the following switches $H_2 \rightarrow$ He, 5 min $\rightarrow$ 0.8% CO/He, t_a. After a short adsorption period (t_a = 15 s), Fig. 9 shows that two IR bands are detected at 2145 cm^{-1} and 2000 cm^{-1} with shoulders at 1920 and 2020 cm^{-1}. The IR band at 2145 cm^{-1} (ascribed to a linear CO species on Fe^{2+} sites) increases during the first minute of adsorption (Fig. 9a–c) and remains unmodified for long adsorption

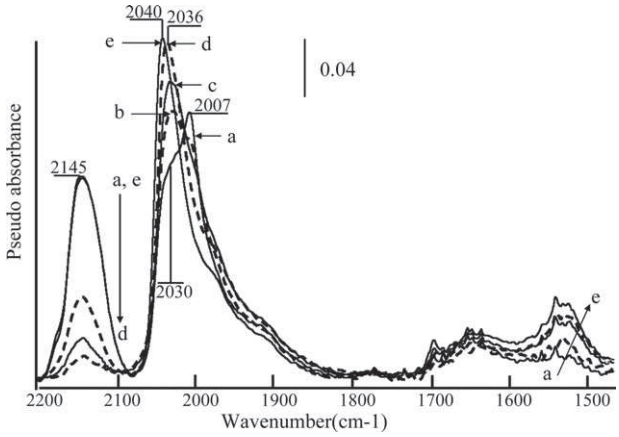


Fig. 10. Evolution of the spectra in diffuse reflectance mode during the increase in T_a for P_{CO} = 0.8 kPa on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst after a pseudo stationary state: (a) after 73 min at 300 K; (b) at 328 K; (c) at 355 K: (d) at 373 K and (e) after a cooling stage from 373 K to 300 K.

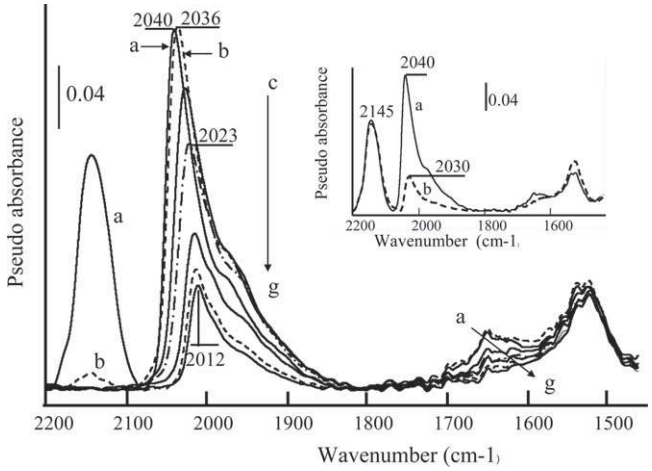


Fig. 11. Evolution of the IR spectra in diffuse reflectance mode on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst with the adsorption temperature T_a for 0.8% CO/He: (a)–(g) T_a = 298, 388, 443, 463, 478, 488 and 503 K. Inset: Comparison of the IR bands for the adsorption of 0.8% CO/He at 300 K after two heating stage (a) 383 K and (b) 503 K.

duration (t_a = 73 min, Fig. 9e). The IR band at 2000 cm^{-1} is progressively modified with the increase in t_a: it decreases and shifts to higher wavenumbers (2007 cm^{-1} for t_a = 73 min, Fig. 9e) whereas the shoulder at 2020 cm^{-1} increases and shifts to higher wavenumbers (2030 cm^{-1} for t_a = 73 min). The different IR bands in the range 2050–2000 cm^{-1} are due to adsorbed CO species on the Fe° surface whereas their modifications with time on stream indicate a progressive transformation of the Fe° surface in the presence of CO. This CO-induced modification of the iron particles has been cited by Wielers et al. [34] who note the increase in an IR band at 2050 cm^{-1} at the expense of an IR band at 2010 cm^{-1}. For T_a > 25 min (Fig. 9), and similarly to 1% Fe/Al_2O_3, IR bands of small intensities are detected below 1700 cm^{-1} ascribed to carbonate species. Fig. 10 shows the evolution of the IR bands during the progressive increase in T_a after spectrum e in Fig. 9 (the IR spectra are recorded after a pseudo steady state at each temperature). It can be observed the progressive transformation of the IR band at 2007 cm^{-1} to an IR band at 2036 cm^{-1} for T_a = 373 K. Note that the IR band at 2145 cm^{-1} decreases with the increase in T_a due to the low heat of adsorption of the adsorbed $L_{Fe^{2+}}$ CO species. Long adsorption duration at 373 K or an increase in T_a to 383 K do not modify significantly the IR spectra indicating that the CO-induced modification of the Fe° surface is achieved. Cooling the solid in the presence of 0.8% CO/He to room temperature (Fig. 10e) increases the IR band of the $L_{Fe^{2+}}$ species (increase in the coverage of the sites) leading to an IR band overlapped with that observed before the modifications of the Fe° particles (Fig. 10a). This shows that there is no creation of new Fe^{2+} sites associated to the transformation of the Fe° surface. However during the decrease in T_a, the small IR bands below 1700 cm^{-1} increase slightly. During the cooling stage from 383 to 300 K, the IR band at 2036 cm^{-1} shifts to 2040 cm^{-1} with a very small increase in its intensity. After spectrum e in Fig. 10, a helium purge at 300 K (not shown) removes the IR band at 2145 cm^{-1} whereas that at 2040 cm^{-1} remains unmodified indicating a strongly adsorbed CO species. This indicates clearly that the heat of adsorption of this species is strongly higher than that of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species. Fig. 11 shows the evolution of the IR band of $L_{Fe°}$ CO species on the reconstructed Fe° surface during the increase in T_a using 0.8% CO/He. In the range 300–390 K, the IR band at 2145 cm^{-1} decreases due to the decrease in the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species whereas that of the adsorbed CO species on Fe° shifts from 2040 to 2036 cm^{-1} without a significant change in its intensity. For higher temperatures this IR band decreases progressively and shifts to 2012 cm^{-1} at 503 K. The exploitation of the data according to the AEIR procedure imposes that the decrease in the IR band with the increase in T_a is only due to the modification of the coverage according to the adsorption equilibrium as observed for the $L_{Fe^{2+}}$ species. However, at high temperatures, different processes can contribute to the decrease in the IR band of the adsorbed CO species on Fe° such as a carbon accumulation due to the CO dissociation. For instance, the IR spectra a and b in the inset in Fig. 11 have been recorded at 300 K after heating the sample in 0.8% CO/He either to 383 K or to 503 K, respectively. This shows that the increase in T_a to 503 K (a) has no significant impact on the IR band of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species and so on the number of Fe^{2+} sites and (b) decreases strongly the number of Fe° sites due to the well known CO dissociation (see below the MS data) on reduced iron catalysts leading to the formation of surface carbon. Note that the IR band of the adsorbed CO species at 300 K is shifted from 2040 cm^{-1} to 2030 cm^{-1} before and after heating in CO to 503 K (inset Fig. 11) indicating a modification of the Fe° sites by the presence of C_{ads} species.

3.3.2. Assignment of the main IR bands after adsorption of CO on reduced 5% Fe/Al_2O_3

Different authors studying the adsorption of CO on reduced iron particles (supported or not) ascribe IR bands in the range 2040–1980 cm^{-1} to linear CO species adsorbed on Fe° sites whereas IR bands in the 1980–1800 cm^{-1} range with weak intensities are mainly ascribed to bridged CO species [33,34,40–43] and reference therein. The simultaneous presence of two IR bands for linear CO species such as in Fig. 10 is often observed [34,40,42]. This leads us to ascribe the IR bands at 2040 cm^{-1} and 2000 cm^{-1} after and before the CO-induced modifications of the iron surface respectively to linear CO species on Fe° sites (denoted $L_{Fe°}$). HREELS or IRRAS studies on iron mono crystals reveal significant differences with supported iron particles. According to the adsorption temperature (in the range 100–300 K) and the coverage of the surface, it is observed between one and three molecular CO species. For the adsorption of CO at 220 K on Fe(1 1 1), Seip et al. [44] indicate (a) a single IR band at 1805 cm^{-1} at low exposure (<1.5 L) that shifts with the increase in the coverage to 1850 cm^{-1} at 6 L: this IR band is ascribed to an inclined bridged CO species formed on "shallow hollow" sites (the two Fe° sites are situated in the first and second layer), (b) for exposures >1.5 L, two new bands are detected at 1530 cm^{-1} and 2000 cm^{-1} that increase with the coverage: they are ascribed to 3-fold coordinated CO species on "deep hollow" sites and linear (on top) CO species, respectively. Similar data are obtained by Bartosch et al. [45] on Fe(1 1 1) after adsorption of CO at 83 K: IR band at

1575, 1860 and 2015 cm^{-1} for a CO exposure of 8 L. Similar experiments have been performed by Moon et al. [46,47] on Fe(1 0 0) at 125 K showing (a) a single IR band at 1210 cm^{-1} at low exposure (<0.2 L) that shifts with the increase in the coverage to 1260 cm^{-1}, (b) a second IR band at 2020 cm^{-1} for 0.3 L that shifts to 2070 cm^{-1} at 1 L. The IR band at 1210 cm^{-1} is ascribed to a 4-fold coordinated CO species that is considered as precursor of the CO dissociation and that at 2020 cm^{-1} to on top CO species [46,47]. Benndorf et al. [48] have obtained similar data after adsorption of CO at 110 K on Fe(1 0 0) with IR bands at 1245 and 2055 cm^{-1} for a CO exposure of 6 L. The dependence of the position of the on top CO species at high coverages on the exposed iron faces: 2000/2015 cm^{-1} on Fe(1 1 1) [44,45] and 2050/2070 on Fe(1 1 0) [46–48] may explain the detection of two IR bands in the 2000–2040 cm^{-1} range on the 5% Fe/Al_2O_3 solid (Figs. 9 and 10). This seems consistent with the progressive transformation of the IR spectra according to either the time on stream in CO (t_a) (Fig. 9) or the adsorption temperature (T_a) (Fig. 10) that can be due to a CO-induced surface reconstruction process of the iron particles similar to that studied in more details on an Au/Al_2O_3 catalyst [8,49]. However, another interpretation of the data in Figs 9 and 10 can be suggested considering the study of Seip et al. on Fe(1 1 1) [44]. Taking into account that the CO dissociation starts at a temperature of around 300–350 K, in parallel to the desorption of the adsorbed CO species, the authors perform the following series of experiments [44]: (a) adsorption of CO at high exposures on a Fe(1 1 1) at 110 K, (b) desorption at 540 K leading to IR bands at 420 and 540 cm^{-1} (without any IR bands in the wavenumber range >1200 cm^{-1}) due to adsorbed C_{ads} and O_{ads} species formed by the CO dissociation and (c) adsorption of CO at low temperature on the C_{ads} and O_{ads} containing Fe(1 1 1) surface leading to an IR band at 1970 cm^{-1} at low coverages which shifts to 2030 cm^{-1} at high coverages. The authors indicate that an iron surface predosed with oxygen alone leads to similar observations [44]. This suggests that the data in Figs. 9 and 10 can be due to the modifications of the Fe° surface by the CO dissociation (impact of t_a and T_a) maybe producing a very small amount of CO_2 explaining the increase in the IR bands below 1700 cm^{-1} in Figs. 9 and 10. However, this dissociation process is limited because after T_a = 373 K, there is no impact of t_a on the intensity of the IR bands. An adsorption temperature T_a > 450 K (see below) must be used to observe a significant CO consumption associated to large carbon deposition and iron carbides formation. It must be noted that the position: 2030 cm^{-1}, of the IR band of the $L_{Fe°}$ CO species on a C_{ads}/O_{ads} containing iron surface (inset Fig. 11) is identical to that cited by Seip et al. [44] at high coverages on Fe(1 1 1) with C_{ads} and O_{ads} species. Moreover, considering (a) the duration of the experiments in Fig. 10 and (b) the remarks of Seip et al. [44] on the impact of O_2 exposures, it cannot be ignored that the adsorption of O_2 presents as very tiny traces in the CO/He gas mixture contributes to the IR band modifications at 300 K. It must be noted that the IR bands below 1700 cm^{-1} after adsorption of CO on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 seem mainly due to the formation of carbonates species similarly to 1% Fe/Al_2O_3. However, it cannot be excluded that 3- or 4-fold adsorbed CO species are present in low amounts on the Fe° surface has observed on iron single crystals [44–48].

3.3.3. Adsorption temperature range for the application of the AEIR procedure

The AEIR procedure can be applied only in the adsorption temperature range preventing the decrease in the number of Fe° sites by the CO dissociation. This temperature range has been determined using the MS system. Fig. 12 (Part A) shows the evolution of the molar fractions of the gases during the adsorption of 0.8% CO/0.8% Ar/He on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst cooled in hydrogen to 300 K according to the following switches: $H_2 \rightarrow He \rightarrow$ 0.8% CO/0.8%Ar/He. The adsorption of CO (total amount 12.9 μmol/g) is associated to the desorption of H_2 (2.9 μmol/g) indicating a competitive adsorption on the Fe° sites. Part B shows that 7.5 μmol CO/g of catalysts are reversibly adsorbed at 300 K corresponding to the $L_{Fe^{2+}}$ CO species. This indicates that the amount of Fe^{2+} sites increases with the iron loading in the 1–5 wt% range (5.4 μmol/g on 1% Fe/Al_2O_3 for P_{CO} = 0.8 kPa). The amount of irreversible adsorbed CO species at 300 K due to $L_{Fe°}$ CO species is 5.4 μmol/g of catalyst. Taking into account the experimental uncertainties, this value suggests that the stoichiometry of the competitive chemisorption is: $2H_{ads} + CO_g \rightarrow L_{Fe°} + H_{2g}$. After Part B in Fig. 12, the switch He → 0.8% CO/1% Ar/He leads to the adsorption of 7.5 μmol of CO/g (Part A, Fig. 13) without hydrogen production: this is consistent with the adsorption of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species. After the adsorption equilibrium, Part B in Fig. 13 shows the evolutions of the molar fractions of the gases during a TPAE experiment. The increase in T_a leads to a CO peak at T_M = 363 K due to the decrease in the absorption equilibrium coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species in parallel to a small hydrogen production that can be tentatively ascribed to an H_2 desorption from the Fe° particles due to the CO-induced modifications of the Fe° particles. For T_a > 456 K, there is a CO consumption associated the formation of CO_2 that indicates that the CO dissociation $2CO \rightarrow C + CO_2$ is operant (however the CO_2 production is lower than the CO consumption probably because a fraction of CO_2 remains adsorbed on the alumina surface). At T_a = 450 K, there is a hydrogen production that increases with T_a maybe due to a reaction of CO with the hydroxyl group of the support: $CO + OH_{ads} \rightarrow CO_2 + 1/2\,H_2$ at the periphery of the Fe° particles. These data show that the T_a range for the application of the AEIR

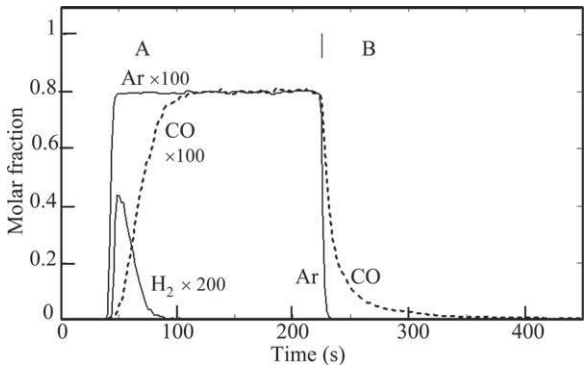


Fig. 12. Study of the adsorption of CO at 300 K on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst using the MS system. Part A: adsorption of 0.8% CO/0.8% Ar/He; Part B: desorption in He.

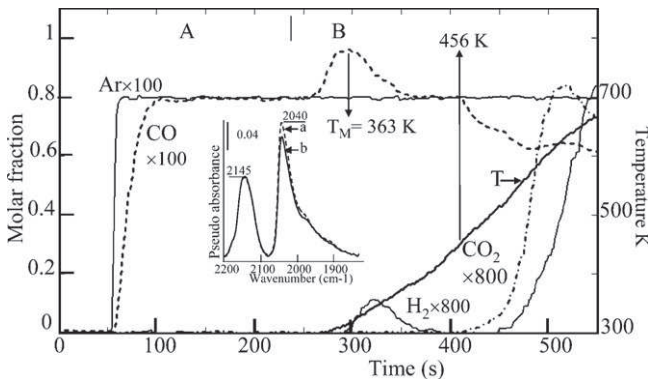


Fig. 13. Study of the adsorption of CO on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst using the MS system. Part A: readsorption of 0.8% CO/0.8%Ar/He after Part B Fig. 12; Part B: temperature programmed adsorption equilibrium. Inset: comparison of the IR spectra at 300 K for P_{CO} = 0.8 kPa: (a) before and (b) after heating in CO to 433 K.

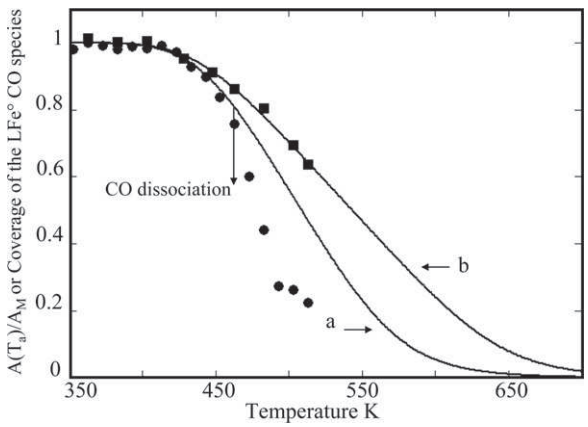


Fig. 14. Experimental and theoretical evolutions of the coverage of the L_{Fe° CO species with the adsorption temperature T_a for P_{CO} = 0.8 kPa: ● and ■ experimental coverage during the first heating stage and the first cooling stage, respectively; (a) theoretical coverage according to Eqs. (2) and (3) using E_0 = 105 kJ/mol and E_1 = 79 kJ/mol, and (b) theoretical coverage according to Eqs. (2) and (3) using E_0 = 120 kJ/mol and E_1 = 78 kJ/mol. (See the text for more details.)

