



HAL
open science

Effets de la combustion du noir de carbone sur l'adsorption des NOx sur un catalyseur quatre voies

Jennifer Klein

► **To cite this version:**

Jennifer Klein. Effets de la combustion du noir de carbone sur l'adsorption des NOx sur un catalyseur quatre voies. Alimentation et Nutrition. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011. Français. NNT : 2011MULH4812 . tel-00675633

HAL Id: tel-00675633

<https://theses.hal.science/tel-00675633>

Submitted on 1 Mar 2012

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.

Année 2011

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Spécialité : Génie des Procédés

par

Jennifer KLEIN

**Effets de la combustion du noir de
carbone sur l'adsorption des NO_x
sur un catalyseur quatre voies**

Soutenue le 20 Octobre 2011, devant la commission d'examen :

Messieurs :	Bruno AZAMBRE	Rapporteur
	Daniel BIANCHI	Rapporteur
	Christophe BOULY	Examineur
	Jean-François BRILHAC	Examineur
	François GARIN	Examineur
Madame :	Valérie TSCHAMBER	Directrice de Thèse

RESUME

Récemment, les constructeurs automobiles se sont intéressés au développement des catalyseurs appelés quatre voies, destinés à diminuer simultanément les émissions d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote et de suies par l'intermédiaire d'un seul monolithe catalytique. Dans cet objectif, plusieurs études ont montré que la présence de composés adsorbants, destinés au stockage des oxydes d'azote dans un catalyseur « piège à NO_x », entraîne une diminution d'environ 150°C de la température d'oxydation des suies sous un flux gazeux contenant NO et O₂. Cependant, il a été mis en évidence que la capacité de stockage des NO_x de ces catalyseurs est inhibée par la présence de suies.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour intérêt de mettre en évidence l'influence de la présence de noir de carbone sur le fonctionnement de catalyseurs « piège à NO_x ». Les systèmes catalytiques étudiés sont, d'une part, une série de catalyseurs modèles, constitués de platine, de baryum et d'alumine et, d'autre part, le DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction), un système catalytique quatre voies commercialisé par Toyota Motor Corporation.

Les résultats obtenus montrent que la présence de noir de carbone entraîne une diminution de la stabilité des nitrates adsorbés et, ainsi, de la capacité de stockage des matériaux catalytiques. Ce phénomène a été attribué à une réduction des espèces nitrates adsorbées par les matériaux catalytiques par les particules de carbone adjacentes. La présence d'une particule de platine à proximité d'un site de carbone conduit à la formation de complexes oxygénés de surface -C(O), ce qui limite l'effet réducteur du carbone, déstabilisant les espèces nitrates adsorbées. La perte de capacité d'adsorption des NO_x des catalyseurs étudiés, observée lors de leur mise en contact avec du noir de carbone, s'est révélée irréversible à l'issue de l'oxydation totale du carbone présent dans le lit catalytique. La caractérisation des matériaux par microscopie à transmission (MET) a révélé une modification importante de la structure des matériaux après que ces derniers aient été mis en contact avec du noir de carbone. Un frittage des particules de platine et une modification de la structure des particules de Ba ont été mis en évidence. La perte irréversible de l'activité des matériaux vis-à-vis de l'adsorption des NO_x a été attribuée à la diminution de proximité entre les sites d'oxydation (Pt) et les sites d'adsorption (Al et Ba).

Mots-Clés : catalyseur quatre voies, suies, noir de carbone, DPNR, piège à NO_x

ABSTRACT

Recently, car manufacturers have developed “4 way” catalytic converters in order to couple hydrocarbon and CO oxidation, soot combustion and DeNO_x functions on a single monolith. Several studies showed that NO_x storage catalysts (NSR), containing Pt, Ba and/or K on Al₂O₃ decrease soot oxidation temperature by about 150°C with NO and O₂ in the feed gas. However, in these studies, it was also reported that the NO_x storage capacity of NSR catalysts is reduced in the presence of soot.

The aim of this work is to investigate the effect of carbon-NSR catalyst contact on the ability of the catalyst to store NO_x. The catalysts used are, first, model catalysts and, second, DPNR, the “4 ways” catalytic converter developed by Toyota Motor Corporation.

