

Influence de la terre rare R dans des matériaux intermétalliques de type RScSi dopés au Ru pour la synthèse éco-efficente de l'ammoniac

Charlotte Croisé¹, Khaled Alabd², Sophie Tencé², Etienne Gaudin², Xavier Courtois¹, Nicolas Bion¹, Fabien Can¹

¹ IC2MP (UMR 7285), Université de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9, France

² CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

L'ammoniac est le composé chimique le plus synthétisé dans le monde, avec une production d'environ 180 millions de tonnes par an [1]. L'ammoniac est employé dans de nombreux secteurs industriels notamment pour la fertilisation des sols, mais il est aussi appelé à devenir un vecteur énergétique *via* le stockage du dihydrogène. Le procédé usuel de synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch, $N_2+3H_2 = 2NH_3$) requiert des températures élevées (400-600 °C) et de hautes pressions (150-200 bars) et est à l'origine de 1 à 2 % de la consommation énergétique mondiale. Le catalyseur utilisé est historiquement à base de fer. Ses performances ont pu être améliorées par l'ajout de ruthénium (Ru) et/ou par promotion par des oxydes basiques (CaO, MgO) ou du charbon actif [2]. Ces matériaux sont des donneurs d'électrons vis-à-vis du métal (Ru), ce qui permet d'affaiblir l'énergie de la triple liaison du diazote adsorbé sur le ruthénium. Cependant, sous les pressions élevées utilisées dans le procédé Haber-Bosch, le ruthénium est sujet à un empoisonnement par l'hydrogène ce qui diminue son efficacité.

Ce travail vise à développer et évaluer des catalyseurs innovants pour la synthèse durable de l'ammoniac. Une solution prometteuse est l'utilisation de matériaux présentant un caractère électronegatif (caractère électrodonneur) qui promeuvent la conversion de N_2 par rapport aux oxydes traditionnels. Il a été démontré récemment que les électronegativités intermétalliques de type LaScSi combinés au ruthénium permettent de produire de l'ammoniac à pression atmosphérique et à température modérée. De plus LaScSi est capable d'adsorber de l'hydrogène dans ses sites interstitiels, limitant l'empoisonnement du ruthénium par chimisorption de H_2 [4].

L'influence de la nature de la terre rare dans les intermétalliques de type RScSi (R=terre rare : La, Ce, Pr, Nd, Gd) dopés au ruthénium (1,3 à 2,1 wt%) pour la réaction de synthèse de NH_3 a été étudiée à 400°C et entre 1 et 5 bar (Figure 1). En comparaison avec un catalyseur référence de type Ru/MgO, les matériaux Ru/RScSi permettent une production remarquable d'ammoniac à 400°C et à pression atmosphérique, avec une activité pour certains d'entre eux dès 300°C. Les rendements les plus élevés sont obtenus sur Ru/LaScSi.

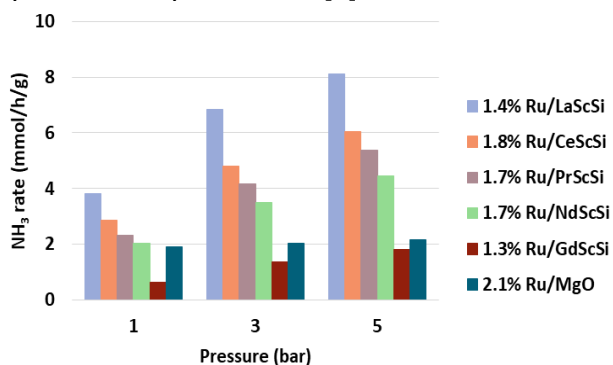


Figure 1 : Taux de NH_3 pour différents catalyseurs ($H_2/N_2=3$, $D_T=60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m_{\text{cata}}=0.1\text{ g}$, $T=400^\circ\text{C}$).

De plus, l'utilisation d'un système analytique de suivi de la réaction en temps réel (IR Multigaz MKS) permet d'accéder pour la première fois à la stabilité et la mise en régime de ce type de matériaux pour cette réaction. Cette avancée laisse entrevoir des résultats prometteurs dans l'optimisation de la formulation des catalyseurs.

[1] H. Liu, Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge, Chin. J. Catalystr 35, 1619-1640, (2014).

[2] R. Javard et al., Influence of Reaction Conditions and Promoting Role of Ammonia Produced at Higher Temperature Conditions in Its Synthesis Process over Cs-Ru/MgO Catalyst, Chem. Select, 4, 2218, (2019).

[3] J.L. Dye, Electrides: Early Examples of Quantum Confinement, Accounts for Chemical Research 42, 1564, (2009).

[4] J. Wu et al., Tiered Electron Anions in Multiple Voids of LaScSi and Their Applications to Ammonia Synthesis, Adv. Mat., 29, 1700924, (2017).