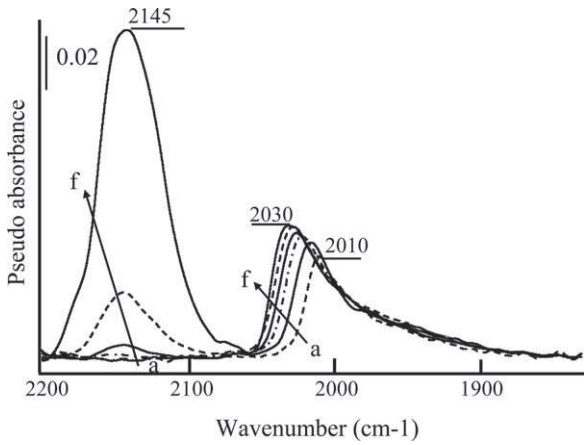


Fig. 15. Evolution of the IR spectra in diffuse reflectance mode on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 catalyst with the adsorption temperature T_a for 0.8% CO/He during the cooling stage: (a)–(f) T_a = 513, 463, 423, 383, 343 and 298 K.

method is 300–453 K: at T_a > 453 K the CO dissociation consumes CO leading to the accumulation of C_{ads} species on the Fe° surface. This is supported by the inset in Fig. 13: spectra a and b are recorded at 300 K before and after heating in 0.8%CO/He to 433 K. The very small decrease in the IR band of the L_{Fe° CO species indicates that the Fe° sites are not significantly modified for T_a < 433 K.

3.3.4. Heat of adsorption of the L_{Fe° CO species on a free and C-containing Fe° surface

The heat of adsorption of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species on the reduced 5% Fe/Al_2O_3 solid has been determined using the AEIR procedure. It has been found (not shown) that the heats of adsorption are not modified by the presence of the Fe° particles whereas a slight shift in the position of the IR band is observed: 2150 and 2145 cm^{-1} on 1% Fe/Al_2O_3 and 5% Fe/Al_2O_3.

According to Eq. (1), the experimental coverage of the L_{Fe° species can be determined at each temperature after the measurement of A_M the IR band area at the saturation of the Fe° sites. After the CO-induced modification of the Fe° surface (Fig. 11a), a switch 0.8% CO/He → 5% CO/He at 300 K does not modify the intensity of the IR band at 2040 cm^{-1} (not shown) indicating that A_M is the IR band area at 300 K for 0.8%CO/He. Using the data in Fig. 11, symbols ● in Fig. 14 give the evolution of the $A(T_a)/A_M$ with the increase in T_a. They correspond to the coverage of the L_{Fe° CO species only for T_a < 453 K: for T_a > 453 K, the C_{ads} accumulation contributes to the decrease in $A(T_a)$ by the poisoning of Fe° sites. Curve a in Fig. 14, that overlaps the experimental data for T < 453 K, is obtained using $E_{L_{Fe^\circ(1)}} = 79$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^\circ(0)}} = 105$ kJ/mol in Eqs. (2) and (3). It has been shown previously [12], that the AEIR method provides the heats of adsorption at high and low coverages with a good accuracy as far as the experimental data give the beginning of the decrease from coverage 1 with the increase in T_a and a portion of the linear section of the isobar as in Fig. 14.

Fig. 11 shows that after adsorption of CO at 523 K on a C_{ads} containing iron surface, a fraction of the Fe° sites remains able to adsorb CO. This allows studying the modification of the heats of adsorption of the L_{Fe° CO species in the presence of co-adsorbed C_{ads} species. We consider that the decrease in the rate of accumulation of C_{ads} during the cooling stage does not modify the state of the iron surface at 523 K. Fig. 15 shows the evolution of the IR band of the L_{Fe° CO species during the decrease in T_a, it can be observed that the IR band area increases progressively in the range 523–373 K and then remains constant whereas its position shifts to higher wavenumbers in the range 523–300 K: 2010, 2016, 2022, 2026, 2028 and 2030 cm^{-1} at 523, 463, 423, 383, 343 and 300 K, respectively. Symbols ■ in Fig. 12 show the evolution of the coverage of the L_{Fe° CO species on the C containing iron surface, using the IR band area at 300 K (Fig. 15f) as A_M in Eq. (1). Curve b in Fig. 14 is obtained using $E_{L_{Fe^\circ-C/O_{ads}(0)}} = 120$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^\circ-C/O_{ads}(1)}} = 78$ kJ/mol in Eqs. (2) and (3). These values indicate that the heat of adsorption of the L_{Fe° CO species increases slightly a low coverage in the presence of carbon whereas it is unmodified at high coverage.

The data in Fig. 14 shows that if Fe° sites remain accessible on a C-containing iron surface, their coverage by the L_{Fe° CO species can be significant (>0.02) until 700 K. However, this will be very difficult to confirm by experiments due the intensity of the IR bands in diffuse reflectance mode.

3.3.5. Comparison of the heat of adsorption of the L_{Fe° CO species to literature data

The experimental methods that have been used to measure the heat of adsorption of CO on iron containing solids are mainly calorimetry and temperature programmed desorption (TPD). The difficulties of the comparison between the present study and calorimetric measurements come from the facts that this method provides an average of the heats of adsorptions if different adsorbed CO species are simultaneously formed such as $L_{Fe^{2+}}$ and L_{Fe° CO species on the 5% Fe/Al_2O_3 solid associated to the possible contribution of the heat involved in the CO dissociation. For TPD, except on mono crystals, the data on conventional iron supported catalysts can be affected by the mass and heat transfer and readsorption. In a recent study, Graf and Muhler [50] have performed calorimetric measurements of the heats of adsorption of CO on un-promoted and 2.8% K-promoted fused bulk iron catalysts conventionally used for ammonia synthesis (≈6 m^2/g after reduction in H_2 at 723 K). The authors determine a heat of adsorption of 102 kJ/mol at a low coverage on the un-promoted catalyst that is consistent with $E_{L_{Fe^\circ(0)}} = 105$ kJ/mol. This comes from the fact that $E_{L_{Fe^{2+}(0)}} \ll E_{L_{Fe^\circ(0)}}$ indicating that at low adsorption pressure the Fe° sites are filled up before the Fe^{2+} sites during the calorimetric measurement. Moreover, in agreement with the Temkin model, Graf and Muhler find that the heat of adsorption of CO decreases with the increase of the amount of adsorbed CO from 102 to 50 and finally to 27 kJ/mol at full coverage. The two last values are significantly different from $E_{L_{Fe^\circ(1)}} = 75$ kJ/mol. This is maybe due to the fact that during the calorimetric measurements mainly L_{Fe° CO species are formed at low coverages whereas at high coverages there is a significant contribution of the Fe^{2+} CO species and maybe other surface species with low heats of adsorption. It must be noted that

Graf and Muhler [50] indicate a very small CO_2 production during the adsorption of CO at 300 K that is consistent with the absence of a significant contribution of the CO dissociation to their measurement. The data of Graf and Muhler [50] are consistent with previous calorimetric measurements on Fe° particles such as 133 kJ/mol and 62 kJ/mol at low and high coverages on evaporated iron film [51] and in the range 133–122 kJ/mol and 54–42 kJ/mol at low and high coverages on different iron supported catalysts [52].

Borthwick et al. [58] have recently used single-crystal adsorption calorimetry (SCA) to measure the heats of adsorption of CO at 300 K on Fe(2 1 1) at different apparent coverages (see the text in Ref. [58] for more details) in parallel to DFT calculations. They determine a heat of adsorption of 160 kJ/mol at a low apparent coverage followed by a decrease to 110 kJ/mol during a large range of apparent coverages (plateau) before that different surface processes generate oscillations in the measurements. The HREELS data on mono crystal [44–48] indicate that at low coverages mainly the tilted 3- or 4-fold coordinated CO species are formed. This suggests that 160 kJ/mol a low CO coverage in Fe(2 1 1) is the heat of adsorption of these adsorbed species consistent with the DFT calculations in Ref. [58]. The plateau of 110 kJ/mol is in good agreement with $E_{L_{Fe^{\circ}(0)}}$ and with the fact that on top CO species are detected after a significant exposure on iron mono crystals [44–48]. TPD is the main method used to measure the heats of adsorption of CO on Fe mono crystals. Whatever the exposed iron faces the different molecularly adsorbed CO species desorb according to a series of CO peaks (denoted α_i with i the order of appearance) in the range 200–440 K while the production of CO due to the C_{ads} and O_{ads} recombination formed by CO dissociation is detected at $T > 650$ K. The heats of adsorption of the molecularly adsorbed CO species are mainly determined considering first order kinetic with a pre-exponential factor for the rate constant of desorption of $10^{13}\ s^{-1}$ without considering the dependence of E_d on the coverage (average values). Considering that the peak detected below 300 K are not relevant of the measurements in the present study, the heat of adsorption of the other molecularly adsorbed CO species are in the range 88–109 kJ/mol, on Fe(1 1 1) [44], Fe(1 0 0) [47] and Fe(1 1 0) [53] that are consistent with the heats of adsorption of the $L_{Fe^{\circ}}$ CO species of the present study.

Different DFT calculations have been performed to evaluate the heats of adsorption of molecularly adsorbed CO species on iron faces [54–58] to identify the most stable species. Their conclusions are that the on top CO species (linearly adsorbed) is not the most stable. The theoretical values of the heats of adsorptions are significantly dependent on the functional used in the DFT calculations [57,58] and we have retained the values mainly obtained using the RPBE functional. On Fe(1 1 1), the authors [54] indicate that the heat of adsorption of the on top CO species is 130 kJ/mol for coverage <0.3 ML while the most stable adsorbed CO species is that formed on the shallow-hollow sites. On Fe(1 1 0), Abild-Pedersen and Andersson [55] have determined that the heat of adsorption of the on top CO species at low coverage (0.25 ML) is 134 kJ/mol with an IR band at 2008 cm^{-1}. On Fe(3 1 0) the authors find a value of 126 kJ/mol at 0.25 ML [56]. On Fe(1 1 0), the authors have studied the heat of adsorption at low coverage of two on top CO species either normal: 152 kJ/mol or distorted: 129 kJ/mol for [57]. These DFT studies shows that the theoretical heats of adsorption of the linearly adsorbed CO species are slightly higher than $E_{L_{Fe^{\circ}(0)}} = 102$ kJ/mol.

We have shown that the C accumulation on the Fe° surface due to the CO dissociation increases the heat of adsorption of CO at low coverage. We have not found quantitative literature data on the impact of C deposition on the heats of adsorption of adsorbed CO species. However, in a study dedicated to DFT calculations on the CO methanation on iron surfaces, Lo and Ziegler [59] have studied the impact of the presence of adsorbed C_{ads} and O_{ads} species on the dissociation of CO. They indicate that high C_{ads} coverage (a) increases the activation energy of the CO dissociation form 106 kJ/mol to 149 kJ/mol and (b) stabilizes the molecularly adsorbed CO molecules. This is consistent with the increases in the heat of adsorption of the $L_{Fe^{\circ}}$ CO species at low coverage after the CO dissociation.

4. Conclusions

The present study was dedicated to the measurement of the individual heats of adsorption of two linear CO species: $L_{Fe^{2+}}$ and $L_{Fe^{\circ}}$ formed on the Fe^{2+} and Fe° of hydrogen reduced x% Fe/Al_2O_3 ($x < 5$) solids using the AEIR method in diffuse reflectance mode. It has been found that the heats of adsorption of the two species which can be simultaneously present on the catalyst surface, are significantly different whatever the coverage: $E_{L_{Fe^{2+}(0)}} = 66$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^{2+}(1)}} = 47$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^{\circ}(1)}} = 79$ kJ/mol and $E_{L_{Fe^{\circ}(0)}} = 105$ kJ/mol. The presence of C_{ads} species formed by CO dissociation on the Fe° particles does not modify the heat of adsorption of the $L_{Fe^{\circ}}$ CO species at high coverages and increase slightly that at low coverages (+15 kJ/mol). The different heats of adsorption indicate that at the conventional reaction conditions (P_{CO} and T) of the CO/H_2 reaction the coverage of the $L_{Fe^{2+}}$ CO species must be very low whereas that the $L_{Fe^{\circ}}$ CO species remains significant. This suggests that the $L_{Fe^{\circ}}$ CO species can be retained as an absorbed intermediate species even if the C deposition due to the CO dissociation decreases the numbers of Fe° sites. Moreover the study confirms that quantitative exploitation of diffuse reflectance spectra can be performed using the pseudo absorbance mode after a controlled design of the experiments according to criteria [22–25]. This permits an extension of the application of the AEIR procedure that presents several advantages has compared to TPD procedures using conventional catalysts [13,38].

Acknowledgements

We thank the "Institut de Chimie de Lyon" for the purchase of the mass spectrometer in the framework of the "Contrat de Projets Etat-Région" Rhône-Alpes (2007–2013) and the "Cluster de Recherche Rhône Alpes Chimie" for its contribution to the purchase of the FTIR spectrometer for the DRIFT Cell.

References

[1] J.A. Dumesic, D.F. Rudd, L.M. Aparicio, J.E. Rekoske, A.A. Treviño, The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
[2] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 202 (2001) 34–44.
[3] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 209 (2002) 114–125.
[4] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 209 (2002) 126–134.
[5] A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 222 (2004) 499–510.
[6] S. Derrouiche, D. Bianchi, J. Catal. 230 (2005) 359–374.
[7] S. Derrouiche, D. Bianchi, J. Catal. 242 (2006) 172–183.
[8] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J.L. Rousset, D. Bianchi, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 1037–1045.
[9] M. Boudart, Catal. Lett. 65 (2000) 1–3.
[10] T. Chafik, O. Dulaurent, J.L. Gass, D. Bianchi, J. Catal. 179 (1998) 503–514.
[11] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 188 (1999) 237–251.
[12] O. Dulaurent, D. Bianchi, Appl. Catal. A: Gen. 196 (2000) 271–280.
[13] A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, Appl. Catal. A: Gen. 214 (2001) 193–202.
[14] O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 192 (2000) 262–272.
[15] S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 13010–13015.
[16] S.E. Collins, M.A. Baltanas, A.L. Bonivardi, J. Mol. Catal. A: Chem. 281 (2008) 73–78.
[17] T. Diemant, H. Hartmann, J. Bansmann, R.J. Behm, J. Catal. 252 (2007) 171–177.
[18] R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, M. Grass, H. Song, K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, Langmuir 24 (2008) 198–207.
[19] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, J. Catal. 195 (2000) 406–411.
[20] S. Zeradine, A. Bourane, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 7254–7257.
[21] A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2665–2671.

[22] J. Couble, P. Gravejat, F. Gaillard, D. Bianchi, Appl. Catal. A: Gen. 371 (2009) 99–107.
[23] V.A. Matyshak, O.V. Krylov, Catal. Today 25 (1995) 1–88.
[24] J. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, Anal. Chem. 79 (2007) 3912–3918.
[25] F.C. Meunier, Catal. Today 155 (2010) 164–171.
[26] O. Dulaurent, X. Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6001–6011.
[27] R.B. Anderson, The Fischer–Tropsch Synthesis, Academic Press, Orlando, FL, 1984.
[28] E. de Smit, B.M. Weckhuysen, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2758–2781.
[29] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, J. Catal. 196 (2000) 115–125.
[30] S. Derrouiche, D. Bianchi, Appl. Catal. A 313 (2006) 208–217.
[31] S. Derrouiche, V. Perrichon, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8588–8591.
[32] D. Bianchi, H. Batis-Landoulsi, C.O. Bennett, G.M. Pajonk, P. Vergnon, S.J. Teichner, Bull. Soc. Chim. France 9 (1981) 345–352.
[33] V.B. Kazansky, A.V. Zaitsev, V.Y. Borovkov, A.L. Lapidus, Appl. Catal. 40 (1988) 17–25.
[34] A.F.H. Wielers, A.J.H.M. Kock, C.E.C.A. Hop, J.W. Geus, A.M. Van Derkraan, J. Catal. 117 (1989) 1–18.
[35] E. Ivanova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, V. Blasin-Aube, O. Marie, A. Plesniar, M. Daturi, Appl. Catal. B: Environ. 93 (2010) 325–338.
[36] C. Lemire, R. Meyer, V.E. Henrich, Sh. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Surf. Sci. 572 (2004) 103–114.
[37] D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S.J. Teichner, Appl. Catal. A: Gen. 105 (1993) 223–249.
[38] S. Derrouiche, D. Bianchi, Langmuir 20 (2004) 4489–4497.
[39] M.F. Fellah, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 1940–1951.
[40] C. Johnston, N. Jorgensen, C.H. Rochester, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 84 (1) (1988) 309–319.
[41] E. Boellaard, A.M. van der Kraan, J.W. Geus, Appl. Catal. A: Gen. 147 (1996) 207–227.
[42] J.B. Benziger, L.R. Larson, J. Catal. 77 (1982) 550–553.
[43] G. Bian, A. Oonuki, N. Koizumi, H. Nomoto, M. Yamada, J. Mol. Catal. A: Chem. 186 (2002) 203–213.
[44] U. Seip, M.C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers, G. Ertl, Surf. Sci. 139 (1984) 29–42.
[45] C.E. Bartosch, L.J. Whitman, W. Ho, J. Chem. Phys. 85 (1986) 1052–1060.
[46] D.W. Moon, S.L. Bernasek, D.J. Dwyer, J.L. Gland, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 4363–4364.
[47] D.W. Moon, S.L. Bernasek, J.P. Lu, J.L. Gland, D.J. Dwyer, Surf. Sci. 184 (1987) 90.
[48] C. Benndorf, B. Krüger, F. Thieme, Surf. Sci. 163 (1985) L675–L680.
[49] E. Roze, E. Quinet, V. Caps, D. Bianchi, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8194–8200.
[50] B. Graf, M. Muhler, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 3701–3710.
[51] J. Bagg, F.C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 55 (1955) 1071–1080.
[52] M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, G.J. Oosthuizen, J. Catal. 15 (1969) 190–199.
[53] L. Gonzalez, R. Miranda, S. Ferrer, Surf. Sci. 119 (1982) 61–70.
[54] C.F. Huo, J. Ren, Y.W. Li, J. Wang, H. Jiao, J. Catal. 249 (2007) 174–184.
[55] F. Abild-Pedersen, M.P. Andersson, Surf. Sci. 601 (2007) 1747–1753.
[56] J.M.H. Lo, T. Ziegler, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 3692–3700.
[57] D.E. Jiang, E.A. Carter, Surf. Sci. 570 (2004) 167–177.
[58] D. Borthwick, V. Fiorin, S.J. Jenkins, D.A. King, Surf. Sci. 602 (2008) 2325–2332.
[59] J.M.H. Lo, T. Ziegler, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 11012–11025.