The results show that the presence of carbon black in the catalytic bed involves a decrease of adsorbed nitrates stability and of the NO_x storage capacity of materials. It is proposed that the proximity of the carbon particles and NO_x adsorbents sites leads to a reduction of the stored nitrates species. The decrease of the NO_x storage capacity is less important when platinum is present in the catalytic material composition. In agreement with previous studies on the catalytic combustion of soot, it is suggested that platinum increases the number of surface-oxygen complexes -C(O), which thus led to a decrease in the reducing character of carbon.

Our study reveals that the deactivation of the NO_x storage activity due to carbon-catalyst contact is an irreversible phenomena, and thus even when all carbon is burnt. Characterization of materials by transmission electron microscopy (TEM) showed that sintering of the platinum particles and a structural modification of the barium particles occurs after that the catalysts was in contact with carbon. The decrease in the NO_x storage activity of the materials is then assigned to a lesser proximity of the oxidizing sites (Pt) and adsorption sites (Al or Ba).

Keywords: 4 way catalytic converters, soot, carbon black, DPNR, NO_x trap

« Les deux mots les plus brefs et les plus
anciens, oui et non, sont ceux qui exigent
le plus de réflexion »

Pythagore (582 à 500 av. J.-C.)

A mes parents

A Stéphane

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire Gestion des Risques et Environnement de l'Université de Haute Alsace, sous la direction des professeurs Valérie TSCHAMBER et Patrick GILOT.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance aux professeurs Pierre EHRBURGER et Jean-Francois BRILHAC pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire durant ces quatre années de thèse et permis de mener ces travaux dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier le professeur Patrick GILOT pour son encadrement et pour l'opportunité qu'il m'a donné de réaliser cette thèse et de découvrir le métier d'enseignant-chercheur.

Je ne saurais comment exprimer ma profonde reconnaissance envers le professeur Valérie TSCHAMBER pour sa disponibilité, son implication et les précieux conseils qu'elle a su me prodiguer.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Bruno AZAMBRE ainsi qu'au professeur Daniel BIANCHI qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail. Je remercie également vivement Monsieur Christophe BOULY et les professeurs Jean-François BRILHAC et François GARIN pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont au professeur François GARIN et à Mademoiselle Ioana FECHETE pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée au cours de ces travaux.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues du laboratoire pour leur aide et l'ambiance qu'ils ont su créer. Un merci tout particulier à mes collègues et amies Damaris et Sophie, pour lesquelles il est bien difficile d'exprimer en quelques mots tout ce qu'elles ont pu m'apporter.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier mes parents, Stéphane et l'ensemble de ma famille pour leur constant soutien et leurs encouragements depuis bien longtemps.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
Etude Bibliographique	3
Procédures et Techniques Expérimentales	51
Etude de l'Influence de la Présence de Noir de Carbone sur l'Adsorption des NO _x sur les Catalyseurs Modèles	77
Etude de l'Influence de la Présence de Noir de Carbone sur le Fonctionnement du DPNR	125
Conclusion Générale	159
Références Bibliographiques	
Annexes	

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, limiter la pollution anthropique constitue un enjeu majeur pour notre environnement et nos générations présentes et futures. Depuis le début de l'ère industrielle au XIX^{ème} siècle, les nuisances causées par la pollution sont d'une ampleur encore inconnue auparavant. Après la seconde guerre mondiale, l'utilisation massive des combustibles fossiles a amplifié ce phénomène, entre autre étant donné un développement automobile conséquent et une industrialisation croissante des productions.

La pollution automobile, bien évidemment, n'est pas seule responsable des pollutions recensées. Elle représente néanmoins un risque pour la santé humaine non négligeable, particulièrement dans les zones urbaines, étant donné un parc automobile mondial estimé à 800 millions de véhicules en 2010. L'utilisation des moteurs essences et diesels entraîne en effet des émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures, d'oxydes d'azote et de suies, ayant des effets nocifs avérés sur la santé, voire des effets cancérigènes soupçonnés. La prise de conscience des effets néfastes de la pollution automobile a conduit à la mise en place de réglementations visant à réduire les émissions issues du parc automobile européen dans les années 1990.

