



Communication / Preliminary communication

## Décomposition et réduction catalytiques des oxydes d'azote par les oxydes cuivriques

Benguellah Benoît Loura <sup>a,\*</sup>, Tofik Gazanov Alhasov <sup>b</sup>, Galina-Zaïdovna Gazan-Zade <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Département de chimie, faculté des sciences, université de Ngaoundéré, BP 454, Ngaoundéré, Cameroun

<sup>b</sup> Département de chimie physique, Académie du pétrole et du gaz, 20, av. Lenine, 370601 Bakou, Azerbaïdjan

Reçu le 1 octobre 2003 ; accepté après révision le 28 avril 2004

Disponible sur internet le 08 juin 2004

### Résumé

Cette étude porte sur la décomposition et la réduction des oxydes d'azote par les catalyseurs d'oxydes cuivriques. Les réactions des trois oxydes  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  avec le  $CO$  ont été étudiées. L'oxyde  $N_2O$  est le seul qui soit décomposé en  $N_2$  et  $O_2$ . Les vitesses des trois réactions d'oxydes  $N_2O$ ,  $NO$  et  $NO_2$  avec le catalyseur  $CuZSM-5$  modifié sont plus élevées que celles avec le catalyseur  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  non modifié. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur  $CuZSM-5$  modifié est le plus actif, et on peut le recommander pour l'épuration des rejets gazeux des oxydes d'azote. **Pour citer cet article : B.B.Loura et al., C. R. Chimie 7 (2004).**

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Catalytic degradation and reduction of nitrogen oxides by copper oxides.** The study deals with decomposition and reduction of nitrogen oxides by copper-oxide catalysers. Reactions of the following three oxides,  $N_2O$ ,  $NO$  and  $NO_2$ , with  $CO$  have been studied.  $N_2O$  oxide is decomposed alone into  $N_2$  and  $O_2$ . The speeds of the reactions with  $N_2O$ ,  $NO$  and  $NO_2$  with the modified  $CuZSM-5$  catalyser are higher than those with the non-modified  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  catalyser. Results obtained showed that the modified  $CuZSM-5$  catalyser is more active and can be recommended for the treatment (purification) of nitrogen oxide. **To cite this article: B.B.Loura et al., C. R. Chimie 7 (2004).**

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots clés :** Oxydes d'azote ; Catalyseur ; Décomposition ; Réduction

**Keywords:** Nitrogen oxides; Catalyst; Decomposition; Reduction

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [benloura@yahoo.fr](mailto:benloura@yahoo.fr) (B.B. Loura).

## 1. Introduction

L'un des plus importants problèmes contemporains réside dans la protection de l'environnement. Les déchets de fabrication, les rejets des installations énergétiques et les transports entraînent une pollution considérable de celui-ci [1–3]. Les éléments toxiques contenus dans les rejets gazeux qui agissent le plus rapidement sont les oxydes d'azote. La concentration limite et permise du NO dans l'air est de  $0,1 \text{ mg m}^{-3}$  [4]. Pour diminuer la concentration du NO dans les rejets gazeux, on utilise plusieurs méthodes. La plus simple parmi elles et très bien mise en valeur industriellement est la décomposition–réduction catalytique de l'oxyde d'azote. Cette réaction est attrayante, car elle donne des éléments non toxiques, qui sont  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Parmi les réducteurs, le monoxyde de carbone (CO) occupe une place de choix. Le CO est également un composé toxique. La réduction du NO par le CO permet d'éliminer en même temps deux éléments toxiques,  $\text{NO}_x$  et CO.

Les catalyseurs de la réaction de décomposition et de réduction des oxydes d'azote étaient d'abord les oxydes des métaux précieux et les oxydes des systèmes complexes [5,6]. Leur faible stabilité mécanique, leur composition variable et leur coût élevé ont favorisé la mise en place de catalyseurs à base de composés d'oxydes cuivriques. La baisse avec le temps de l'activité des catalyseurs à base d'oxydes cuivriques dans le procédé nous a incités à rechercher d'autres catalyseurs, plus efficaces. Pour la décomposition–réduction catalytique des oxydes d'azote, le système à composés cuivriques modifiés des zéolites à concentration en silice de 1,5% en masse présente un grand intérêt et se distingue par une plus grande stabilité et une bonne activité dans le procédé de décomposition et de réduction des oxydes d'azote. Il possède, en outre, une grande résistance mécanique. Il est enfin de préparation simple.