Annexe C

Heats of adsorption of linearly adsorbed CO species on Co^{2+} and Co° sites of reduced Co/Al_2O_3 catalysts in relationship with the CO/H_2 reaction.

Julien Couble and Daniel Bianchi*

Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, Bat. Chevreul, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne-France.

Submitted to:

Applied Catalysis A: General

*: To whom correspondence should be addressed.

E-mail: daniel.bianchi@ircelyon.univ-lyon1.fr
Tel: +33 (0) 472 431 419
Fax:+33 (0) 472 448 439

Abstract: IR spectra in transmission mode are used to measure the heats of adsorption at different coverages θ: E(θ), of two linearly adsorbed CO species formed on Co^{2+} and Co° sites (noted L_{Co2+} and $L_{Co°}$) of reduced x% Co/Al_2O_3 (wt%, x≤ 10) catalysts according to the AEIR procedure developed previously. For L_{Co2+} species characterized by an IR band at 2151 cm^{-1}, $E_{LCo2+}(\theta)$ varies linearly with θ from $E_{LCo2+}(1)$= 45 kJ/mol to $E_{LCo2+}(0)$= 52 kJ/mol. These values are modified by the presence of neither Co° particles nor carbon deposition (from CO disproportionation reaction) nor H_2 using CO/H_2 gas mixtures. During the CO adsorption at high temperatures (i.e. 538 K), C deposition on the surface and in the bulk of the cobalt particles modifies the Co° adsorption sites. This leads to a transformation $L_{Co°}$ (IR band at 2020 cm^{-1}) → $L_{Co°C}$ (IR band at 2060 cm^{-1}) where $L_{Co°C}$ denotes a linear CO species formed on Co° sites modified by the C deposition. The heat of adsorption of the $L_{Co°C}$ species varies linearly with its coverage from $E_{LCo°C}(1)$= 93 kJ/mol to $E_{LCo°C}(0)$= 165 kJ/mol. In the presence of H_2 with a ratio H_2/CO= 10, the C deposition is strongly decreased and the $L_{Co°}$ species dominates the surface of the cobalt particles. However, in these conditions its hydrogenation into CH_4 disturbs its adsorption equilibrium in a large coverage range and only $E_{LCo°}(1)$= 108 kJ/mol has been determined. For a ratio H_2/CO= 3, the carbon deposition can not be prevented leading to the formation of the $L_{Co°C}$ species. It is shown that the $E_{LCo°C}(\theta)$ values are not modified by the presence of adsorbed hydrogen. The heats of adsorption of the different adsorbed CO species on Co° sites are consistent with some literature data on DFT calculations and experimental values obtained on model cobalt surfaces (i.e. single crystals). In particular, they confirm DFT calculations which indicate that the C deposition on reduced cobalt particles decreases slightly the heats of adsorption of the linear CO species adsorbed on Co° sites.

Keywords: FTIR, AEIR method, CO adsorption, cobalt catalysts, Heats of adsorption, Carbon deposition, CO/H_2 reaction.

1-Introduction

The main purpose of heterogeneous catalysis is the modification of the kinetic of a chemical reaction by offering a more favorable route. The impacts of the catalyst on the kinetic of the chemical processes can be studied using different approaches. One of them is the microkinetic approach that is based on a series of concepts and principles that have been summarized by Dumesic *et al.* [1]. Mainly, the catalytic activity of a solid (i.e. measured in Turnover Frequency: TOF in s^{-1} in the absence of diffusion processes) is determined as a function of the kinetic parameters of the surface elementary steps controlling the global rate of the reaction. These kinetic parameters can be obtained either experimentally or/and by theoretical calculations (i.e. DFT and classical theories). In previous studies, we have shown for different catalytic reactions on conventional solid catalysts in particular involving CO as reactant such as (a) the CO/O_2 on Pt/Al_2O_3 [2-6] and (b) the reconstruction of gold particles on alumina during CO adsorption [7,8], that the kinetic parameters of interest can be predominantly obtained by using experimental procedures. This experimental microkinetic approach of the catalytic processes offers different advantages as compared with procedures using either model surfaces (i.e. single crystals) or theoretical calculations. In particular, (a) it overcomes the doubts linked to the material and pressure gaps, for the use of kinetic parameters obtained by surface sciences experiments to simulate the rate of a catalytic reaction on real catalysts and (b) it can be a tool for the microkinetic assisted improvement and/or development of catalysts as suggested by Boudart (see foreword of [1] and [9]). The surface elementary steps of a heterogeneous catalytic reaction begin by the adsorption and desorption of at least one of the reactants. For a low rate of the catalytic reaction, these two steps control the coverage of the surface according to the adsorption equilibrium which is fixed by the adsorption coefficient K_a, the absorption pressure and temperature. The value of K_a is dependent on T mainly by the values of the heats of adsorption of the adsorbed species that is dependent on the coverage θ: $E(\theta)$. This explains the numerous studies dedicated to either the experimental or the theoretical estimation of E for different molecules and catalytic surfaces. The experimental procedures used to measure $E(\theta)$ must take into account the complexity of the surface and its possible evolution during the adsorption and the catalytic reaction. This is the situation on reduced metal particles, in particular cobalt, supported on metal oxide supports, considering the adsorption of CO that is the reactant of catalytic reactions such as CO/O_2, CO/NO and CO/H_2. For these solids the interpretation of the experimental data must take into account that (a) different adsorbed CO species can be formed such as linear, bridged and three fold coordinated CO species whereas DFT calculations show that their heats of adsorption are different (i.e. on cobalt surfaces [10]); (b) for conventional metal supported catalysts other adsorbed species can be formed on the support (carbonate, formate) and on the partially reduced fraction of the metallic precursor (i.e. linear CO species on $Ni^{\delta+}$ and $Fe^{\delta+}$ of reduced Ni/Al_2O_3 and Fe/Al_2O_3 catalysts [11-12] and references therein); (c) the dissociation/ disproportionation of CO can overlap the adsorption/desorption processes particularly on Co, Ni and Fe supported metal particles leading to carbon deposition on surface and then in the bulk for some metals (i.e Fe and Co)

and (d) the reconstruction of the surface can be effective in parallel to the CO adsorption (i.e. on Au supported catalysts [7,8] and references therein). In previous studies, a procedure denoted AEIR (Adsorption Equilibrium Infra Red spectroscopy) has been developed allowing us to overcome those difficulties and to measure the individual heats of adsorption of the adsorbed CO species (i.e. linear and bridged) formed on different metal supported particles in particular those used for the CO/H_2 reaction: Ni [11] and Fe [12]. This method which presents different advantages as compared to temperature programmed desorption and microcalorimetry [13,14], consists in determining, under isobar condition, the change of the coverage θ_X of each adsorbed X CO species with the adsorption temperature T_a by following the evolutions of their characteristic IR bands. The curves $\theta_X = f(T_a)$ provide the heats of adsorption as a function of the coverage considering either an adsorption model or the Clausius-Clapeyron equation (isosteric heat of adsorption) [13]. The present study is dedicated to the measurement of the heats of adsorption of molecularly adsorbed CO species on reduced cobalt particles supported on alumina. For the Fischer-Tropsch synthesis (F.T), this metal presents various advantages as compared to nickel and iron in particular for the production of high hydrocarbon species (C5+) [15-16]. This justifies the interest for the microkinetic studies (using kinetic parameters obtained by DFT calculations) of Shetty and van Santen [17] for the first surface elementary steps of the CO/H_2 reaction on Co containing and of Storsaeter *et al* [18] for the C1 and C2 productions. In the present study, the heats of adsorption of the molecularly adsorbed CO species present on reduced x% Co/Al_2O_3 ($x \leq 10$) are determined as a function of their coverages using the AEIR method. Moreover, considering the interest of reduced cobalt catalysts for the CO/H_2 reaction we have studied the impact of the presence of hydrogen on the different heats of adsorption as a contribution to an experimental microkinetic approach of this reaction.

2- Experimental.

2.1 Catalysts and pretreatments

The x wt% Co/Al_2O_3 (x= 0.8, 2 and 10) solids have been prepared by using the incipient wetness method with Al_2O_3 (Rhodia, 531P, BET area of 115 m^2/g) and an appropriated amount of aqueous solution of $Co(NO_3)_3$ $6H_2O$ (Aldrich). The solvent was evaporated slowly for 24 h at room temperature and then for 24 h at 373 K. The catalysts were treated in air for 2 h at 590 K (heating rate 2 K/min) and then 5 h at 723 K to decompose the precursor and to stabilize the cobalt oxide (Co_3O_4) particles which was favourable for the application of the AEIR method. Before the adsorption of CO, the fresh solids were reduced on the different analytical systems as follows: O_2 (713 K, 1 h)$\rightarrow$ He (713 K, 5 min)$\rightarrow$ H_2 (713 K, 6 h)$\rightarrow$ H_2 (300 K). The same sample of solid was used to perform a series of experiments such as adsorption of CO in the temperature range 300-700 K. The following pretreatment was applied before each experiment: O_2 (713 K, 10 min)$\rightarrow$ He (713 K, 5 min)$\rightarrow$ H_2 (713 K, 0.5 h)$\rightarrow$ H_2 (300 K). There was a modification of the IR spectra of the adsorbed CO species at

T_a=300 K on the 10% Co/Al_2O_3 solid according to the number of cycles pretreatment/ adsorption of CO denoted P/A(T_a) cycles (T_a is the highest adsorption temperature before a new pretreatment). However, after four P/A(673 K) cycles, two successive cycles provided similar IR spectra and the solids were considered as pseudo stabilized (aged solids). The heats of adsorption of the molecularly adsorbed CO species have been measured on aged solids.

2.2 IR Cell in Transmission mode

The experiments have been performed using a Nicolet-6700 FTIR spectrometer equipped with a small internal volume (≈ 2 cm^3) stainless steel IR cell in transmission mode described in more detail previously [19] and used to develop the AEIR method considering the adsorption of CO on Pt° [20], Cu° [21] and Ru° [22] particles supported on alumina. Briefly, it allowed in-situ treatments of a compressed disk of solid (Φ= 1.8 cm, m≈ 40-80 mg), in the temperature range of 293-800 K with a controlled gas flow in the range of 150-2000 cm^3/min at atmospheric pressure selected using different valves and purified by different traps. The molar fraction of CO at the outlet of the IR cell was followed using a second FTIR spectrometer (Nicolet protégé) equipped with a conventional gas IR cell.

2.3 Experimental procedure of the AEIR method.

The evolutions of the IR bands of the adsorbed CO species on the different solids with the adsorption temperature T_a were studied according to the following procedure: pretreated solid→ He, 300 K→ *y*% CO/He (total pressure 1 atm., flow rate= 200 cm^3/min, *y* in the range of 1-20)→ increase in T_a (≈ 15 K/min). Then the solid was cooled in the presence of *y*% CO/He and the spectra were compared to those recorded in the course of the heating stage to reveal a possible modification of the catalyst during the CO adsorption at high temperatures. Several successive heating/cooling cycles in the presence of CO were performed to ascertain the repeatability of the data.

2.4 Volumetric measurements using experiments in the transient regime.

To support the quantitative exploitation of the IR spectra, the adsorption and reactivity of CO on the Co/Al_2O_3 solids have been studied using an analytical system for transient experiments as described previously [2]. Briefly, the composition (molar fractions X_i) of the gas mixture at the outlet of a quartz micro reactor containing the pretreated catalyst (weight range of 0.3-0.5 g) was determined, by using a quadrupole mass spectrometer (IPC 400 from Inficon), during switches between regulated gas flows (1 atm, flow rate 100 cm^3/min). The molar fractions provided the apparent rates either of production of a product j: $R_j= X_j M_F/m_C$ or of consumption of a reactant i: $R_i= (X_{in}-X_i) M_F/m_C$ where M_F and m_C were the total molar flow rate and the weight of catalyst respectively and X_{in} was the molar fraction at the inlet of the reactor. For instance, the adsorption/desorption of CO at T_a= 300 K on the reduced Co/Al_2O_3 solids was studied according to the following switches: He→ 1% CO/1% Ar/He (Ar

was used as tracer) providing the total amount of irreversible and reversible adsorbed CO species)→ He providing the amount of reversible adsorbed species. Different temperature programmed experiments have been performed to characterize the reactivity of the catalysts for CO adsorption and CO/H_2 reaction. The aims of these experiments were to reveal the surface processes which overlap the adsorption equilibrium of the different molecularly adsorbed CO species allowing us to define the experimental conditions to be used for AEIR method. Note that, at a temperature T, the CO conversions using the MS and FTIR systems are different due to difference in the weight of catalyst and gas flow rates.

3- Results and Discussion.

According to the adsorption temperature, it is well known that reduced Co/Al_2O_3 catalysts undergo a series of modifications during the adsorption of CO and the CO/H_2 reaction [15-16]. This imposes the clear design of the experimental conditions allowing us to apply the AEIR method to the molecularly adsorbed CO species. Mainly, the change in the IR bands of the adsorbed CO species with the adsorption temperature T_a must be only due to the modification of the adsorption equilibrium and not to others surface processes.

3.1 Molecularly adsorbed CO species formed at 300 K on the x% Co/Al_2O_3 catalysts

3.1.1 Adsorption of CO on the reduced fresh solids

After the reduction procedure at 713 K the solids are cooled down to 300 K in hydrogen, and then after a purge in helium a switch He → 1% CO/He is performed to adsorb CO. Figure 1 compares (for similar weight of solids) the IR spectra on the three Co containing catalysts after an adsorption duration of t_a = 1 min. For 10% Co/Al_2O_3 (Fig. 1a) and below 2100 cm^{-1} an IR band is detected at 2053 cm^{-1} with a shoulder at 2025 cm^{-1} associated with a broad IR band at 1904 cm^{-1}. According to literature data [23-29] and references therein, they are ascribed to two linear CO species adsorbed on different Co° sites, denoted $L1_{Co°}$ (2053 cm^{-1}) and $L2_{Co°}$ (2025 cm^{-1}) and bridged CO species, denoted $B_{Co°}$ (1904 cm^{-1}). However, it has been suggested that $Co(CO)_4^-$ species characterized by IR bands at 1900, 1800 and 1750 cm^{-1} may contribute to broad IR bands below 2000 cm^{-1} [26, 27]. Above 2100 cm^{-1} a small IR band is detected at 2151 cm^{-1} ascribed, according to the literature [23-29], to a linear CO species adsorbed on Co^{2+} sites (denoted L_{Co2+}). For the 2% Co/Al_2O_3 (Fig. 1b) solid the same IR bands are observed with intensities lower than on 10%Co/Al_2O_3 for the L and B CO species on Co° sites and higher for the L_{Co2+}. For 0.8% Co/Al_2O_3 (Fig. 1c), a single IR band is observed at 2151 cm^{-1} due to the L_{Co2+} species with an intensity similar to that on 10%Co/Al_2O_3. The Co^{2+} sites can be situated either on well dispersed CoO particles that are not reduced to metal by hydrogen even at 713 K [30] or associated with cobalt aluminate [31]. However, Khodakov *et al.* [30] consider that the adsorption of CO on CoO and cobalt-aluminate gives two IR bands at 2143 cm^{-1} and 2181 cm^{-1}, respectively. This allows us to consider that the Co^{2+} sites are situated on well dispersed CoO particles formed by very small

Co_3O_4 particles that can not be reduced deeper than CoO under hydrogen at 713 K [30]. The data in Fig.1 seem consistent with the view [30, 32] that the lower the cobalt content of Co/Al_2O_3 solids, the higher is the dispersion of the Co_3O_4 particles and the lower is the fraction of cobalt which can be reduced to Co°. Whatever the solids, a switch 1% CO/He → He performed after the adsorption of CO at 300 K (result not shown) leads to the fast disappearance (<0.5 min) of the IR band of the L_{Co2+} species at 2051 cm^{-1} (that reappears with the same intensity after a new switch He→ 1% CO/He) whereas those of the L and B CO species on Co° are not significantly modified. This indicates that the L_{CO2+} and $L_{Co°}$ species are weakly and strongly adsorbed respectively.