Conséquence de la mise en place de ces réglementations, devenues de plus en plus rigoureuses au fil des années, les constructeurs automobiles ont développé divers systèmes catalytiques en vue de limiter les rejets polluants des véhicules commercialisés. A l'heure actuelle, l'utilisation des catalyseurs automobiles appelés trois voies, destinés aux véhicules à moteur essence, permet de répondre à ces normes. Le traitement des émissions issues des véhicules à moteur diesel est plus complexe étant donné le mode de fonctionnement des moteurs utilisés. En effet, les moteurs diesels, fonctionnant en excès d'oxygène, favorisent la formation d'oxydes d'azotes (NO_x) et de suies, en comparaison d'un moteur essence. Les NO_x sont toutefois difficiles à réduire en conditions oxydantes et les suies nécessitent d'être piégées pour être oxydées.

Dans cette optique, des technologies telles que le « piège à NO_x » ou le filtre à particules sont nées. Celles-ci nécessitent toutefois d'être utilisées simultanément dans un échappement automobile afin de répondre aux réglementations en vigueur. Le cumul de

plusieurs technologies de dépollution automobile au sein d'une même ligne d'échappement entraîne évidemment une augmentation de la pression en amont du système de dépollution, ainsi qu'un coût pour le constructeur considérable. Aussi, les constructeurs automobiles s'attachent-ils au développement d'un catalyseur appelé « quatre voies », destiné à pouvoir réduire simultanément les quatre polluants majeurs issus des moteurs diesels, via un monolithe catalytique unique. Le premier catalyseur « quatre voies » ayant été mis sur le marché est le DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction) en 2003 par Toyota Motor Corporation.

L'enjeu de maîtriser ce type de système de dépollution est considérable, étant donné l'importance du parc automobile diesel croissant, particulièrement en France, où il représente, en 2011, 64% du parc national [1]. L'intérêt des travaux de thèse présentés ici s'inscrit dans cette thématique. En effet, les fonctions de dépollution destinées à diminuer les émissions de NO_x et, parallèlement, des suies, étant séparées jusqu'à présent, peuvent interagir entre elles. Quelques études ont mis en évidence l'effet bénéfique de la présence de matériaux utilisés dans le système « piège à NO_x » sur l'oxydation des suies [2,3,4]. Néanmoins, certaines études rapportent un effet négatif de la présence de suies sur le fonctionnement du « piège à NO_x » [5]. Les recherches que nous avons menées ont été effectuées dans le but de mettre en évidence les raisons de l'effet inhibiteur de la présence de suies sur le fonctionnement d'un catalyseur « piège à NO_x ».

Le manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier est consacré à l'étude bibliographique des techniques de dépollution diesel développées jusqu'à présent ainsi que de catalyse « quatre voies ». Les techniques et protocoles expérimentaux utilisés dans notre étude sont décrits dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente l'étude de l'influence de la présence de noir de carbone sur l'adsorption des NO_x sur des catalyseurs de type « piège à NO_x », à base de platine et de baryum déposés sur alumine. Enfin, le quatrième chapitre présente une étude similaire réalisée sur le DPNR.

CHAPITRE I

« Etude Bibliographique »

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I GENERALITES	3
I.1 LA POLLUTION AUTOMOBILE DIESEL	3
I.1.1 Emissions	3
I.1.2 Impact sur la santé et l'environnement	5
I.1.3 La réglementation	8
II LES PROCEDES DE DEPOLLUTION DIESEL	9
II.1 LA CATALYSE D'OXYDATION	10
II.2 LE TRAITEMENT DES NO _x	10
II.2.1 La réduction catalytique des NO _x	10
II.2.1.1 Décomposition Thermique	10
II.2.1.2 Réduction catalytique sélective par l'ammoniac (NH ₃ -SCR)	11
II.2.1.3 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures (HC-SCR)	12
II.2.2 Recirculation sélective des NO _x (SNR)	13
II.2.3 Stockage et réduction des NO _x (NSR)	14
II.2.3.1 Adsorption et oxydation sur les sites de Pt	16
II.2.3.2 Adsorption des NO _x	16
II.2.3.3 Désorption thermique du Ba(NO ₃) ₂	19
II.2.3.4 Réduction des nitrates	19
II.3 LE TRAITEMENT DES SUIES	21
II.3.1 CRT	22
II.3.1.1 Réaction Carbone – NO ₂	23
II.3.1.2 Réaction Carbone – NO ₂ – O ₂	24
II.3.1.3 Influence de la présence d'eau	25
II.3.2 FAP-Eolis	26
III CATALYSE AUTOMOBILE QUATRE VOIES	28
III.1 LE DPNR	28
III.1.1 Généralité et composition	28
III.1.2 Mode de fonctionnement	30
III.2 INFLUENCE DE LA PRESENCE D'UN PIEGE A NO _x SUR LA COMBUSTION DES SUIES	34
III.2.1 Etudes en loose contact	34