Il existe sept sortes d'oxydes d'azote :  $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_6$ . À pression atmosphérique et à une température de 100 à 500 °C peuvent exister seulement trois oxydes dans la phase gazeuse :  $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{NO}_2$ , qui serviront comme matières premières à cette étude.

L'objectif fixé est triple :

- (1) l'élaboration d'une nouvelle génération de catalyseur d'épuration gazeuse que sont les systèmes à composés cuivriques modifiés de zéolites à concentration en silice de 1,5% en masse ;

- (2) l'étude de ses propriétés catalytiques dans les réactions de décomposition et de réduction des oxydes d'azote, l'établissement du mécanisme de ces réactions ;
- (3) la mise en évidence d'une possibilité d'utilisation pratique du système.

## 2. Matériels et méthodes

Les réactions de décomposition et de réduction catalytiques des oxydes d'azote sont étudiées au laboratoire avec des réacteurs en quartz (20 mm de diamètre et 180 mm de long). L'analyse de la matière première et des produits des réactions est faite avec un chromatographe de marque LXM-8MD, muni d'un détecteur de conductibilité thermique. Deux colonnes chromatographiques ont été utilisées pour l'analyse. La première (de 3 mm de diamètre et 1 m de long) servant à l'analyse de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , NO et CO est remplie de zéolites de marque CaA (fraction 0,25–0,5 mm). L'activation des adsorbants est faite à une température de 400 à 450 °C pendant 4 h à l'air et ensuite dans un bain d'hélium pendant une heure à 250 °C. La deuxième colonne (3 mm de diamètre et 2 m de long) utilisée pour l'analyse de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{CO}_2$  est, en revanche, remplie de charbon activé de marque SKT (fraction 0,25–0,5 mm). L'activation des adsorbants est faite à 250 °C pendant 5 h à l'air et ensuite dans un bain d'hélium pendant 3 h à la même température.

Les deux colonnes sont thermostatées à 70 °C. La vitesse du gaz vecteur (He) dans les deux colonnes est de  $50 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . La sensibilité de l'analyse est de 0,01 mol%. La méthode de synthèse du catalyseur est celle décrite par Chadrin et al. [6]. Pour l'analyse radiographique aux rayons X du catalyseur, la source de lumière est un tube à anode en cuivre ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ). L'analyse par spectroscopie infrarouge du catalyseur est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UR-20 dans le domaine de longueur d'onde  $1300\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3. Résultats

### 3.1. Étude physico-chimique du catalyseur

L'étude est réalisée à l'aide d'un catalyseur de type CuZSM-5 à composés d'oxydes cuivriques modifiés des zéolites à concentration en silice de 1,5 % en masse.

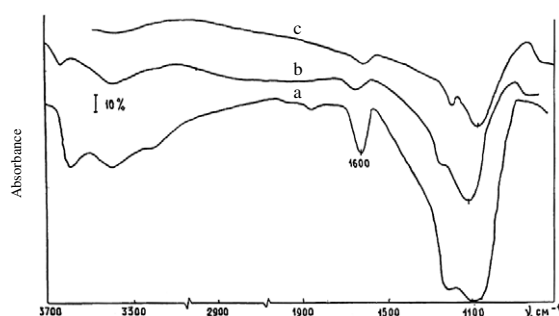


Fig. 1. Spectre infrarouge du catalyseur CuZSM-5 (a) Après calcination à 500 °C ; (b) après son utilisation ; (c) après réduction par le CO.