In the following, we present mainly the results on the 10% Co/Al_2O_3 catalyst that provides the highest intensities for the IR bands of the adsorbed CO species on Co° particles (Fig. 1) favouring the application of the AEIR method. Moreover, these particles are considered as the active fraction of the Co containing catalysts for the CO/H_2 reaction [15, 16] and $L_{Co°}$ and $B_{Co°}$ species are candidate are intermediate species. It is well known that the metallic particles of freshly prepared Co/Al_2O_3 catalysts undergo different surface and bulk modifications during either the CO adsorption or the CO/H_2 reaction at high temperatures due mainly to the dissociation of CO : $CO \rightarrow C_{ads} + O_{ads}$ (1)

and the CO disproportionation: $2\ CO \rightarrow CO_2 + C_{ads}$ (2)

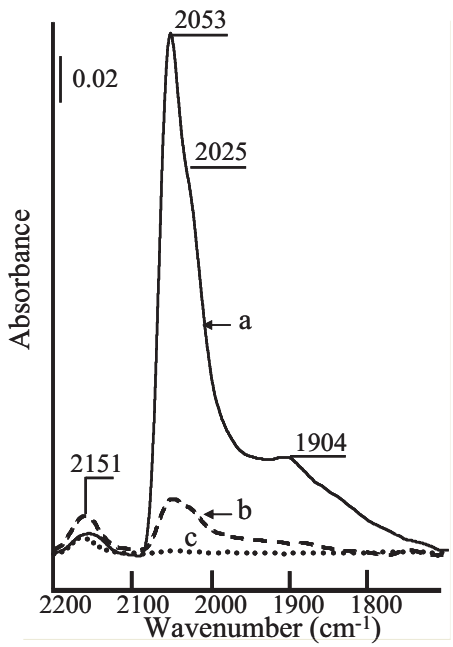


Figure 1: FTIR spectra after adsorption of CO at 300 K for P_{CO} = 1 kPa and t_a= 1 min on the reduced x% Co/Al_2O_3 solids: a) x= 10, b) x= 2 and c) x= 0.8

According to the temperature, the C_{ads} species formed by reactions (1) and (2) are the precursor of (a) different carbonaceous adsorbed surface species [33, 34]; (b) carbon nanotubes [35] and (c) cobalt carbides: Co_3C [36] or Co_2C [37, 36] and reference therein. Moreover, an irreversible *fcc-hcp* phase transformation of the cobalt particles can be observed

[37, 36]. For high heats of adsorption of the L_{Co° and B_{Co° species, these different processes can be operative during the AEIR experiments and their contributions to the change in the IR bands of the adsorbed CO species must be either evaluated or suppressed. This imposes a clear design of the experimental conditions of the AEIR procedure.

3.1.2 Molecularly adsorbed CO species on fresh and aged 10% Co/Al_2O_3.

On the fresh solid (Fig. 1a), the increase in adsorption duration t_a at T_a=300 K leads for t_a> 3 min to the appearance and then the increase in new IR bands at 1652, 1430, and 1227 cm^{-1} while the intensities of the IR bands of the B_{Co° species and then of the L species decrease: the IR band of the $L1_{Co^\circ}$ at 2053 cm^{-1} (Fig. 1a) is more affected than that of the $L2_{Co^\circ}$ species at 2025 cm^{-1}. The IR bands at 1652, 1430, and 1227 cm^{-1} are ascribed to bicarbonate species ($HOCO_{2ads}$) on the support: ν_{as}(OCO), ν_s(OCO) and δ(COH) respectively [39, 40] formed by adsorption of CO_2 on the OH groups of the alumina support. This may indicate, as suggested in [26, 41] that there is a very slow rate of CO consumption from Eqs 1 and 2 at 300 K. However, it can not be excluded that CO_2 is produced by the oxidation of CO due to tiny traces of oxygen entering by an effusion process in the system. The increase in the adsorption temperature from 300 K to 673 K for P_{CO}= 1 kPa leads to different modifications of the IR spectra of the adsorbed species (see below) due to surface and bulk transformations linked to C deposition associated with the CO dissociation/ disproportionation. This modifies irreversibly the catalyst even after the pretreatment procedure. For instance, after the first P/A(673 K) cycle, the adsorption of 1% CO/He at 300 K on the reduced 10% Co/Al_2O_3 solid leads to a spectrum (not shown) indicating that (a) the IR band of the B_{Co° species has been significantly decreased and (b) the IR band of the L_{Co2+} species at 2151 cm^{-1} is increased. It seems that the adsorption of CO at 673 K (carbon deposition and carburization) followed by the O_2 treatment at 713 K before the reduction, is associated with the formation of new small Co_3O_4 containing particles that can not be reduced deeper than CoO by H_2 at 713 K. After four P/A(T_a>573 K) cycles, two successive cycles provide similar spectra after adsorption of CO at 300 K (Fig. 2a recorded after t_a= 1 min) indicating a significant decrease in the intensity of the IR band of the B_{Co° species as compared to the fresh solid (Fig. 1a) and an increase in the IR band of the L_{Co2+} species. However, the catalyst continues to evolve slowly with the number of P/A(T_a) cycles in particular the intensities of the IR bands of L and B CO species on the Co° sites decrease very progressively whereas that of the L_{Co2+} species remains unmodified. Similarly to the fresh solids, the L_{Co2+} species on the aged 10%Co/Al_2O_3 is weakly adsorbed and its coverage increases significantly at 300 K after the switch 1% CO/He $\rightarrow$ 20% CO/He (Fig. 2b) performed after 45 min of adsorption with P_{CO}= 1 kPa. It can be noted that the intensities of the IR bands of the L_{Co° species are not significantly modified during the increasing in P_{CO} (Fig. 2) confirming that they are strongly adsorbed with θ=1 at 300 K for $P_{CO}\geq$ 1 kPa.

The measurements of the heats of adsorption of the molecularly adsorbed CO species have been performed on the pseudo stabilized 10% Co/Al_2O_3 solid (after at least four P/A(673K) cycles). On this solid the increase in the adsorption temperature T_a from 300 K to

673 K for P_{CO}= 1 kPa leads to significant modifications of the IR bands of the molecularly adsorbed CO species due to different reactions that overlap the adsorption/desorption steps. Isothermal and temperature programmed transient experiments using the MS have been performed to characterize these processes providing useful data to define the experimental conditions to be applied for the AEIR procedure.

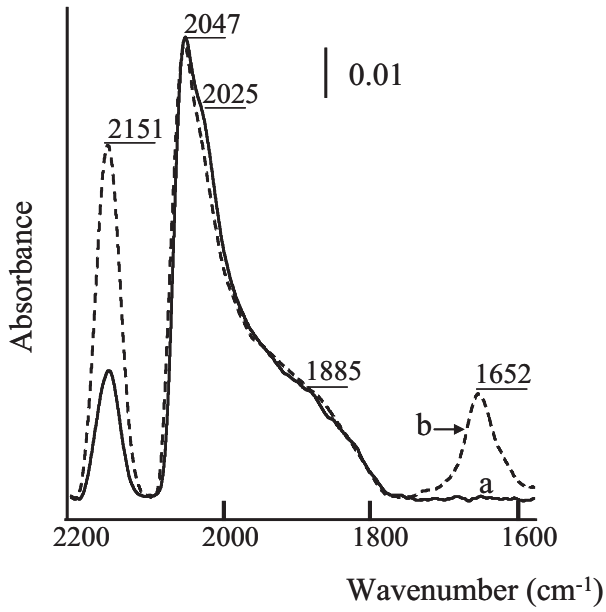


Figure 2 : FTIR spectra after adsorption of CO at 300 K on the pseudo stabilized 10% Co/Al_2O_3 solid: (a) after 16 min in 1% CO/He; (b) after 1 min of adsorption of 20% CO/He (after 45 min in 1% CO/He).

3.2 Adsorption and dissociation of CO on 10% Co/Al_2O_3 studied using the MS system.

3.2.1. Adsorption of CO at 300 K on the pseudo stabilized 10% Co/Al_2O_3.

After the reduction in H_2 at 713 K, the 10% Co/Al_2O_3 solid is cooled in hydrogen down to 300 K and the adsorption of CO is studied as follows (Fig. 3): $H_2 \rightarrow$ He $\rightarrow$ 1% CO/1% Ar/He (irreversible and reversible adsorbed CO species, Fig. 3A) $\rightarrow$ He (desorption of the reversibly adsorbed CO species, Fig. 3B) $\rightarrow$ 1% CO/1% Ar/He (readsorption of the reversible adsorbed CO species, Fig. 3C). The adsorption of CO (Fig. 3A): 44 µmol CO/g, is associated with a strong peak of hydrogen: 19 µmol H_2/g, due to a competitive chemisorption with CO. After the adsorption equilibrium the switch 1% CO/1% Ar/He $\rightarrow$ He (Fig. 3B) indicates the desorption of 7 µmol CO/g (the weakly adsorbed L_{Co2+} species) that are readsorbed during the switch 1% CO/1% Ar/He $\rightarrow$ He (Fig. 3C). This indicates that the amount of strongly adsorbed CO species on the Co° sites of the reduced aged 10% CO/Al_2O_3 solid is 37 µmol CO/g that is consistent with the amount of sites adsorbing hydrogen (assuming a dissociative chemisorption of H_2): 38 µmol of sites/g. For the measurement of the dispersion of Co° particles, the percentage of reduction has been measured on the aged 10% Co/Al_2O_3 catalyst

using the amount of oxygen consumed during the reoxidation of the reduced catalyst considering the transformation of Co° to Co_3O_4 [42-44]. The procedure used for this measurement is as follows: the solid is reduced to 713 K and then after desorption in helium for 15 min, it is cooled to 300 K and a switch He → 1% O_2/1% Ar/He is performed followed be an increase in the temperature to 713 K (inset of Fig. 3). The total amount of oxygen consumed (at 300 K and during the increase in T) provides a reduction of 64% consistent with other studies ≈ 50% [28, 38]. However, according to Khodakov *et al.* [32] the percentage of cobalt in metal phases is slightly lower than that provided by the O_2 titration: using the formula proposed in [32], this percentage is of 52%. This provides D= 0.034, that is consistent with literature data for similar solids: D= 0.033 on reduced 10% Co/Al_2O (cobalt nitrate precursor, incipient wetness, pretreated in air for 5 h at 623 K, reduction with P_{H2}=0.1 MPa at T= 723 K) [28], and D= 0.07 on a reduced 25% Co/Al_2O_3 (slurry impregnation, calcination in air for 4 h at 623 K, reduction with P_{H2}=0.33 MPa at T= 623 K) [38].

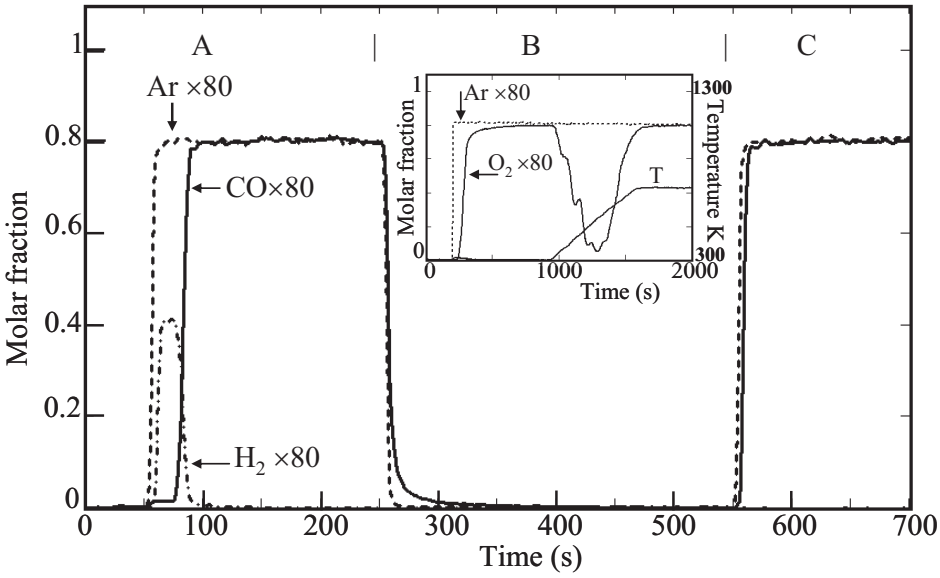


Figure 3 : Adsorption of CO on the pseudo stabilized 10% Co/Al_2O_3 solid studied with the MS system. Part A: adsorption of 1%CO/ 1% Ar/ He: Part B and Part C desorption in He and readsorption of the weakly adsorbed CO species respectively. **Inset:** Oxygen consumption during the reoxidation of the reduced 10%CO/Al_2O_3 catalyst using 1% O_2/1%Ar/He.

3.3.2 Temperature programmed Adsorption Equilibrium on pseudo stabilized 10% Co/Al_2O_3.

The AEIR method consists in following the evolutions of the IR bands of the adsorbed CO species with the adsorption temperature T_a under isobar condition. A similar experiment has been performed using the MS system (denoted temperature programmed adsorption equilibrium: TPAE [45]) by following the change in the molar fractions of the gases at the outlet of the microreactor. After the adsorption of 1% CO/1% Ar/He at 300 K (Fig. 3) the increase in T_a (Fig. 4) to 420 K leads to a small increase in X_{CO} due to the decrease in the

absorption equilibrium coverage of the L_{Co2+} species (total amount 6 µmol CO/g). The difference with the amount measured at 300 K (7 µmol/g) may indicate that for T> 360 K (corresponding to the beginning of the CO_2 production in Fig. 4), CO starts to be consumed by other surface processes.

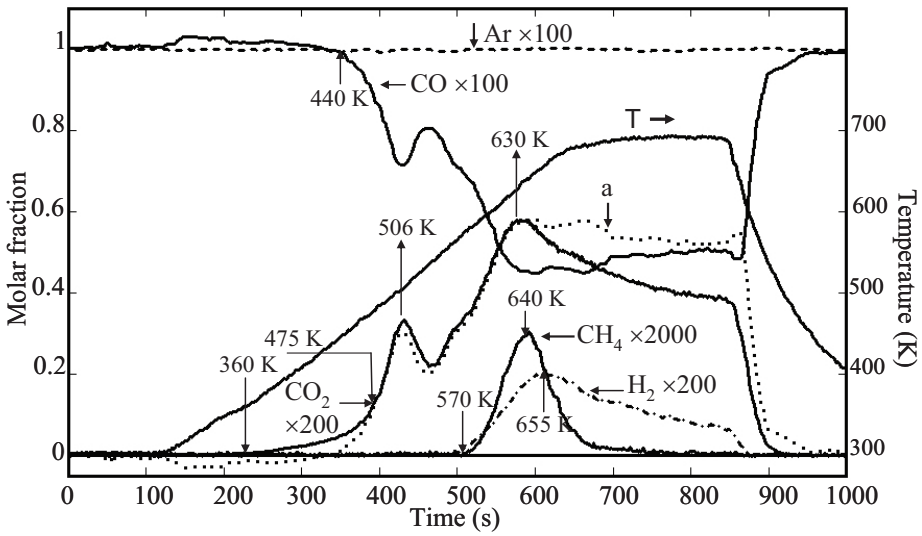


Figure 4: Temperature programmed adsorption of CO on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid with 1% CO/1% Ar/He using the MS system: curve a gives $(X_{in}-X_{CO})/2) \times 200$ (see the text for more details)

According to the stoechiometry of Eq. 2, the rate of the CO_2 production must be equal to half the rate of the CO consumption that is proportional to $(X_{in}-X_{CO})$. Curve a in Fig. 4 shows the evolution of $(X_{in}-X_{CO})/2$ with the temperature which can be compared to X_{CO2}. In the range 360-475 K, X_{CO2} exceeds curve a (this can be due to the desorption of bicarbonate species accumulated at 300 K on the alumina surface) whereas in the range of 475K-630K, X_{CO2} and curve a are overlapped indicating that the disproportionation of CO (Eq. 2) dominates the other surface processes. However, there are two distinct processes one is effective at low temperature leading to a maximum in the rates of CO_2 production and CO consumption at 506 K whereas the second process is operative at high temperatures. At 550 K, a hydrogen production is detected (total amount 42 µmol/g) indicating that surface processes involving the OH groups of the alumina support are effective such as the formation and decomposition of formate species [39]:

$$CO + OH \rightarrow HCOO_{ads} \quad (3)$$

$$HCOO_{ads} \rightarrow CO_2 + \tfrac{1}{2} H_2 \quad (4)$$

The hydrogen production is probably involved in the small formation of methane (2 µmol/g) by reaction with very active C_{ads} species on the cobalt particles. Note that the hydrogen production represents a small consumption of the OH groups of alumina: 2.3 10^{17} OH/m^2. For T> 630 K the rate of the CO consumption exceed that of the CO_2 production. This may indicate that a fraction of the oxygen produced by the CO dissociation (Eq.1) is removed by hydrogen according to the global reaction: $CO + H_2 \rightarrow C_{ads} + H_2O$. In the temperature range

360-680 K, the total amounts of CO_2 production and CO consumption are 87 µmol CO_2/g and 151 µmol CO/g confirming that the CO disproportionation dominates significantly the other surfaces processes. In particular the decrease in the adsorption/desorption equilibrium coverage of the $L_{Co°}$ species by the increase in T_a can not be detected considering the evolution of the molar fraction of CO. The carburization of the reduced fraction of Co° to form either Co_3C or Co_2C imposes the production of 362 µmol C/g and 543 µmol C/g respectively indicating that at 630 K only a fraction of the catalyst is carburized in the present experimental conditions.

3.3 Adsorption/reaction of CO/H_2 on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid on the M.S system.

The C deposition on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid is a process unfavourable to the application of the AEIR procedure because it may decrease the number of Co° sites adsorbing CO and/or modify the interaction with CO. This can be prevented using H_2/CO mixtures.