III.2.2	Etude en full contact	39
III.3	INFLUENCE DE LA PRESENCE DE SUIES SUR LE FONCTIONNEMENT D'UN PIEGE A NO _x	40
III.3.1	Catalyseurs modèles	40
III.3.2	Système commercial	43
III.3.2.1	En régime pauvre	43
III.3.2.2	En mode cyclé	44
III.4	VIEILLISSEMENT D'UN CATALYSEUR 4-VOIES	45
IV	CONCLUSION	50

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I GENERALITES

Le moteur diesel est un moteur à combustion interne à allumage par compression du carburant. Son développement est le fruit des recherches menées par l'ingénieur allemand Rudolf Diesel à la fin du XIXe siècle. C'est le français Lucien Eugène Inchauspé qui perfectionna ce moteur en 1924 grâce à une pompe à injection et qui initia ainsi son développement. La première voiture de tourisme à moteur diesel fut la 260D présentée par Mercedes en 1936, puis fut suivie par la 402 de Peugeot en 1938, fabriquée en 1000 exemplaires. Ce n'est qu'à partir de 1970 que la progression de l'utilisation du moteur diesel s'est accélérée. En 2011, les véhicules diesels représentaient 64% du parc automobile français, c'est-à-dire plus de 24 millions de véhicules [1].

1.1 La pollution automobile diesel

1.1.1 Emissions

La combustion du carburant dans un moteur diesel entraîne la formation de polluants en sortie de moteur, produits d'une combustion non complète. Son fonctionnement en mélange pauvre favorise la formation d'oxydes d'azote et de particules. Selon la température du moteur et le type de carburant utilisé, les émissions de ces polluants peuvent varier. Le Tableau 1 présente les émissions moyennes observées en sortie moteur, sans système de post-traitement.

Le CO₂ et l'eau sont les produits de la combustion complète du carburant. En revanche les autres composés présentés dans le Tableau 1, mis à part N₂ et O₂, sont des sous produits de

la combustion. Les hydrocarbures (HC) et le monoxyde de carbone (CO) ne présentent que peu d'impact car, depuis 1989 en Europe et 1996 en France, des catalyseurs d'oxydation sont installés sur les véhicules diesel. Ceux-ci permettent, en présence d'un excès d'oxygène, une oxydation aisée des HC et CO, et donc une diminution quasiment totale de leurs émissions.

		Emissions en sortie moteur	
Non Nocifs	N ₂	70 à 75 % vol	
	O ₂	5 à 15 % vol	
	CO ₂	2 à 12 % vol	
	H ₂ O	2 à 10% vol	
Nocifs et réglementés	CO	100 à 1000 ppm	
	Hydrocarbures (HC)	50 à 500 ppmC	
	Oxydes d'azotes (NO _x)	30 à 600 ppm	
	Particules	20 à 200 mg/m ³	
	SO ₂	<i>Proportionnel à la teneur en soufre du carburant</i>	
Nocifs et non réglementés	Benzène	6 mg/mile	
	Toluène	2 mg/mile	
	NH ₃	2 mg/mile	
	Cyanure	1 mg/mile	
	HAP	0,3 mg/mile	

Tableau 1: Composition des gaz d'échappement diesel [6]

Les oxydes d'azote émis, majoritairement sous forme de NO, sont issus de l'oxydation du diazote de l'air en présence d'un excès d'oxygène à haute température. Il se forme alors du « NO thermique », à la différence du « NO combustible » qui provient de l'azote contenu dans le combustible, cependant, en quantité trop faible pour engendrer des émissions significatives de NO [7]. Les principales réactions à l'origine de la formation du « NO thermique » en régime pauvre sont les suivantes [8], à noter que la première est une étape lente :