Pour préparer le catalyseur, on a utilisé la forme sodique de ZSM-5. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 66 dans la zéolite. Cette zéolite possède une structure monoclinique [7,8]. La concentration du CuO dans l'échantillon est de 1 % en masse. La Fig. 1 (analyse spectroscopique infrarouge) donne des informations sur la situation de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le catalyseur. Il existe une

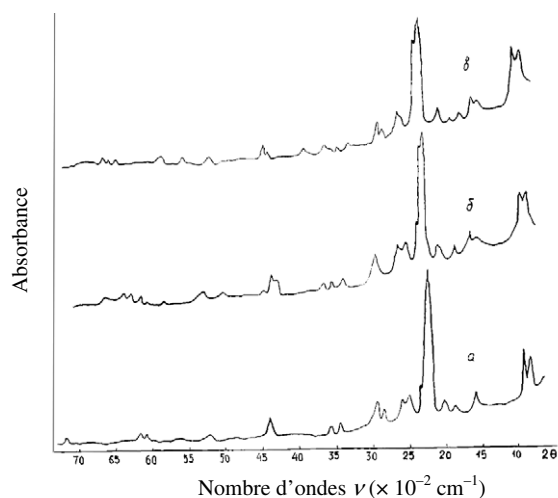


Fig. 2. Diffractogrammes du catalyseur CuZSM-5 (a) Après calcination à 500 °C ; (b) après son utilisation ; (c) après réduction par le CO.

Tableau 1

Concentration des réactifs et produits de la réaction de  $\text{N}_2\text{O}$  avec le CO à la sortie du réacteur (mol%) ; 1 g CuZSM-5 ; concentration dans l'impulsion :  $\text{N}_2\text{O} = 2,20$  mol% et  $\text{CO} = 2,25$  mol% ; volume de l'impulsion =  $0,1 \text{ cm}^3$

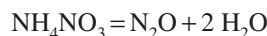
Température (°C)	100–150	200	250	300	350	400	500
$\text{N}_2\text{O}$	2,20	1,70	1,45	0,70	0,30	0	0
CO	2,25	1,70	1,45	0,65	0,25	0	0
$\text{N}_2$	0	0,50	0,75	1,50	1,90	2,20	2,20
$\text{CO}_2$	0	0,55	0,80	1,60	2,00	2,25	2,25

raie englobée à la fréquence de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  et d'autres séries de raies dans le domaine  $3400\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ , occasionnées par les différentes déformations des molécules d'eau. Dans le processus de déshydratation et de réduction on constate une élimination totale de  $\text{H}_2\text{O}$ . La surface spécifique du catalyseur est égale à  $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . L'analyse aux rayons X (Fig. 2) et celle par spectroscopie infrarouge (Fig. 1) suggèrent que la structure du catalyseur n'a pas changé durant le séjour de celui-ci dans le réacteur.

### 3.2. Réaction du $\text{N}_2\text{O}$ avec le CO

Tous les gaz utilisés pour la présente étude sont obtenus par la méthode décrite par Chadrin et al. [9] et Mehandjiev et al. [10].

$\text{N}_2\text{O}$  est obtenu à l'aide de la réaction :



Les résultats de la réaction du  $\text{N}_2\text{O}$  avec le CO sont reportés dans le Tableau 1. Cette réaction commence dès la température de 200 °C. La conversion du  $\text{N}_2\text{O}$  à cette température est de 22%. La transformation totale du  $\text{N}_2\text{O}$  est atteinte à 400 °C.

Pour la comparaison, il a été étudié l'activité catalytique du catalyseur d'oxydes cuivriques  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  non modifiés. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2. Comme on peut le constater, la conversion du  $\text{N}_2\text{O}$  est de 5% à 300 °C. La réduction intense du  $\text{N}_2\text{O}$  est observée entre 300 et 500 °C. La réduction complète du  $\text{N}_2\text{O}$  est atteinte à 600 °C.