3.3.1 Adsorption of a CO/H_2 mixture at 300 K on a reduced aged 10% Co/Al_2O_3 solid.

After the reduction in pure hydrogen to 713 K, the stabilized 10% Co/Al_2O_3 solid is cooled to 300 K in H_2 followed by a purge in helium. The inset in Fig. 5 gives the evolution of the molar fractions of the gases during the switch He → 0.5% CO/5% H_2/5% Ar/He. It can be observed that the adsorption of CO is associated with an overshoot in hydrogen indicating the desorption of the adsorbed hydrogen species in parallel to the CO adsorption, even if P_{H2}= 5 kPa >> P_{CO}= 0.5 kPa.

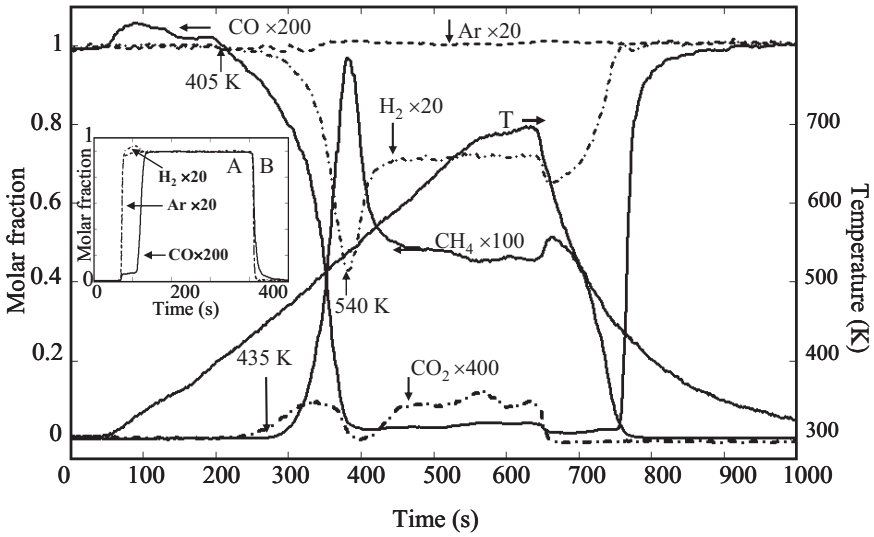


Figure 5: Temperature programmed reaction on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid with 0.5% CO/5% H_2/0.5%Ar/He using the MS system. ***Insert :*** Adsorption (Part A) and desorption (Part B) of 0.5% CO/5% H_2/0.5%Ar/He at 300 K.

This confirms that the competitive chemisorption between H_2 and CO is in favour of CO. The total amount of adsorbed CO is 39 µmol/g of catalyst whereas that of hydrogen desorbed is 14 µmol/g. After the adsorption equilibrium, the desorption in helium indicates that 5 µmol CO /g are weakly adsorbed. The amount of strongly adsorbed CO species is 34 µmol/g that is a value consistent with the amount in the absence of hydrogen (37 µmol/g, Fig.4). This indicates that large H_2/CO ratios do not change strongly the amount of adsorbed CO species at 300 K on the cobalt particles as compared to CO/He.

3.3.2 Temperature programmed experiments in the presence of CO/H_2.

After the adsorption of 0.5% CO/5% H_2/5% Ar/He at 300 K, Fig. 5 shows the evolutions of the molar fractions of the gases during the increase of the temperature whereas Fig. 6 provides the apparent rates (µmol/(g of catalyst ×s) of CH_4 and CO_2 productions: R_{CH4} and R_{CO2} respectively and of CO and H_2 consumption: R_{COc} and R_{H2c} respectively. Similarly to CO/He, for T< 405 K the molar fraction of CO is higher than X_{in}= 5 10^{-3} (Fig. 5) due to the decrease in the adsorption equilibrium coverage of the L_{Co2+} species. For T> 405 K, the molar fraction of CO decreases due to an overlap of different processes. Firstly, the CO_2 production indicates that either the bicarbonate species (formed at low temperatures) desorbs or/and the CO dissociation/ disproportionation reactions are operative. However, Fig. 6 shows that the rate of the CO consumption exceeds that of the CO_2 production by a factor larger than 2 which is the value expected from Eq. (2). This indicates that surface processes other than the disproportionation of CO are operative. For instance, the beginning of the hydrogen consumption is T= 405 K whereas there is no CH_4 production before 435 K. This suggests that in the presence of hydrogen the C deposition is effective according to the reaction:

$$CO + H_2 \rightarrow C_{ads} + H_2O \qquad (5)$$

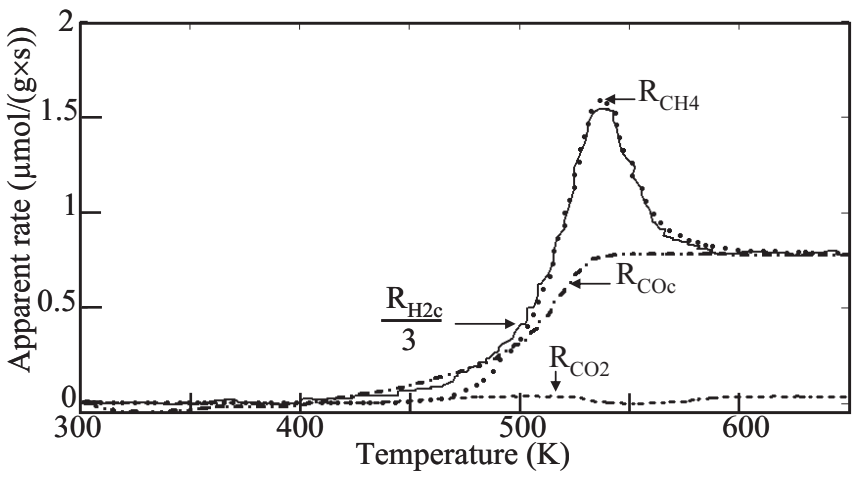


Figure 6 : Apparent rate of CO and hydrogen consumption: R_{CO} and R_{H2} respectively and of CO_2 and CH_4 production: R_{CO2} and R_{CH4} respectively during the TPR on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid using 0.5% CO/5% H_2/0.5%Ar/He.

However, the rate of the hydrogen production is slightly higher than the rate of CO consumption, signifying that H_2 is involved in other surface processes (for instance the hydrogenation of C_{ads} species forming adsorbed CH_x species).

At T> 580 K, Fig. 6 shows that the rates of CH_4 production and CO and H_2 consumptions are consistent (considering the accuracy of the measurement) with the stoechiometry of the following reaction:

$$CO + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad (6)$$

In the range 500-580 K, there is an overshoot in the rates of the CH_4 production and H_2 consumption (their ratio remains in agreement with Eq. 6) by comparison with the rate of the CO consumption (R_{COc}). This overshoot which starts for a CO conversion of ≈ 40% is due to the hydrogenation of strongly adsorbed CO species present on the Co° surface: the amount of CH_4 production in the overshoot is of 30 µmol CH_4/g that is consistent with the amount of strongly adsorbed CO species at 300 K (34 µmol/g). Considering the application of the AEIR method, these calculations show that, for a ratio H_2/CO= 10, the accumulation of C_{ads} is significantly limited due to the formation of CH_4. However, for T> 500 K the hydrogenation disrupts the CO adsorption equilibrium leading to the overshoot in the CH_4 production. During the experiments in Fig. 5, the total amount of CO consumption and CH_4 production at 680 K are 189 and 209 µmol/g respectively (considering Eq. 6 the excess of CH_4 is due to the hydrogenation of the adsorbed CO species). These data show that for a ratio H_2/CO= 10 (a) the C accumulation on the surface and in the bulk of the cobalt particles is strongly limited or suppressed: the rate of hydrogenation of the C_{ads} species is significantly higher than the rate of dissociation of the adsorbed CO species and (b) the amount of CO consumed in the presence of H_2 (189 µmol/g) is larger than in absence of H_2 (150 µmol/g, Fig. 4). This suggests that the rate of CO dissociation is increased in the presence of hydrogen as observed on Fe/Al_2O_3 [46].

3.4 FTIR study of the CO adsorption at different temperatures on aged 10% Co/Al_2O_3.

For Cu [21], Pt [20], Pd [47], Rh [48] and Ir [49] particles supported on alumina the AEIR method has been applied without significant difficulties for the measurement of the heats of adsorption of molecularly adsorbed CO species. This is due to the low reactivity of these metals for the CO dissociation/disproportionnation. This is not the situation for the cobalt particles. For instance, (a) Fig. 4 indicates that the CO consumption of the 1% CO/He starts significantly at 440 K associated with the CO_2 production with a ratio CO/CO_2 consistent with the disproportionation reaction (Eq. 2) and (b) the bicarbonate species observed at 300K during the adsorption of CO are maybe due to a slow rate of this reaction [26, 41] (not detectable with the MS). The impacts of the C deposition on the IR bands of the adsorbed CO species must be known before applying the AEIR method: the C deposition (Eq. 2) may lead to (a) the decrease in the number of Co° absorption sites and (b) the modification of the interactions between CO and the Co° sites. This has been performed studying the adsorption of CO at different adsorption temperatures.

3.4.1 IR bands of the adsorbed CO species during heating and cooling stages.

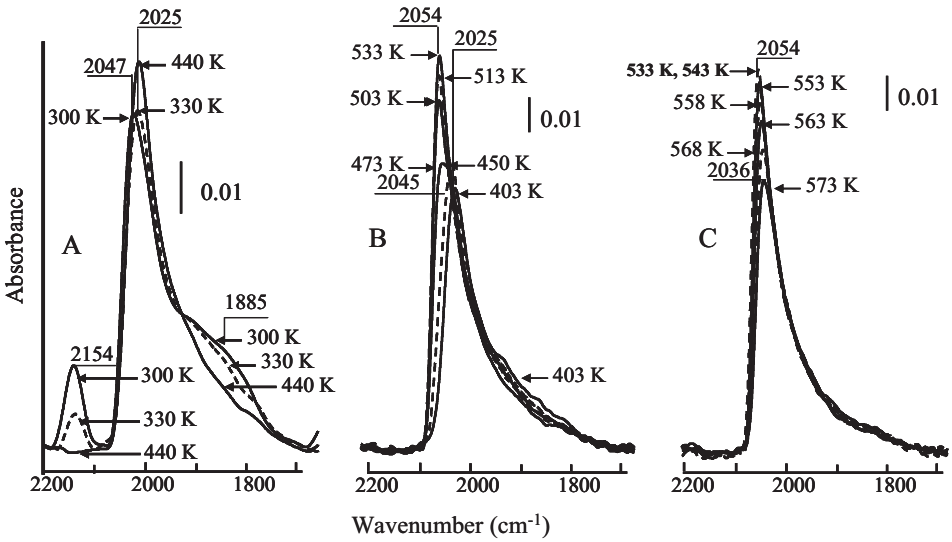


Figure 7 : Evolution of the IR bands of the adsorbed CO species on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid during the increase in the adsorption temperature T_a in the range 300K-573 K with 1%CO/He.

After the reduction of the aged 10% Co/Al_2O_3 catalyst, the adsorption of P_{CO}= 1 kPa is performed at 300 K followed by the increase in T_a from 300 K to 440 K (Fig. 7A) leading to a progressive increase in the intensity of the IR band of the $L1_{co°}$ species associated with a shift from 2047 cm^{-1} at 300 K to 2025 cm^{-1} at 440 K. In parallel (a) the intensity of the IR band of the B Co° species at 1885 cm^{-1} decreases strongly and (b) the IR band of the L_{Co2+} species decreases progressively without modification of its position and it disappears at 440 K. For T_a> 440 K (corresponding to the CO consumption in Fig. 4), Fig. 7B shows that a shoulder appears at 2045 cm^{-1} which increases progressively until T_a= 533 K associated with a shift to 2054 cm^{-1}. These modifications must be ascribed to the C deposition on the surface and in the bulk of the Co° particles leading to the transformation of a linear CO species formed on Co° sites (IR band at 2025 cm^{-1} at 440 K) into a linear CO species adsorbed on Co° sites modified by the C deposition (IR band at 2054 cm^{-1} at 533 K) and denoted $L_{Co°C}$ species. In the range 533-543 K there is no modification of the IR band of the $L_{Co°C}$ species (Fig. 7C). For T> 543 K, its intensity decreases progressively associated with a shift to 2036 cm^{-1} for T_a= 573 K (Fig. 7C). During the increase in T_a from 300 K, the IR bands of the bicarbonate species decrease and disappear at 483 K (results not shown) associated with the formation of new IR bands at 1520 and 1380 cm^{-1} with a shoulder at 1585 cm^{-1} indicating the formation of more stable carbonate species.

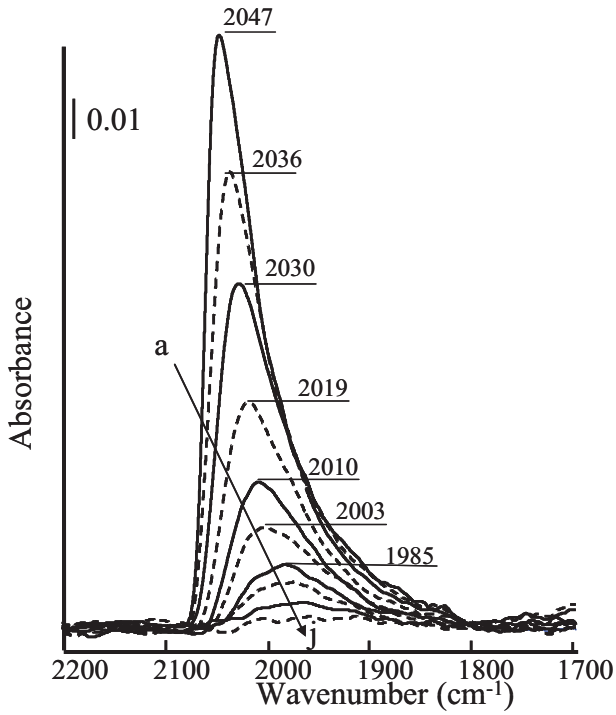


Figure 8 : Evolution of the IR bands of the adsorbed CO species on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid during the increase in the adsorption temperature T_a in the range 563K-673 K for 1% CO/He: (a)-(j): T_a (in K)= 563, 573, 583, 593, 603, 613, 623, 633, 653, 673.

For T_a> 563 K, Fig. 8 shows that the intensity of the IR band of the $L_{Co°C}$ species decreases (it disappears at 673 K) associated with a progressive shift to lower wavenumbers: 2030 cm^{-1} at 583 K and 1985 cm^{-1} at 623 K. After T_a= 673 K (Fig. 8j), the solid is cooled to 300 K (results not shown) in 1% CO/He: there is no increase in the IR bands (L_{CoC} and L_{Co2+} species) indicating that the Co° and Co^{2+} adsorption sites are inaccessible to CO (i.e. poisoned by either carbon from Eq. 2 or species formed by its transformation such as graphitic species). This indicates that the changes in the IR bands during the heating stage (Figs. 7 and 8) are due to the overlap of at least two surfaces processes: the decrease in the adsorption equilibrium coverage of the $L_{Co°C}$ species and (b) the decrease in the number of Co° adsorption sites by poisoning. This prevents using the IR data during the first heating stage for the AEIR method. The disappearance of the IR band of the L_{Co2+} species at 300 K after the cooling stage from 673 K suggests that the Co^{2+} sites are at the proximity of the reduced Co° particles and that the C_{ads} species formed on these particles may diffuse to the small CoO particles. It must be noted that the highest CO conversion during the experiments in Figs. 7 and 8 is ≤ 2 %. This justifies the assumption of a constant pressure of CO during the adsorption experiments.

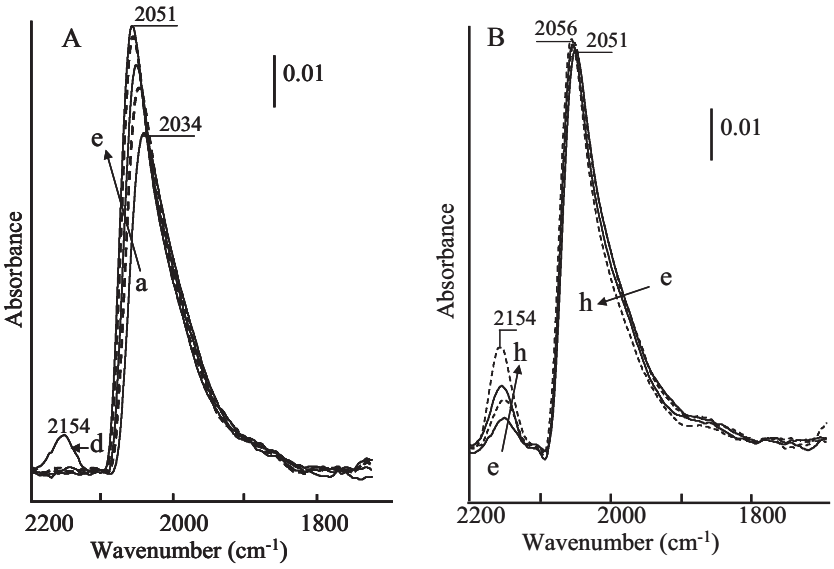


Figure 9 : Evolution of the IR bands of the adsorbed CO species on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid during the decrease in the adsorption temperature T_a from T_a= 563 K for 1% CO/He: (a)-(h) T_a(in K)= 563, 523, 483, 433, 393, 373, 353, 330.