La formation des suies est liée elle aussi à une combustion incomplète du carburant, suite à des phénomènes de pyrolyse du combustible [9]. Ces suies sont composées principalement de carbone, sous forme amorphe, sur lequel s'adsorbent des espèces organiques diverses, appelées la fraction organique soluble. Les particules de suies sont formées de sphérules ayant initialement un diamètre de 10 à 50 nm et qui, par condensation, conduisent à la formation d'agrégats (0,1 à 1µm de diamètre) [10]. Ceux-ci s'agglomèrent pour donner naissance à des particules de suies dont la taille peut aller jusqu'à 100 µm (sans traitement post-combustion des particules).

Bien que plusieurs techniques de dépollution diesel aient été développées pour éliminer les oxydes d'azote et les particules des gaz d'échappement, celles-ci s'avèrent à l'heure actuelle coûteuses et encombrantes. Les techniques utilisées pour réduire la formation des NO_x (en défaut d'oxygène) s'opposent à celles visant à réduire les émissions de particules (excès d'oxygène), ce qui constitue le principal obstacle rencontré dans l'optimisation de ces techniques.

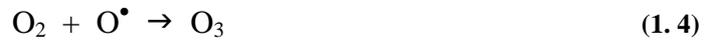
I.1.2 Impact sur la santé et l'environnement

Le dioxyde de carbone émis est non toxique pour l'homme à faibles doses, telles que celles rencontrées dans l'air ambiant (environ 380 ppm en 2005 dans l'atmosphère [11], effet sur l'homme à partir de 7%). Néanmoins, il s'avère être un gaz à effet de serre, il contribue à hauteur de 39% à ce phénomène [11]. Par contre, le monoxyde de carbone émis est très toxique pour l'homme : il a une affinité pour l'hémoglobine 240 fois supérieure à celle de l'oxygène, réduisant ainsi l'alimentation des tissus en oxygène [7].

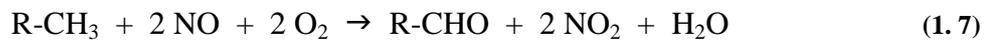
Les oxydes d'azote présentent également une forte toxicité pour l'homme. En effet, le monoxyde d'azote a une affinité pour l'hémoglobine 1000 fois supérieure à celle du CO. De plus, NO se trouve être un précurseur dans la formation de NO₂, qui présente une capacité à pénétrer profondément dans le système respiratoire, pouvant ainsi amener à l'altération des fonctions pulmonaires [7].

D'un point de vue environnemental, NO₂ est à la base de la formation d'ozone troposphérique sous l'effet de rayonnement ultraviolet. Il est également à l'origine de la

formation d'anhydride nitrique (N_2O_5), se solubilisant dans l'eau pour former l'acide nitrique, responsable de pluies acides et de brouillard photochimique [7] :



Comme annoncé précédemment, la formation de NO est majoritaire dans un moteur diesel et l'oxydation de celui-ci en NO_2 est une réaction très lente dans les conditions standards (25°C sous 1 atm). Dans l'atmosphère, la formation importante de NO_2 , précurseur de l'ozone, est initiée par l'oxydation d'hydrocarbures par des radicaux libres. Ces réactions entraînent la formation d'aldéhydes (ceux à chaînes carbonées courtes sont très toxiques) voire de peroxyacyl nitrates (PAN), très irritants et participant également à la formation de brouillards photochimiques [12] :



Outre l'émission de suies, les moteurs diesels génèrent des particules dites fines (aérosols), définies par une vitesse de chute dans l'atmosphère négligeable (moins de 25 cm/min). Celles-ci, pouvant être solides, liquides et/ou gazeuses et de source naturelle ou anthropique, restent en suspension dans l'air. Les particules et les aérosols les plus fréquemment rencontrés, ainsi que leurs diamètres moyens, sont présentés dans la Figure 1. Ceux de plus petite taille présentent des risques essentiellement sanitaires et se distinguent en fonction de leur diamètre :

- PM_{10} : Aérosols dont le diamètre est inférieur à $10 \mu\text{m}$
- $\text{PM}_{2,5}$: Aérosols dont le diamètre est inférieur à $2,5 \mu\text{m}$
- PM_1 : Aérosols dont le diamètre est inférieur à $1 \mu\text{m}$