### 3.3. Réaction du NO avec le CO

Le mono-oxyde d'azote est obtenu à l'aide de la réaction:

La réaction du NO avec le CO a été étudiée en utilisant les catalyseurs CuZSM-5 et  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats obtenus sont reportés dans les Ta-

Tableau 2

Concentration des réactifs et produits de la réaction du N<sub>2</sub>O avec le CO à la sortie du réacteur (mol%) ; 1 g CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; volume de l'impulsion = 0,1 cm<sup>3</sup> ; concentration dans l'impulsion : N<sub>2</sub>O = 2,20 mol% et CO = 2,25 mol%

Température (°C)	100-250	300	400	500	600
N <sub>2</sub> O	2,20	2,10	1,70	1,45	0
CO	2,25	1,75	0,95	0,75	0
N <sub>2</sub>	0	0,10	0,50	0,75	2,20
CO <sub>2</sub>	0	0,50	1,15	1,50	2,25

Tableau 3

Concentration des réactifs et produits de la réaction du NO avec le CO à la sortie du réacteur (mol%) ; 1 g CuZSM-5 ; volume de l'impulsion = 0,1 cm<sup>3</sup> ; concentration dans l'impulsion : NO = 2,20 mol% et CO = 2,25 mol%

Température (°C)	100	150	200	250	300-500
NO	1,22	0,82	0,92	1,02	1,02
CO	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>	0,50	0,60	0,65	0,60	0,60
N <sub>2</sub> O	< 0,1	0,10	0	0	0
CO <sub>2</sub>	2,23	2,00	2,13	2,23	2,23

Tableau 4

Concentration des réactifs et produits de la réaction du NO avec le CO à la sortie du réacteur (mol%) avec le catalyseur d'oxydes cuivriques non modifié. 1 g CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; volume de l'impulsion = 0,1 cm<sup>3</sup> ; concentration dans l'impulsion : NO = 2,20 mol%, CO = 2,25 mol% et avec 0,5 à 1,5% en masse du CuO dans le catalyseur

Concentration du CuO dans le catalyseur (mol%)	Réactifs et produits	Température (°C)			
		200	300	400	500
0,5	NO	2,10	1,58	1,42	1,22
	CO	2,08	1,53	1,03	0,83
	N <sub>2</sub>	0,05	0,25	0,40	0,50
	N <sub>2</sub> O	< 0,01	0,07	0	0
	CO <sub>2</sub>	0,15	0,70	1,20	1,40
1,0	NO	1,97	0,82	1,32	1,02
	CO	1,93	1,73	1,23	0,73
	N <sub>2</sub>	0,10	0,20	0,45	0,60
	N <sub>2</sub> O	0,03	0	0	0
	CO <sub>2</sub>	0,30	0,50	1,00	1,50
1,5	NO	1,92	1,72	1,22	0,72
	CO	1,93	1,53	0,73	0,23
	N <sub>2</sub>	0,10	0,25	0,50	0,75
	N <sub>2</sub> O	0,05	0	0	0
	CO <sub>2</sub>	0,30	0,70	1,50	2,00

Tableau 5

Concentration des réactifs et produits de la réaction du NO<sub>2</sub> avec le CO à la sortie du réacteur (mol%) ; 1 g CuZSM-5 ; volume de l'impulsion = 0,1 cm<sup>3</sup> ; concentration dans l'impulsion : NO<sub>2</sub> = 2,20 mol% ; CO = 2,25 mol%

Température (°C)	100	200	300	350	400-650
NO <sub>2</sub>	0,80	0,50	0,10	0	0
NO	1,10	1,10	1,00	0	0
O <sub>2</sub>	0,20	0	0	0	0
CO	1,45	0,85	0	0	0
N <sub>2</sub>	1,10	0,25	0,45	0,70	1,05
CO <sub>2</sub>	0,40	1,00	1,85	1,85	1,85

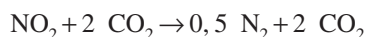
bleaux 3 et 4. On remarque dans le Tableau 3 qu'à 100 °C le CO est entièrement consommé dans la réaction. Le produit de la réaction du NO avec le CO est N<sub>2</sub>. La courbe de formation du N<sub>2</sub>O passe par un maximum à 150 °C (0,10 mol%) ; à 200 °C, N<sub>2</sub>O ne se forme pas. La réduction du CuO est observée à toutes les températures de l'expérience. Avec l'augmentation de la température de 200 à 250 °C, la vitesse de la réaction du NO diminue. L'augmentation ultérieure de la température à 500 °C n'entraîne pas l'augmentation de la vitesse de la réaction. À cette température, on n'observe, ni la consommation du NO, ni la formation du N<sub>2</sub>. Les valeurs du NO et de N<sub>2</sub> restent pratiquement constantes.