The total poisoning of the Co° sites can be prevented by using an adsorption temperature T_a< 673 K. For instance, Fig. 9 shows the evolutions of the IR bands during the decrease in T_a in the presence of 1% CO/He after using T_a= 567 K as highest adsorption temperature during the heating stage. It can be observed that the IR band of the $L_{Co°C}$ species increases progressively in the range 573-393 K and shifts to higher wavenumbers : 2034 cm^{-1} at 563 K and 2051 cm^{-1} at 393 K (Fig. 9A) as expected considering the increase in the coverage of the $L_{Co°C}$ CO due to its adsorption equilibrium. Then the intensity of the IR band remains roughly constant in the range 393-300 K (Fig. 9B). During the cooling stage, the IR band of the L_{Co2+} species appears at 433 K (Fig. 9B) and increases progressively until 300 K. However, even for T_a= 567 K, the C deposition has an impact on the Co° sites adsorbing the $L_{Co°C}$ species as shown in Fig. 10 which compares, on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid, the IR spectra for P_{CO}= 1 kPa at 300 K before (Fig. 10a, for t_a= 45 min) and after (Fig. 10b) adsorption at 573 K.

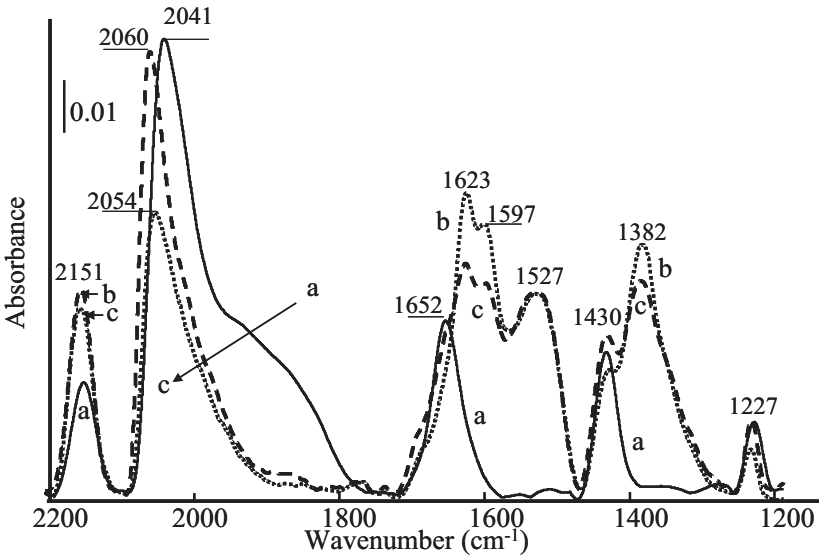


Figure 10 : Comparison of the IR spectra at 300 K using 1% CO/He after different treatment of the aged 10% Co/Al_2O_3 solid: (a) after the reduction pretreatment; (b) and (c) after a first and a second heating/cooling cycle respectively.

In particular, the first heating stage removes the Co° sites forming the $B_{Co°}$ species. This is probably due to surface reconstruction processes [50, 51] and/or bulk carburization during the first increase in T_a (Fig. 7-8). The second heating stage (after Fig. 10b) decreases the intensity of the IR band of the $L_{Co°C}$ species (Fig. 10c) due to the new period of carbon deposition. The intensity of the IR band of the L_{Co2+} species is significantly increased after the first heating stage to 573 K (compare Fig. 10a and 10b) indicating that new Co^{2+} sites have been formed whereas the second heating stage decreases slightly the IR band of the L_{Co2+} species.

The FTIR data in Figs. 7-10 indicate that the Co° surface undergoes a series of transformations during the increase in T_a from 300 K to 673 K with 1% CO/He. However, those observed at high temperatures (T> 450 K) are of particular interest because they are in the temperature range that must be used to apply the AEIR method (the modifications in the range 300-450 K in Fig. 7A are second order factors for the present aim). These processes and their impacts on the adsorbed CO species have been studied in isothermal conditions.

3.4.2 Evolution of the IR bands of the adsorbed CO species during adsorption at 538 K

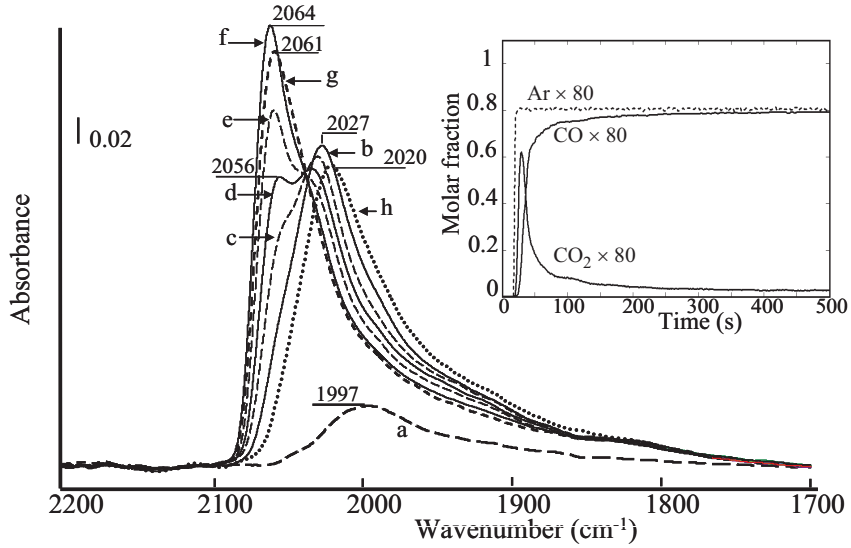


Figure 11 : Impact of the carbon deposition on the IR bands of linear CO species adsorbed on Co° sites on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid using 1%CO/He at 538 K: (a)-(g) t_a (s)= 5, 12, 19, 35, 83, 289 and 418; (h): 60 s after a switch 1%CO/He→1%CO/10%H_2/ He after (g).

Figure 11 shows the evolution of the IR bands during the adsorption of 1% CO/He at T_a= 538 K on the reduced aged 10% Co/Al_2O_3 catalyst. After the adsorption equilibrium (Fig. 11b) the IR band is situated at 2020 cm^{-1} (in Fig. 11a the adsorption equilibrium is not reached) and the increase in the adsorption duration t_a leads to its progressive transformation into an IR band situated at 2064 cm^{-1} for t_a= 290 s (Fig. 11 b-f). After a steady state during ≈ 1 min, (results not shown) the IR band decreases progressively associated with a shift to lower wavenumbers (2061 cm^{-1} for T_a= 418 s, Fig. 11g). During these modifications, IR bands below 1700 cm^{-1} increase due to the adsorption of strongly adsorbed carbonate species on the alumina support. The inset of Fig. 11 shows the evolutions of the molar fraction of the gases measured by the MS system during the adsorption of CO at 538 K according to the following switches: H_2 (713 K)→ H_2 (538 K)→ He (538 K, 2 min)→ 1% CO/1% Ar/He. As compared to the adsorption at 300 K (Fig. 3), there is no significant hydrogen desorption (the adsorbed H_{ads} species are desorbed during the helium purge) whereas a peak of CO_2 production is detected indicating that the CO disproportionation is working at a significant rate during the first 80 s of adsorption (corresponding to spectrum f in Fig. 11). After this period, a roughly constant low rate of CO_2 production is observed. During the first 80s, the amount of CO_2 production and CO consumption are 25 µmol CO_2 /g and 101 µmol CO/g. Considering Eq.2, this provides an estimation of the amount of CO adsorption: (101-25×2)= 51 µmol CO/g (L CO species in Fig. 12). However, this amount is overestimated because an unknown fraction of CO_2 remains adsorbed on the alumina support as carbonate. The MS data in the inset of Fig. 11 clearly show that the evolutions of the IR bands during the first 5 min of adsorption at 538 K (Fig. 11) are due to the fast rate of C deposition leading to the $L_{Co°}$ (2020 cm^{-1})→ L_{CoC} (2064 cm^{-1}) transformation, as justified by the isosbestic point at 2038 cm^{-1}. Moreover, the

$L_{Co°C}$ species has a higher IR absorption coefficient than the $L_{Co°}$ species. This explains the increase in the IR band in the range 403-533 K during the heating stage in Fig. 7B. At T_a= 538 K and for $t_a > \approx 6$ min, the IR band of the $L_{Co°C}$ species decreases (Fig. 11g) due to progressive poisoning of the Co° sites perhaps by the slow formation of either graphite like species or cobalt carbides, from the C_{ads} species of Eq. 2. Finally, Fig. 11 reveals more clearly the different processes during the heating stage in Figs.7-8 for T> 500 K and having an impact on the intensities of the IR bands: (a) the transformation $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ due to the C deposition, (b) the difference in the IR absorption coefficient of the two species, (c) the poisoning of the superficial sites and (d) the decrease in the coverage of $L_{Co°C}$ species.

Considering the data in Figs. 7-11, the AEIR method has been applied considering the $L_{Co°C}$ species for T_a< 610 K (this minimises the impact of the poisoning) and using the evolution of the IR bands area during the cooling stages in 1% CO/He (i.e. Fig. 9) (this minimises the impact of the rate of C_{ads} deposition whereas the $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ transformation is achieved). For the L_{Co2+} species there are no difficulties in the application of the AEIR method because the C deposition and the poisoning proceed at very low rate in the temperature range used for the measurement of its heats of adsorption 300 K< T_a < 440 K.

3.4 Heat of adsorption of the $L_{Co°C}$ and L_{Co2+} species in the absence of H_2

According to the AEIR procedure, the coverage of an adsorbed X CO species at an adsorption temperature T_a is obtained using [11, 12, 21, 22, 47-49]:

$$\theta_X(T_a) = A(T_a)/ A_M \qquad (7)$$

Where $A(T_a)$ and A_M are the area in the absorbance mode of the IR band characteristic of the X CO species at T_a and at the saturation of the sites, respectively. This provides the experimental evolution of θ_X with T_a at a constant absorption pressure P_a. The heats of adsorption of the X CO species are determined comparing the experimental curve $\theta_X(T_a)$ to a theoretical curve obtained considering the generalized expression of the Temkin's model.

$$\theta = \frac{RT_a}{\Delta E} \ln\left(\frac{1+K_{(0)}.P_a}{1+K_{(1)}.P_a}\right) \qquad (8)$$

where $\Delta E = E_{(0)}-E_{(1)}$, $K_{(0)}$ ($E_{(0)}$) and $K_{(1)}$ ($E_{(1)}$) are the adsorption coefficients (heats of adsorption) at θ= 0 and θ= 1 respectively, R is the perfect gas constant, T_a and P_a the adsorption temperature and pressure respectively. The $E_{(0)}$ and $E_{(1)}$ values are obtained considering that the adsorbed CO species are localized and that the adsorption coefficients $K_{(\theta)}$ are provided by the statistical thermodynamics.

$$K(\theta) = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{1}{(kT_a)^{5/2}} \exp\left(\frac{E_d(\theta) - E_a(\theta)}{RT_a}\right) \qquad (9)$$

Where h and k are Planck's and Bolztmann's constants, m is the mass of the molecule, $E_d(\theta)$ and $E_a(\theta)$ are the activation energies of desorption and adsorption respectively (for adsorbed CO species $E_a(\theta)$= 0), while $E(\theta) = E_d(\theta)-E_a(\theta)$ is the heat of adsorption depending on the coverage θ. The EX(0) and EX(1) values for an adsorbed X CO species are those leading to

theoretical curves $\theta_{th}= f(T_a)$ (from Eqs. (8) and (9)) consistent with the experimental data.

3.5.1 Heat of adsorption of the L_{Co2+} CO species using the AEIR procedure.

According to Eq. (7) the evolution of the coverage of the L_{Co2+} species during the increase in T_a for P_{CO}= 1 kPa can be obtained after the measurement of A_M, the IR band area at saturation of the sites. Due to (a) the highest partial pressure of CO that can be used with the present IR cell: $P_{CO}\approx$ 20 kPa (Fig. 2b) and (b) the low heats of adsorption of the L_{Co2+} species, the A_M value has been obtained studying the change of the intensity of the IR band at 300 K with the increase in P_{CO} in the range 5-20 kPa after a first heating stage to 573 K. Then according to the Langmuir model, the value of A_M is obtained from the straight line $1/A(P_a)= f(P_a)$ as performed previously for the linear CO species adsorbed on $Ti^{+\delta}$ sites of TiO_2 [52] and the Fe^{2+} sites of Fe/Al_2O_3 [12]. Symbols ◇ and ◆ in Fig. 12 show the experimental evolutions of the coverage of the L_{Co2+} species during the increase in T_a for P_{CO}= 1 kPa and 20 kPa respectively. Curves a and b in Fig. 12 which overlap the experimental data are obtained according to the Temkin model (Eqs. 8 and 9) considering $EL_{Co2+}(0)$= 52 kJ/mol and $EL_{Co2+}(1)$= 45 kJ/mol and P_a = 1 kPa and 20 kPa respectively. The limited difference between $EL_{Co2+}(0)$ and $EL_{Co2+}(1)$ justifies the use of the Langmuir model for the estimation of the A_M values for P_{CO}> 5 kPa. The L_{Co2+} species on the 0.8% and 2%Co/Al_2O_3 solids observed in the absence of C deposition have identical heats of adsorption (result not shown). This shows that the C deposition at T≤ 573 K, has no impact on the heats of adsorption of this adsorbed species.

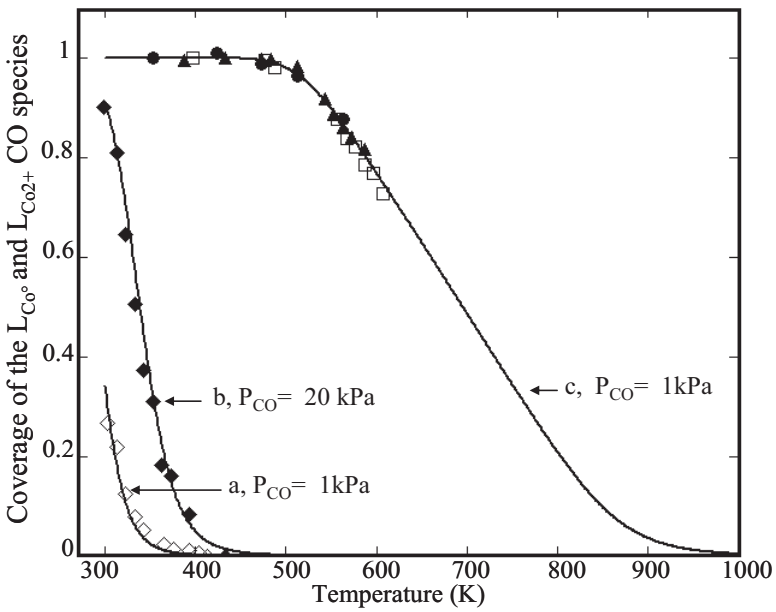


Figure 12: Heats of adsorption of the adsorbed CO species using the AEIR method in the absence of hydrogen: ◆ and ◇ experimental evolutions of the coverage of the L_{Co2+} CO species for P_{CO}= 20 kPa and 1 kPa respectively; ●, ▲, □ experimental evolutions of the coverage of the L_{Co^oC} CO species during the first cooling stage, the second cooling stage and during a first cooling stage after a new P/A(613 K) cycle; a and b theoretical curves according

to the Temkin adsorption model using $EL_{Co2+}(0)$= 52 kJ/mol and $EL_{Co2+}(1)$= 45 kJ/mol and P_{CO}= 1 kPa and 20 kPa respectively; c theoretical curve according to the Temkin adsorption model using $EL_{Co°C}(0)$= 165 kJ/mol and $EL_{Co°C}(1)$= 93 kJ/mol and P_{CO}= 1 kPa. (see the text for more detail).

3.4.2 Heat of adsorption of the $L_{Co°C}$ CO species using the AEIR procedure.

For the $L_{Co°C}$ species the A_M value for the determination of the coverage according to Eq. 8 is the IR band area measured at $T_a < \approx 420$ K after a cooling stage in 1% CO/He from an adsorption temperature $T_a < 610$ K (Fig. 9). Symbols ●, ▲ and □ in Fig. 12 have been obtained during (a) the first cooling stage after T_a= 563 K, (b) the second cooling stage after T_a= 586 K and (c) after a new P/A(673 K) cycle during the first cooling stage from T_a= 607 K respectively. These data show the good repeatability of the experimental data on the aged 10%Co/Al_2O_3 solid. Curve c in Fig. 12 that overlaps the experimental data has been obtained using $EL_{Co°C}(0)$= 165 kJ/mol and $EL_{Co°C}(1)$= 93 kJ/mol with P_a = 1 kPa in Eqs. [8] and [9]. The symbols: ●, ▲ and □ in Fig. 12 are overlapped whereas the amounts of C deposition is different. This reveals that the heats of adsorption of the $L_{Co°C}$ species, after the total $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ transformation (Fig. 11), are not dependent on the amount of C deposition at least for the present absorption durations. However, the larger amount of C deposition is associated with a decrease in the number of sites leading to a decrease in the IR band intensity for the $L_{Co°C}$ species. We have studied if the presence of hydrogen, that limits the C deposition at high H_2/CO ratios (Fig. 5), changes the heats of adsorption of the $L_{Co°}$ by comparison with the $L_{Co°C}$ species. The AEIR method presents different interests as compared to other experimental procedures [13, 14, 20]. One of them is that one does not need recording the decrease in the coverage of the adsorbed species in the full coverage range 0-1. It imposes to know [13] for an adsorption pressure P_a (a) the temperature leading to the decrease in equilibrium coverage θ= 1 and (b) a fraction of the linear section of the isobar. This is particularly useful for the cobalt particles because the strong decrease in the coverage of the $L_{Co°C}$ species by increasing T_a favors the poisoning of the sites.