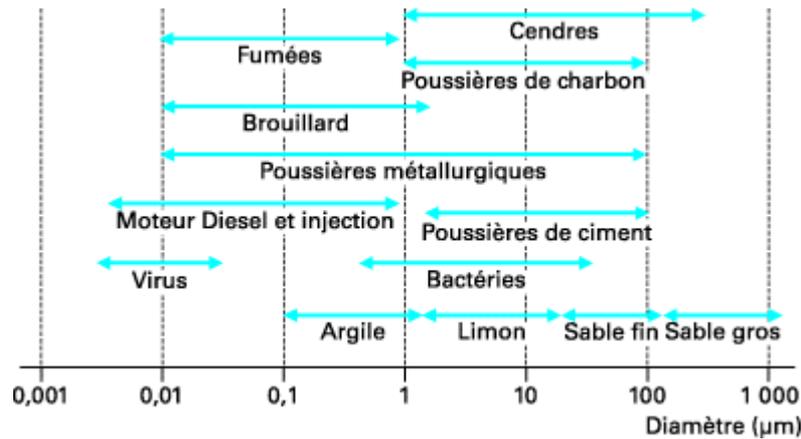


Figure 1: Granulométrie des particules et aérosols selon leur origine [13]

Selon la taille des particules, la zone de dépôt de celles-ci dans l'organisme suite à leur inhalation va varier. En dessous de 3 µm, les particules atteignent les alvéoles. Les particules émises par les moteurs diesels d'un diamètre supérieur à 1 µm sont généralement aisément piégées par des techniques de filtration post combustion actuelles. Néanmoins, les plus petites particules diesels (PM₁) sont difficiles à piéger et présentent une toxicité particulière pour l'être humain.

La dangerosité de ces particules réside particulièrement dans les polluants adsorbés à leur surface. La fraction organique soluble renferme des hydrocarbures imbrûlés, des dérivés oxygénés et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Des composés minéraux s'adsorbent également à la surface des particules de suies tels que des sulfates et nitrates [7]. De nombreuses études toxicologiques ont mis en évidence la diversité des effets pouvant résulter de l'exposition aux suies diesels, particulièrement l'augmentation du risque de développement d'un cancer pulmonaire [14].

En moyenne, environ 12 m³ d'air passent chaque jour dans les poumons d'un individu. La qualité de l'air respiré a donc une importance sanitaire particulière. Un grand nombre d'activités naturelles et anthropiques sont à l'origine de la pollution atmosphérique. Les effets de la pollution automobile et particulièrement celle issue des moteurs diesels sur la santé humaine ne sont donc pas tous connus avec exactitude. Un grand nombre d'études épidémiologiques tendent à montrer que la pollution atmosphérique joue un rôle important dans la genèse du cancer et que la mortalité par cancer est significativement plus élevée dans un environnement urbain que rural [6,14].

A l'échelle du parc automobile diesel français, les émissions engendrées par ce type de moteur représentent une pollution sanitaire et environnementale importante.

Les oxydes d'azotes émis par le transport routier (639 000 tonnes) représentent plus de la moitié des émissions totales de NO_x en France. Les particules totales en suspension dans l'atmosphère (d'un diamètre inférieur à 100 µm) proviennent à 8,7% du transport routier. Les PM₁₀, PM_{2,5} et PM₁ sont respectivement émises à hauteur de 10,4%, 11,7% et 17,7% par le transport routier en France en 2008. L'importance du parc automobile français se fait particulièrement ressentir sur les émissions de particules les plus fines puisque 25% en masse des aérosols émis par les véhicules sont des PM₁ [15].

Parallèlement aux polluants, le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre émis, entre autre, par les moteurs essences et diesels. En France les émissions de ce gaz lié au transport routier sont actuellement 5 à 6 fois plus importantes qu'en 1960 et représentent 32% des émissions françaises de CO₂ issues de combustibles fossiles (118 millions de tonnes en 2009) [15].

I.1.3 La réglementation

En 1971, les premières réglementations concernant les émissions de CO et de HC des véhicules particuliers furent adoptées. Les NO_x furent à leur tour l'objet d'une réglementation en 1977. Depuis, les valeurs limites d'émissions autorisées sont devenues de plus en plus drastiques. A partir des années 1990, des réglementations ont été adoptées au niveau européen, limitant les émissions des véhicules à moteurs essence et diesel.