Les résultats de l'étude de la réaction du NO avec le catalyseur CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non modifié sont présentés dans le Tableau 4. L'augmentation du CuO dans le catalyseur de 0,5 à 1,5% en masse provoque l'augmentation de l'activité du catalyseur. Cependant, ce n'est qu'avec un intervalle de température de 200 à 500 °C que l'on constate une réduction progressive du CO.

### 3.4. Réaction du NO<sub>2</sub> avec le CO

NO<sub>2</sub> est obtenu en additionnant les quantités stœchiométriques de NO et O<sub>2</sub>. On sait que l'existence du NO<sub>2</sub> est limitée par la réaction thermodynamique : NO<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  NO + 0,5 O<sub>2</sub>, raison pour laquelle en laissant passer le mélange gazeux (NO<sub>2</sub> + CO) à travers le catalyseur ; à la sortie du réacteur, on peut obtenir, à part NO<sub>2</sub> et CO, NO et O<sub>2</sub> (Tableau 5). Les produits (N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) de la réaction se forment dès la température de 100 °C. On constate également la consommation de NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et du CO dans la réaction. La quantité de CO<sub>2</sub> formée (0,40 mol%) correspond à la consom-

mation de 0,2 mol% de  $\text{NO}_2$  et 0,2 mol% de  $\text{O}_2$ . Ces résultats témoignent du déroulement en même temps de deux réactions :



Ainsi, on peut remarquer que,  $\text{NO}$  ayant une concentration de 1,10 mol% dans le mélange gazeux, il ne se réduit pas aux températures inférieures ou égales à 200 °C. Mais à 300 °C, sa consommation reste significative (0,10 mol%). La conversion totale du  $\text{NO}_2$  est atteinte à 400 °C. De même, comme pour les réactions de réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}$  par le  $\text{CO}$ , le catalyseur garde son activité pendant et après la réaction du  $\text{NO}_2$  avec le  $\text{CO}$ , même à 650 °C.

#### 4. Discussion et conclusion

Parmi les oxydes  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ , l'oxyde  $\text{N}_2\text{O}$  est le seul à se décomposer en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Toutes les trois réactions ( $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ ,  $\text{NO} + \text{CO}$  et  $\text{NO}_2 + \text{CO}$ ) se déroulent dans un intervalle de température de 100 à 450 °C. Le produit de la réaction du  $\text{NO}$  avec le  $\text{CO}$  est uniquement  $\text{N}_2$ . Au cours du processus catalytique du  $\text{NO}_2$  avec le  $\text{CO}$ , à la sortie du réacteur et à des températures de 100 à 300 °C, il se forme  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Il est possible que l'apparition de  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}$  dans le mélange gazeux soit due à la dissociation du  $\text{NO}_2$ .

L'activité du catalyseur  $\text{CuZSM-5}$  par rapport à la réaction de réduction des oxydes d'azote diminue suivant l'ordre :  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} > \text{NO} + \text{CO} \geq \text{NO}_2 + \text{CO}$ .

Les résultats de la réduction catalytique de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  par le  $\text{CO}$  avec les catalyseurs  $\text{CuZSM-5}$  et  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont présentés sur la Fig. 3. Il est intéressant de comparer la vitesse de réduction catalytique des oxydes d'azote par les catalyseurs  $\text{CuZSM-5}$  et  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

On constate que les vitesses des trois réactions avec le catalyseur  $\text{CuZSM-5}$  modifié sont plus élevées que celles avec le catalyseur  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  non modifié. Le catalyseur d'oxydes cuivriques non modifiés n'est pas stable et, au contact du  $\text{CO}$ , il se réduit intensivement (Tableau 4).

En comparant les activités catalytiques des catalyseurs  $\text{CuZSM-5}$  et  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , on peut dire que  $\text{CuZSM-5}$  est le plus actif.