3.5 *FTIR study of the adsorption CO/H_2 at different temperatures on aged 10% Co/Al_2O_3.*

Figure 13 shows the evolution of the IR bands of the adsorbed CO species on the pseudo stabilized 10% Co/Al_2O_3 catalyst during the increase in T_a using a 1% CO/10% H_2/He gas mixture. At 300 K, the IR bands (Fig. 13a) are similar to those observed in the absence of H_2 with a main IR band at 2051 cm^{-1} ($L1_{Co°}$ species) with a shoulder at 2025 cm^{-1} ($L2_{Co°}$ species).

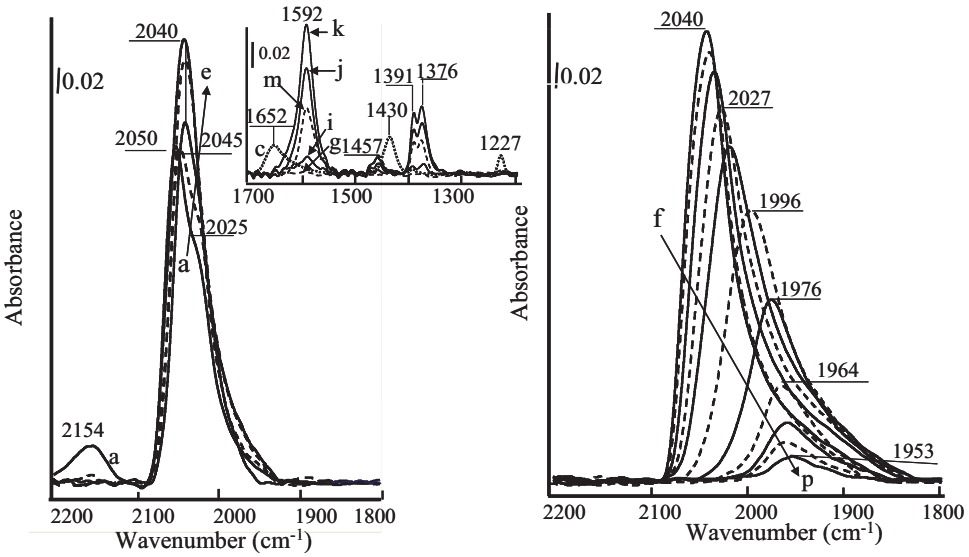


Figure 13: Evolution of the IR bands of the adsorbed CO species on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid during the first increase in the temperature T for 1% CO/10% H_2/ He: (a)-(p): T(in K)= 300, 323, 355, 383, 403, 424, 445, 473, 503, 534, 573, 603, 634, 664, 694, 717.

The intensity of the IR band of the $B_{Co°}$ species is very low due to the large number of P/A(T) cycles for this catalyst sample. The increase in T_a leads to modifications of the IR spectra similar to those observed in the absence of H_2: the IR band at 2051 cm^{-1} shifts to lower wavenumbers: 2040 cm^{-1} and increases until T= 403 K, then it remains constant until 424 K before a progressive decrease associated with a shift to lower wavenumbers (i.e. 2040, 1993 and 1953 cm^{-1} at 424, 573 and 717 K respectively). During the FTIR experiments the CO conversions are of 5% at 550 K and 40% at 717 K. The inset in Fig 13 shows the evolution of the IR band in the range 1700-1200 cm^{-1} during the increase in T_a: for $T_a < 445$ K, IR bands are observed at 1652, 1430 and 1227 cm^{-1} due to the bicarbonate species also observed in the absence of hydrogen (they decrease with the increase in T_a and disappear at 445 K). At $T_a \approx 495$ K, new IR bands are detected at 1592, 1391 and 1376 cm^{-1} due to formate species [39]. The highest intensity of these IR bands is obtained at 573 K, then they decrease progressively (see spectrum h, in the inset of Fig. 13) and they have a very small intensity at 713 K (not shown). At first view, for $T_a > 423$ K, the evolution of the IR bands of the L CO species in the presence of H_2 (Fig. 14) seems similar to that in the absence of H_2 (Figs. 7-8). However, there is a strong difference in the evolution of the cobalt surface: during the cooling stage from 713 K in 1%CO/ 10%H_2/He, the IR band increases progressively as shown in Fig. 14 (there is no IR band during the cooling stage from 713 K using 1% CO/He). This is due to the fact that a ratio H_2/CO= 10 strongly decreases the rate of the C deposition due to CH_4 formation (Fig. 5). This prevents the poisoning of the Co° sites absorbing CO. Moreover, for T> 550 K, the comparison of the positions of the IR bands using 1% CO/He and 1% CO/10% H_2/He, for the same temperature, shows that they are detected at lower wavenumbers in the presence of hydrogen: i.e. 2010 cm^{-1} and 1976 cm^{-1} in Fig. 8 and Fig. 14 respectively for T= 603 K. The situation on the cobalt surface during the increase in the temperature from 300 K

using 1% CO/10% H_2/He can be considered as follows: (a) at low temperatures the competitive adsorption between CO and hydrogen prevents the adsorption of H_2 (Fig. 3) and the Co° surface evolves as in the absence of hydrogen (i.e. a C deposition can be working at a low rate leading to the $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ transformation); (b) the increase in the temperature favors the desorption of the CO species and hydrogen is adsorbed (this may correspond to the appearance of the formate species at T= 495 K in Fig. 13) and (c) this hydrogen chemisorption allows the hydrogenation of the adsorbed C species and the surface evolves to a situation without C deposition.

This view point is confirmed according to the following experiment: after the adsorption of 1% CO/He at 538 K leading to the $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ (Fig. 11) and the beginning of the poisoning of the adsorption sites (Fig. 11g), a switch 1% CO/He→ 1% CO/10% H_2/He is performed. One may observe a fast modification (< 60 s) of the IR band at 2061 cm^{-1} leading to an IR band at 2020 cm^{-1} (Fig. 11h) with an intensity slightly lower than the IR band observed at the beginning of the $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ transformation with 1% CO/He (Fig. 11b). This shows clearly that (a) at high temperatures, the 1% CO/10% H_2/He mixture allows maintaining the $L_{Co°}$ species on the surface (Fig. 12h) and (b) if the $L_{Co°C}$ species in formed (for instance at low temperatures in the presence of 1% CO/10% H_2/He) then the adsorption of hydrogen allows eliminating the carbon deposition linked to the $L_{Co°C} \rightarrow L_{Co°}$ transformation. The difference in the intensity of the IR band in spectra b and h in Fig. 12 can be tentatively ascribed to the fact that poisoning of the Co° sites during the CO adsorption (compare spectra f and g in Fig. 12) is due to a graphitic species that can not be hydrogenated at 538 K. Clearly the $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ transformation must be associated with C_{ads} species very reactive with adsorbed H_{ads} species. Moreover an experiment similar to Fig. 11, performed at T= 538 K using 1% CO/10% H_2/He, indicates (result not shown) an IR band at 2020 cm^{-1} similar to Fig. 11b ($L_{Co°}$ species) with an intensity independent of the time on stream. The above discussion leads us to consider that for a ratio H_2/CO= 10 it is the $L_{Co°}$ species that is present on the surface at high temperatures. Moreover, the large number of processes contributing to the change in the intensity and in the position of the IR bands during the heating stage in 1%CO/ 10% H_2/He suggests clearly using the evolutions of the IR bands during the cooling stage for the AEIR method.

We have studied the impact of the H_2/CO ratio on the IR bands of the adsorbed CO species using 1% CO/3% H_2/He, the data (results not shown) are mainly similar to those in the absence of hydrogen (Figs. 7-8). In particular, cooling from 700 K to 300 K in the presence of 1% CO/3% H_2/He leads to a very small increase in the IR bands indicating a strong poisoning of the cobalt sites. For this H_2/CO= 3 ratio the C deposition and the formation of graphitic species can not be prevented.

3.6 Heat of adsorption of the $L_{Co°}$, $L_{Co°C}$ and L_{Co2+} CO species in the presence of CO/H_2

Symbols ○ in Fig. 15 give the evolution of the coverage of the $L_{Co°}$ species for 1% CO/10% H_2/He using the data in Fig. 14 and considering the IR band area at T_a< 550 K as A_M in Eq. 7. Similarly, symbols □ in Fig. 15 give the evolution of the coverage of the $L_{Co°C}$

species during the cooling stage in 1% CO/3% H_2/He after adsorption at T_a= 610 K. For H_2/CO= 10, the intensities of the IR bands are reproducible at each adsorption temperature whatever the number of heating/ cooling stage (no Co° poisoning). Curve a in Fig. 15 which overlaps symbols □ is obtained with Eqs. 8 and 9 using P_{CO}=1 kPa and $EL_{Co°C}(0)$= 165 kJ/mol and $EL_{Co°C}(1)$= 93 kJ/mol that are the heats of adsorption determined for the $L_{Co°C}$ species (curve c in Fig. 12). This is in agreement with the fact that the ratio H_2/CO= 3 allows the C deposition and the $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ transformation.

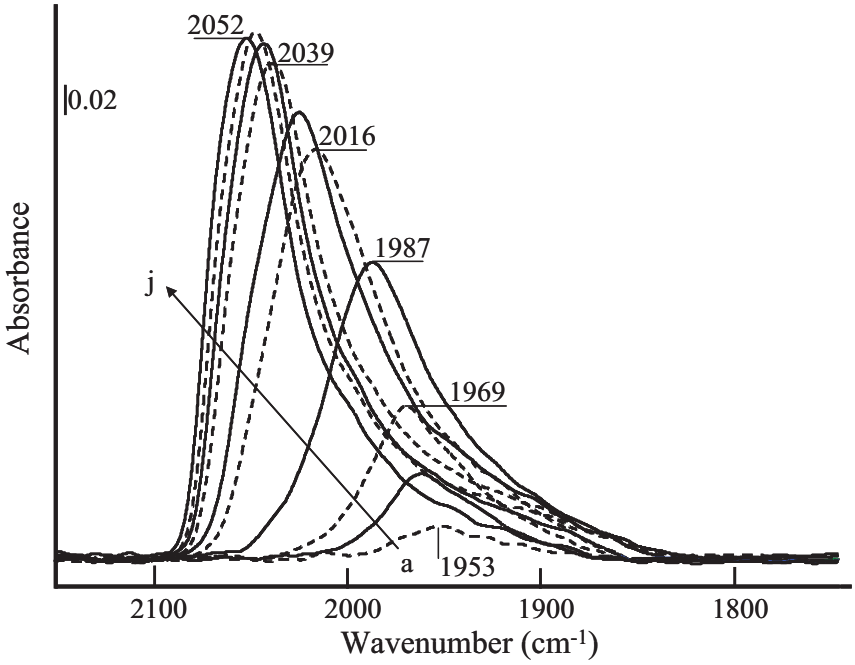


Figure 14: Evolution of the IR bands of the adsorbed CO species on the aged 10% Co/Al_2O_3 solid during the decrease in the temperature T for 1% CO/10% H_2/ He: (a)-(j): T_a(in K)= 713, 683, 653, 613, 573, 543, 463, 423, 393, 343

The difference between curve a and symbols ○ in Fig. 15 is consistent with the absence of significant C_{ads} deposition with the ratio H_2/CO= 10: the $L_{Co°}$ species dominates the surface of the cobalt particles. Figure 15 shows that for P_a= 1 kPa, the coverage of the $L_{Co°}$ species decreases at T_a= 563 K that is a value higher than that of the $L_{Co°C}$ species: T= 463 K. This suggests that $EL_{Co°}(1)$ is slightly higher than $EL_{Co°C}(1)$. This is consistent with the study of Li *et al.* [53] dedicated to DFT calculations on the impact of C deposition on the heats of adsorption of linear CO species on FCC–Co(111) or HCP–Co(0001): for the two surfaces the heats of adsorption decrease slightly from 128 kJ/mol to 119 kJ/mol in the absence and in the presence of carbon species respectively. However, Fig. 15 shows that the increase in T_a from 563 K affects more strongly the coverage of the $L_{Co°}$ species than that of the $L_{Co°C}$ species (compare symbols ○ and □). This is due neither to a lower heat of adsorption of the $L_{Co°}$ species at low coverages than the $L_{Co°C}$ species nor to the decrease in the adsorption pressure of CO due to its hydrogenation. The highest CO conversion is of 40 %, whereas the adsorption equilibrium coverage is not significantly modified by decreasing P_a by a factor of

2. The difference between curve a and symbols ○ in Fig. 15 arises from the fact that the adsorption equilibrium coverage of the $L_{Co°}$ species is disturbed by its hydrogenation for H_2/CO= 10. This is consistent with the MS data in Figs. 5 and 4 indicating an overshoot in the CH_4 production for CO conversions > 40%. For T>563 K the coverage of the $L_{Co°}$ species is controlled by the reaction equilibrium:

$$R_A – R_D - R_H = 0 \quad (9)$$

where R_A, R_D and R_H are the rates of adsorption, desorption and hydrogenation of the $L_{Co°}$ species respectively. The exact contribution of the hydrogenation process to the coverage of the $L_{Co°}$ species is outside the scope of the present study because it imposes a specific experimental microkinetic approach of the reaction. At the present level of the experimental microkinetic approach of the 1% CO/10% H_2/He reaction on the present Co° particles, only a qualitative description of the surface processes can be suggested. At T= 563 K, the decrease in the adsorption equilibrium coverage of the $L_{Co°}$ species, depending on $EL_{Co°}(1)$, favors significantly the adsorption of hydrogen, increasing the rate of hydrogenation R_H and disturbing the adsorption equilibrium according to equation (9). This interpretation allows us by using the Temkin model, to obtain $EL_{Co°}(1)$ considering some assumptions on $EL_{Co°}(0)$. For instance curve b in Fig. 15 is obtained from Eqs. 8 and 9 using $EL_{Co°}(1)$= 108 kJ/mol and with the assumption that $EL_{Co°}(0)= EL_{Co°C}$= 165 kJ/mol whereas curve c is obtained assuming that the difference between the heats of adsorption of the $L_{Co°}$ and $L_{Co°C}$ species is independent on the coverage $EL_{Co°}(0)=165+[EL_{Co°}(1)- EL_{Co°c}(1)]$= 180 kJ/mol.

The contribution of the hydrogenation of the $L_{Co°}$ species to the change in its coverage at high temperatures, prevents using the AEIR method for the measurement of the heats of adsorption of this species in a large coverage range. However, we have clearly shown (Fig. 15) that for a ratio H_2/CO= 3, that is more in the range of values used for the F.T synthesis than H_2/CO=10, $L_{Co°C}$ is the prevailing species present on the cobalt particles and the AEIR method provides its heats of adsorption in the coverage range (0-1). For a microkinetic approach of the F.T synthesis, it is the heats of adsorption of the $L_{Co°C}$ species determined in the present study which must be considered.

Figure 13 shows that the L_{Co2+} species is detected in the presence of 1% CO/10% H_2/He. The application of the AEIR procedure to this adsorbed species (result not shown) in the presence of hydrogen leads to the same heats of adsorption than without hydrogen: there is no impact of hydrogen on the heat of adsorption of the L_{Co2+} species.

3.6 Comparison of the heats of adsorption of $L_{Co°C}$ and L_{Co2+} CO species to literature data.

For the present 10% Co/Al_2O_3 catalyst, it has been shown that the AEIR method provides the heats of adsorption of the linear CO species adsorbed on Co° sites of the reduced cobalt particles modified by the presence of carbon deposition ($L_{Co°C}$ species) whereas on a cobalt surface with limited C deposition (using a H_2/CO ratio of 10) only the heat of adsorption at full coverage of the $L_{Co°}$ species can be evaluated. This must be taken into account for the comparison with literature data which mainly concern the heats of adsorption of the $L_{Co°}$ species. However, considering the interest of the present study for the kinetic modeling of the

F.T synthesis, it has been shown that its is the $L_{Co°C}$ species which is present on the cobalt particles for a H_2/CO ratio ≤ 3 (Fig. 15, symbol □).

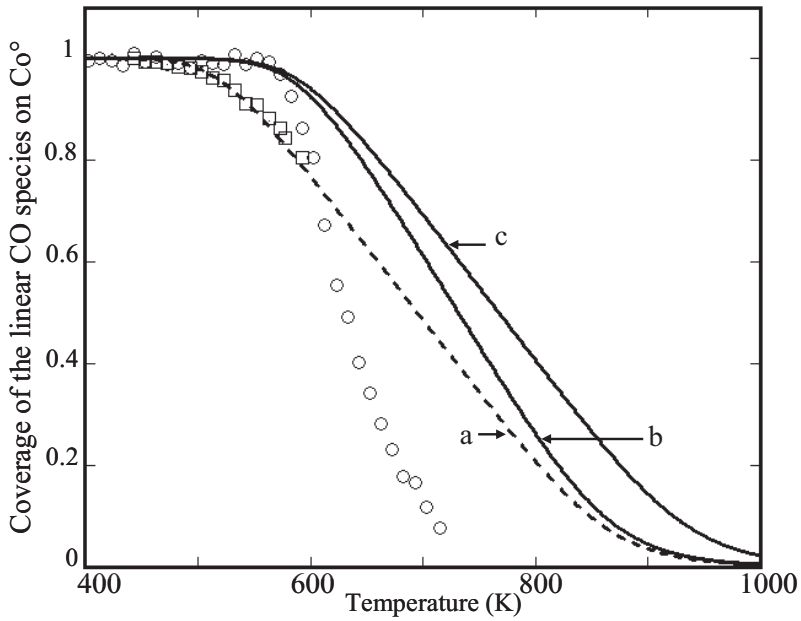


Figure 15 : Heats of adsorption of the adsorbed CO species using the AEIR method: □, ○ experimental evolutions of the coverage during the first cooling stagse in 1% CO/3% H_2/He and 1% CO/10% H_2/He respectively; a: theoretical curve according to the Temkin adsorption using $EL_{Co°C}(0)$= 165 kJ/mol and $EL_{Co°C}(1)$= 93 kJ/mol and P_{CO}= 1 kPa; b and c theoretical curve according to the Temkin adsorption using $EL_{Co°}(0)$= 165 kJ/mol and $EL_{Co°}(1)$= 108 kJ/mol and $EL_{Co°}(0)$= 180 kJ/mol and $EL_{Co°}(1)$= 108 kJ/mol respectively for P_{CO}= 1 kPa (see the text for more details).