	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
Véhicules mis en service après	1992	1996	2000	2005	2009	2014
Oxydes d'azote (NO _x)	-	-	500	250	180	80
Monoxyde de carbone	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures + NO _x	970	900	560	300	230	170
NO _x	-	-	500	250	180	80
Particules	140	100	50	25	5	5

Tableau 2 : Normes Européennes réglementant les émissions diesels limites tolérées pour les véhicules neufs particuliers en mg/km, mesurées au cours d'un cycle de conduite normalisé

Le Tableau 2 présente l'évolution de ces limites depuis l'entrée en vigueur de la norme Euro 1 en 1992 concernant les moteurs diesels. A l'heure actuelle, la norme Euro 5 est appliquée et l'entrée en vigueur de Euro 6 en 2014 oblige déjà les constructeurs à orienter leurs recherches vers le développement de techniques de dépollution plus efficaces, car il est nécessaire de diminuer les émissions de NO_x de 55%.

Bien que le parc automobile français ait augmenté (augmentation du nombre de véhicules de 78% en France depuis 1980, dont une augmentation de 35% entre 1990 et 2010 [1]), de telles législations ont permis, depuis leur introduction, de diminuer nettement les émissions polluantes des véhicules. En effet, le CO émis par le transport routier a diminué de plus de 90% entre 1973 et 2009. Les émissions de NO_x ont également chuté de 44% depuis 1990, ainsi que celles de PM₁₀, PM_{2,5} et PM₁, respectivement de 30%, 37% et 41%.

Il est intéressant de remarquer que, si les émissions d'hydrocarbures non méthaniques des transports routiers ont chuté de 87% entre 1990 et 2009, les quantités d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et d'hexachlorobenzène (HCB) émises ont été doublées [15].

II LES PROCÉDES DE DEPOLLUTION DIESEL

Depuis l'apparition des premières réglementations concernant les émissions automobiles au cours des années 1970, les constructeurs ont, dans un premier temps, optimisé les paramètres et les caractéristiques des moteurs et des carburants (composition du carburant, mode d'injection, géométrie des chambres de combustion, etc.). Mais aux vues des réglementations de plus en plus exigeantes, ces ajustements se sont rapidement avérés insuffisants pour répondre à ces limites. C'est pourquoi les constructeurs ont eu recours à des systèmes de post-traitement.

II.1 La Catalyse d'Oxydation

Afin de satisfaire à la réglementation concernant les émissions de HC et de CO en sortie de véhicule à moteur diesel, des convertisseurs catalytiques ont été développés et implantés sur la ligne d'échappement.

Le but de ces systèmes catalytiques est d'oxyder, par l'oxygène de l'air, l'ensemble des composés émis, issus de la combustion incomplète du combustible (majoritairement HC et CO). La cinétique de ces réactions d'oxydation est en effet très faible dans les conditions thermiques d'un échappement automobile (généralement entre 300 et 400°C, ponctuellement plus élevées en fonctionnement pleine charge du moteur [7]). La présence d'un catalyseur permet d'augmenter cette cinétique, afin que ces réactions soient possibles à des températures, telles que celles rencontrées dans un échappement automobile.

Les convertisseurs catalytiques comportent une phase active dispersée sur un support inerte. Les supports actuellement utilisés sont des monolithes généralement cylindriques constitués d'une multitude de petits canaux parallèles à paroi poreuse. Ils sont composés dans la plupart des cas de cordiérite et doivent répondre à certaines caractéristiques telles qu'une grande surface spécifique tout en limitant les pertes de charges. A la surface des canaux du monolithe, une couche d'enduction appelée « washcoat » est déposée. Celle-ci contient essentiellement de l'alumine, au sein de laquelle est dispersée la phase active du catalyseur, constituée majoritairement de platine [16].