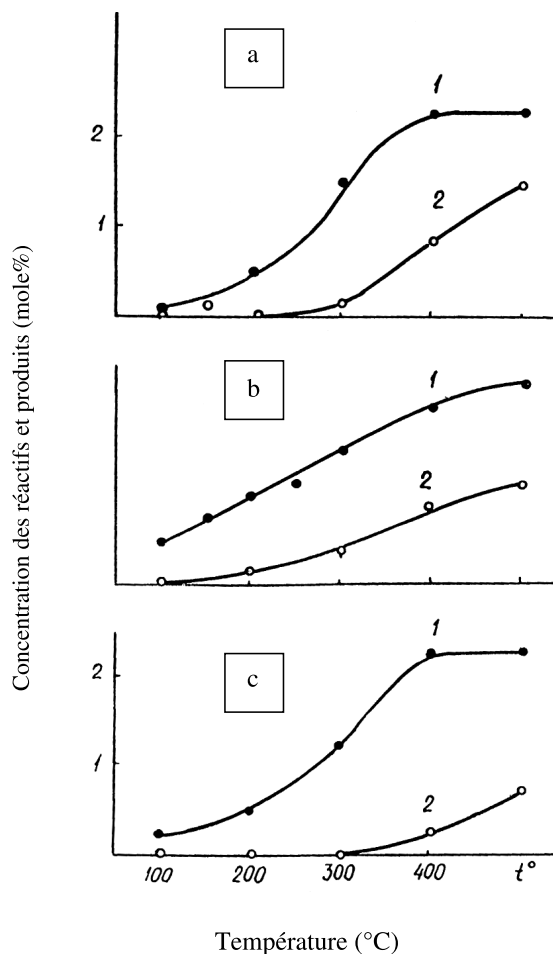


Fig. 3. Vitesse de réduction catalytique de  $\text{N}_2\text{O}$  (a),  $\text{NO}$  (b) et  $\text{NO}_2$  (c) par  $\text{CO}$  avec les catalyseurs ; courbes 1 :  $\text{CuZSM-5}$  ; courbes 2 :  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En se basant sur les résultats obtenus des trois réactions  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ ,  $\text{NO} + \text{CO}$  et  $\text{NO}_2 + \text{CO}$  de décomposition et de réduction catalytiques des oxydes d'azote, nous pouvons dire que le catalyseur  $\text{CuZSM-5}$  d'oxydes cuivriques modifiés de zéolites à concentration en silice de 1,5% en masse se distingue par une plus grande stabilité et une bonne activité dans le processus de réduction des oxydes d'azote ; on peut donc le recommander pour l'épuration des rejets gazeux des oxydes d'azote.

#### Références

- [1] G.Z. Gazan-Zadé, M.Y. Woode, T.G. Alhazov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 34 (1) (1987) 225.

- [2] G.Z. Gazan-Zadé, S.E. Abdoul Madjid, *J. Catal.* 45 (2000) 452.
- [3] Brevet N° 1213976 (France), Rhône-Poulenc, 23/02/1986.
- [4] T.G. Alhazov, G.Z. Gazan-Zadé, D.V. Taguiev, in : Proc. 9th Int. Zeolite Conference, Montreal, Canada, 5–10 July 1992.
- [5] B.B. Loura, O. Fiolétova, *Journal of Scientific Research at State Universities (Izvestia Vouzov)*, Chemistry and Chemical Technology Series 45 (2002) 94.
- [6] L.P. Chadrin, R.A. Bouyanov, L.M. Kefeli, *J. Catal.* 8 (1967) 396.
- [7] S. Sato, Y. Yahiro, M. Iwamoto, *Appl. Catal.* 70 (1) (1991) 1.
- [8] M. Iwamoto, *Chem. Lett.* 11 (1990) 1967.
- [9] G.Z. Gazan-Zadé, V.J. Karakhanova, T.G. Alhazov, *Soviet-Friench Seminar on catalysis*, Novosibirsk, 1990, p. 55.
- [10] D. Mehandjiev, D. Panajotov, M. Khristova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (2) (1987) 273.