3.6.1 Comparison with DFT calculations

The impact of the C deposition on the heat of adsorption of molecularly adsorbed CO species has been recently studies by Li *et al* [53] on FCC–Co(111) or HCP–Co(0001). The main conclusions are (a) the deposited carbon atoms can readily penetrate into the first sub-layers of the cobalt surface (this explains that molecularly adsorbed CO species can be observed even with a significant amount of C deposition as in Figs. 7-8, 11); (b) the diffusion of carbon in the bulk imposes the presence of cobalt vacancy and its rate is slow and (c) the C deposition leads to a slight decrease in the heat of adsorption of the atop CO species whatever the exposed Co surface. They determine, for θ=0.33, a heat of adsorption for the atop CO species of 128 kJ/mol in the absence of C and 119 kJ/mol the after introduction of C in the first Co layers. The authors note that their data for the C free cobalt surface are equal to that found by Pick [54] on Co(0001) and Co(111). The present study confirms the DFT calculations of [53] considering the slight difference of ≈+ 15 kJ/mol between $EL_{Co°}(1)$ and $EL_{Co°C}(1)$. However, for θ= 0.33, $EL_{Co°C}(0.33)$ = 141 kJ/mol as compared to 119 kJ/mol in

[53]. The calculations of Jenkins and King [55] on a C free Co{10$\bar{1}$0} surface provide: 156 kJ/mol and 134 kJ/mol at coverage 0.5 and 1 respectively for the atop CO species. This decrease in the heats of adsorption with the increase in the coverage is consistent with the Temkin model used in the present study. However $EL_{Co°}(1)$= 108 kJ/mol is significantly lower than 134 kJ/mol in [55]. In a recent study on ferromagnetic fcc Co(001), Pick [56] involves an empirical correction to take into account the overestimation of the heat of adsorption associated with the functional used in the DFT calculations. This leads to a heat of adsorption of the atop CO species of 134 kJ/mol at θ= 0.5 consistent with the value for the $EL_{Co°C}(0.5)$= 129 kJ/mol considering the impact of the C deposition. It must be noted that Pick [56] finds that the atop CO species is the most stable adsorbed CO species: this is consistent with the present FTIR data showing only the presence of linear CO species at high temperatures. Ma *et al* [57] on Co(0001) use the empirical corrections described in [56] and obtain, for the atop CO species at θ= 0.33: 141 kJ/mol that is in good agreement with $EL_{Co°C}(0.33)$=141 kJ/mol. Note that lower heats of adsorption values from DFT calculationq are obtained such as 112 kJ/mol at θ= 0.25 on Co(0001) [10]. However, on this surface, Ojeda *et al.* [58] find for the atop CO species: 181 kJ/mol and 75 kJ/mol at coverage 0 and 0.5 respectively as compared to $EL_{Co°C}(0)$= 165 kJ/mol and $EL_{Co°C}(0.5)$= 125 kJ/mol. It appears that characterizations and heats of adsorption values of the $L_{Co°}$ and $L_{Co°C}$ species are consistent with some DFT calculations.

3.6.1 Comparison with experimental data

The experimental methods that have been used to measure the heats of adsorption of CO on cobalt containing solids are mainly microcalorimetry and temperature programmed desorption (TPD). Literature data concern mainly model surfaces and rarely real catalysts Calorimetric measurements provide an average of the heats of adsorption if different adsorbed CO species are formed such as L_{Co2+} and $L_{Co°}$ whereas the heats involved in parallel surface reactions (i.e. CO dissociation) may overlap the heats of the adsorption. This must be taken into account in the comparison. In a recent study, Cerro-Alarcona *et al.* [59] have used microcalorimetry to study the adsorption of CO at 330 K on cobalt particles supported on carbon as a function of the total coverage of the surface. For a carbon support with surface oxygenated complexes after a reduction temperature of 673 K the heats of adsorption of CO at low coverage is 140 kJ/mol decreasing to ≈ 128 kJ/mol at θ= 0.1 then ≈ 100 kJ/mol at θ= 0.7 and finally 40 kJ/mol at full coverage. Considering that several adsorbed CO species contribute to the measurement, the values at low coverage may correspond to an average between the heats of adsorption of the $L_{Co°}$ species and $B_{Co°}$ species (the $B_{Co°}$ species is less stable than the $L_{Co°}$ species). The value at full coverage: 40 kJ/mol is consistent with the heat of adsorption of the L_{Co2+} species. This must be due to the fact that the Co° sites are fully covered at low coverages in [59] and they do not contribute to the measurements at high coverages. To our knowledge there is no literature data on $EL_{Co2+}(\theta)$ values.

TPD procedures have been used to measure the heat of adsorption of CO on single crystals and model particles. In the early literature the distinction between L and B CO species was not considered. For instance on Co(0001), Bridge *et al.* [60] observe a TPD peak at ≈ 430 K after adsorption of CO at low temperature ascribed to an adsorbed CO species with an activation energy of desorption at low coverage of: 103 ± 8 kJ/mol with a pre-exponential factor of 10^{13} s^{-1}. This value was significantly different that previous literature data: ≈ 192 kJ/mol, ascribed by Bridge *et al*. to oxygenated contaminated surfaces [60]. The value in [60] is significantly different than $E_{LCo°C}(0)$=165 kJ/mol. Papp [61] has studied the adsorption of CO on Co(0001) (this surface does not dissociate CO) measuring the isosteric heat of adsorption (Clausius-Clapeyron equation) in the T_a range 447-286 K and $P_{CO}< 10^{-2}$ atm using surface potential: for $\theta< 0.3$ the heat of adsorption is 128 kJ/mol and then it drop to 96 kJ/mol that is a value consistent with $EL_{Co°}(1)$= 108 kJ/mol. In a second study, Papp [62] has studied the isosteric heat of adsorption of CO on Co(1120) that dissociates CO at low temperatures: 143 kJ/mol in a large coverage range except at low coverage: 150-160 kJ/mol (see Fig. 7 in [62]) that is a value consistent with $EL_{Co°C}(0)$=165 kJ/mol. However, isosteric heat of adsorption provides an average of the heats of adsorption and it is strongly dependent on the experimental uncertainties. More recent literatures on model cobalt surfaces include the distinction of the contribution of the L and B CO species to TPD profiles. However, the dependence of E_d on θ is not considered (average values). For instance, on Co particles supported on Al_2O_3/NiAl(110) [63], a TPD procedure indicates that the $B_{Co°}$ species desorb before the $L_{Co°}$ species with TPD peaks at 278 K and 393 K respectively (confirming the respective stability of the molecularly adsorbed CO species). This result is similar to those on Co(10$\bar{1}$0) [64] and Co(0001) [65]. For this last surface, the authors determine at high exposure an activation energy of ≈ 115 kJ/mol from a broad TPD peak at ≈ 400 K (L CO species) and 77 kJ/mol from a TPD peak at 340 K (B CO species) with a frequency factor 2.7 10^{14} s^{-1}. The values 115 kJ/mol is consistent with the $EL_{Co°}$= 108 kJ/mol. Finally, it must be noted that in the microkinetic model of F.T synthesis, Storsaeter *et al.* [18] have used a constant heat of adsorption for CO in the range 111.6-90.8 kJ/mol (see Tables 4 and 7 in [18]) that is consistent with $EL_{Co°}(1)$= 108 kJ/mol and $EL_{Co°C}(1)$=93 kJ/mol in particular the lower value in [18] is used for the carbide mechanism that is consistent with the $L_{Co°C}$ species. In [18] it is the impact of the coverage on the heats of adsorption that is not considered.

The above comparison shows that the heats of adsorption of the $L_{Co°}$ and $L_{Co°C}$ species adsorbed on the Co° particles in the presence and in the absence of C deposition of a conventional 10% CO/Al_2O_3 catalyst obtained using the AEIR method are consistent with some literature data. However, the AEIR procedure offers two mains advantages (a) the data are obtained on a real catalyst using experimental conditions similar to the F.T synthesis and (b) the procedure validates a mathematical expression for the adsorption coefficient that is a key step for a microkinetic approach of the CO/H_2 reaction on supported cobalt particles.

4- Conclusions.

The present study was dedicated to the measurement of the individual heats of adsorption of linear CO species adsorbed on the Co^{2+} and Co° sites of reduced x% Co/Al_2O_3 solids (wt%, x= 0.1, 2 and 10) using the AEIR method. The heats of adsorption of L_{Co2+} species vary linearly with its coverage from $EL_{Co2+}(1)$= 45 kJ/mol. to $EL_{Co2+}(0)$= 52 kJ/mol. at coverage 1 and 0 respectively. These values are modified by the presences of neither Co° particles nor carbon deposition nor hydrogen using CO/H_2 gas mixtures. The Co° sites of metallic cobalt particles are modified by the carbon deposition linked to the CO disproportionation. This leads to a transformation between two linear CO species $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$ before and after C deposition respectively. The heats of adsorption of the $L_{Co°C}$ species vary linearly with its coverage from $E_{LCo°C}(0)$ = 165 kJ/mol to $E_{LCo°C}(1)$= 93 kJ/mol at coverage 0 and 1 respectively. This species dominates the cobalt surface for H_2/CO ratio ≤ 3 and can be an adsorbed intermediate species of the F.T synthesis. After the total transformation $L_{Co°} \rightarrow L_{Co°C}$, the amount of C deposition and the presence of hydrogen for H_2/CO ratio ≤ 3 have no impact on the heats of adsorption. However, the C deposition is associated with a poisoning of the sites (i.e. formation of graphite like species) leading to a decrease in the amount $L_{Co°C}$ species. For a ratio H_2/CO= 10, the C deposition is strongly decreased and at high temperatures the cobalt surface is dominated by $L_{Co°}$ species. At full coverage its heat of adsorption is slightly higher than that of the $L_{Co°C}$ species: $E_{LCo°}(1)$= 108 kJ/mol. However, the rate of hydrogenation into CH_4 of the $L_{Co°}$ species disrupts its adsorption equilibrium coverage preventing measuring its heat of adsorption over a large coverage range. The present experimental data on the heats of adsorption of the different adsorbed CO species on Co° sites are consistent with some literature data. In particular they confirm DFT calculations [53] which conclude that the C deposition on reduced cobalt particles decreases slightly the heats of adsorption of the linear CO species adsorbed on Co° sites of the reduced cobalt particles.

Acknowledgements:

We thank the “Institut de Chimie de Lyon” for the purchase of the mass spectrometer in the framework of the “Contrat de Projets Etat-Région” Rhône-Alpes (2007-2013) and the “Cluster de Recherche Rhône Alpes Chimie” for its contribution to the purchase of the Nicolet-6700 FTIR spectrometer.

References

(1) J.A. Dumesic, D.F. Rudd, L.M. Aparicio, J.E.Rekoske, A.A.Treviño, *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis.* ACS Professional Reference Book, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1993).
(2) A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 202 (2001) 34-44.
(3) A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 209 (2002) 114-125.
(4) A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 209 (2001) 126-134.
(5) A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 222 (2004) 499-510.
(6) A. Bourane, D. Bianchi, J. Catal. 218 (2003) 447-452.
(7) E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J.L. Rousset, D. Bianchi, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 1037-1045.
(8) E. Roze, E. Quinet, V. Caps, D. Bianchi, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8194-8200.
(9) M. Boudart, Catalysis Letters 65 (2000) 1-3.
(10) F. Abild-Pedersen, M.P. Andersson, Surf. Sci. 601 (2007) 1747-1753.
(11) S. Derrouiche, D. Bianchi, Appl. Catal. A., 313 (2006) 208-217.
(12) J. Couble, D. Bianchi, Appl.Catal.A, 409 (2011) 28-38.
(13) O. Dulaurent, D. Bianchi, Appl. Catal. A 196 (2000) 271-280.
(14) A. Bourane, O. Dulaurent, K. Chandes, D. Bianchi, Appl. Catal. A 214 (2001) 193-202.
(15) E. Iglesia, Appl. Catal. A. General 161 (1997) 59-78.
(16) A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, Chem. Rev. 107 (2007) 1692-1744.
(17) S. Shetty, R. A. van Santen, Catal. Today 171 (2011) 168-173.
(18) S. Storsaeter, D. Chen, A. Holmen, Surf. Sci. 600 (2006) 2051-2063.
(19) T. Chafik, O. Dulaurent, J.L. Gass, D.Bianchi, J. Catal, 179 (1998) 503-514.
(20) A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, J. Catal. 196 (2000) 115-125.
(21) O. Dulaurent, X.Courtois, V. Perrichon, D. Bianchi, J. Phys. Chem B, 104 (2000) 6001-6011.
(22) O. Dulaurent, A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, Appl. Catal. A 201 (2000) 271-279.
(23) M.J. Heal, E.C. Leisegand, R.G. Torrington, J. Catal. 51 (1978) 314-325.
(24) J. Ansorge, H. Förster, J. Catal. 68 (1981) 182-185.
(25) J.G. Choi, H.K. Rhee, S.H. Moon, Appl. Catal. 13 (1985) 269-280.
(26) K. Mohana Rao, D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina, Surf. Sci. 204 (1988) 319-330.
(27) K. Mohana Rao, G. Spoto, A. Zecchina, J. Catal. 133 (1988) 466-474.
(28) A. Lapidus, A. Krylova, V. Kazanskii, V. Borovkov, A. Zaitsev, J. Rathusky, A. Zukal, M. Jancalkova, Appl.Catal. 73 (1991) 65-82.
(29) M. Jiang, N. Koizumi, T. Ozaki, M. Yamada, Appl. Catal. A : General, 209 (2001) 59-70.
(30) A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisan, P. Chaumette, J. Catal. 168 (1997) 16-25.
(31) G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escribano, R. Guidetti, J. Catal. 131 (1991) 167-177.

(32) A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechana, V.L. Zholodenko, J. Catal. 206 (2002) 230-241.
(33) C. H. Bartholomew, Appl. Catal. A: General 212 (2001) 17-60.
(34) D.J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A.M. Saib, M.J. Overett, A.K. Datye, J.W. Niemantsverdriet, Appl. Catal.A: General 354 (2009) 102-110.
(35) A. Thaib, G.A. Martin, P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gabelle, Catal. Lett. 63 (1999) 135-141.
(36) K.A. Prior, K, Schwaha, R.M. Lambert, Surf. Sci. 77 (1978) 193-208.
(37) O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin, Oil & Gas Sciences and Technology 64 (2009) 49-62.
(38) M. Sadeqzadeh, H. Karaca, O.V. Safonova, P. Fongarland, S. Chambrey, P. Roussel, A. Griboval-Constant, M. Lacroix, D. Currulla-Ferré, F. Luck, A.Y. Khodakov, Catal. Today 164 (2011) 62-67.
(39) D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S.J.Teichner, Appl. Catal. A General, 105 (1993) 223-249.
(40) M. K. Bollinger, M.A. Vannice, Appl. Catal. B: Environmental 8 (1996) 417-443.
(41) G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, J. Catal. 266 (2009) 129-144.
(42) G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis, Appl. Catal. A: General 233 (2002) 263-281.
(43) B. G. Johnson, C. H. Bartholomew, D. W. Goodmann, J. Catal. 128 (1991) 231-247.
(44) S. Storsæter, B. Tøtdal, J.C. Walmsley, B.S. Tanem, A. Holmen, J. Catal. 236 (2005) 139-152.
(45) S. Derrouiche, D. Bianchi, Langmuir, 20 (2004) 4489-4497.
(46) D. Bianchi, C.O. Bennett, J. Catal. 86 (1984) 433-436.
(47) O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 188 (1999) 237-251.
(48) O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 192 (2000) 262-272.
(49) A. Bourane, M. Nawdali, D. Bianchi, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2665-2671.
(50) I.M. Ciobıca, R.A. van Santen, P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, Surf. Sci. 602 (2008) 17-27.
(51) H.J. Venvik, C. Berg, A. Borg, Surf. Sci. 402–404 (1998) 57-61.
(52) S. Derrouiche, P. Gravejat, D. Bianchi, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 13010-13015.
(53) B. Li, Q. Zhang, L. Chen, P. Cuia, X. Pan, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 7848-7855.
(54) S. Pick, Surf. Sci. 601 (2007) 5571-5575.
(55) S.J. Jenkins, D.A. King, Surf. Sci. 504 (2002) 138-144.
(56) S. Pick, Surf. Sci. 604 (2010) 265-268.
(57) J.S.H. Ma, X.T. Zu, Z. Y. Jiao, X.Z. Zhang, J. Mol. Struc: Theochem 864 (2008) 68-71.
(58) M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, J. Catal. 272 (2010) 287-297.
(59) M. Cerro-Alarcona, A. Maroto-Valiente, I. Rodrıguez-Ramos, A. Guerrero-Ruız, Thermochimica Acta 434 (2005) 100-106.

(60) M.E. Bridge, C.M. Comrie, R.M. Lambert, Surf. Sci. 67 (1077) 393-404.
(61) H. Papp, Surf. Sci. 129 (1983) 205-218.
(62) H. Papp Surf. Sci.149 (1985) 460-470.
(63) A.F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Balumer, H.J. Freund, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 778-785.
(64) R.L. Tommes, D.A. King, Surf. Sci. 349 (1996) 19-42.
(65) J. Lahtinen, J. Vaari, K. Kauraala, Surf. Sci. 418 (1998) 502-510.