II.2 Le traitement des NO_x

II.2.1 La réduction catalytique des NO_x

II.2.1.1 *Décomposition Thermique*

La molécule de NO est thermodynamiquement instable vis-à-vis de N₂ et O₂, sauf à des températures très élevées. Sa décomposition thermique, selon la réaction présentée ci-après, est pourtant difficile à réaliser. En effet, bien que cette réaction présente une enthalpie libre standard de -86,8 kJ/mol, le NO présente une grande stabilité thermique en raison de son

énergie de dissociation élevée (642 kJ/mol) [17]. La présence d'un catalyseur permet d'abaisser cette énergie d'activation et donc de faciliter la décomposition du NO :

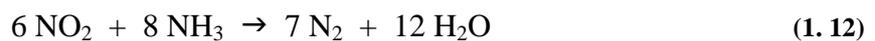
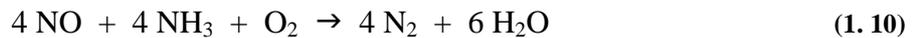


Les catalyseurs actifs pour la décomposition du NO, sans agent réducteur, sont les métaux nobles (platine), les oxydes de métaux (Co_3O_4 , CuO , ZrO_2 , etc.) ou encore des zéolites (Cu-ZSM-5). La plupart de ces catalyseurs, notamment les oxydes de métaux et métaux nobles ne sont actifs qu'à l'état réduit. Un excès d'oxygène entraîne l'empoisonnement des sites d'adsorption du NO et rend l'application de systèmes de décomposition des NO_x à des conditions d'échappement réelles difficile. La désorption de l'oxygène adsorbé à la surface nécessite des températures supérieures à 500°C , température rarement atteinte en fonctionnement normal d'un véhicule. Les études réalisées sur les zéolithes ont montré que la ZSM-5 échangée au cuivre présentait la meilleure activité. Celle-ci reste cependant trop faible pour envisager une application industrielle [16].

Les constructeurs se sont donc orientés vers des systèmes de réduction catalytique des oxydes d'azote, faisant intervenir des catalyseurs en présence d'un agent réducteur. Deux types de réducteurs sont utilisés, l'ammoniac et les hydrocarbures.

II.2.1.2 Réduction catalytique sélective par l'ammoniac (NH_3 -SCR)

Le principe de cette technique est basé sur l'injection d'ammoniac dans les gaz, en amont du système catalytique. La présence de NH_3 va permettre la réduction des oxydes d'azote en formant du diazote et de l'eau selon les réactions [17, 18] :



Ces réactions, favorisées par un excès d'oxygène, peuvent s'effectuer sur divers catalyseurs. Le plus utilisé est l'oxyde de vanadium (V_2O_5), modifié par l'adjonction d'oxyde

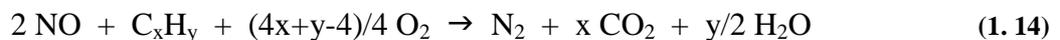
de tungstène et supporté par des oxydes tels que TiO₂, Al₂O₃ et SiO₂ [17]. Ces catalyseurs ont l'intérêt de présenter une large plage de température de fonctionnement, entre 200°C et 550°C, correspondant aux températures rencontrées en sortie d'échappement diesel.

Pour minimiser les risques présentés par l'ammoniac, composé corrosif et toxique, ce dernier est remplacé par une source embarquée d'urée, devant être, néanmoins, préalablement convertie en NH₃ par le biais d'un catalyseur placé en amont du NH₃-SCR. En aval du système NH₃-SCR, les émissions de NH₃ non converties sont évitées grâce à la présence d'un catalyseur supplémentaire destiné à réduire NH₃.

Malgré l'efficacité de ce système catalytique, son utilisation demeure, à l'heure actuelle, limitée aux poids lourds étant donné son encombrement. En 2010, près d'un million de poids lourds en sont équipés en Europe via l'utilisation d'une solution d'urée connue sous le nom de AdBlue® (537 lieux de distribution en France en 2011) [19].

II.2.1.3 Réduction catalytique sélective par les hydrocarbures (HC-SCR)

Cette technique de réduction des NO_x repose, comme précédemment, sur la présence de réducteurs dans le milieu, ici des hydrocarbures. Les catalyseurs les plus couramment rencontrés sont à base de métaux nobles (Pt/Al₂O₃) ou de zéolithes (Cu-ZSM5). Le platine présente l'avantage d'être efficace dès les basses températures et peu affecté par la présence d'eau ou de soufre. La réduction des NO_x par les hydrocarbures sur les sites Pt présente une sélectivité importante pour la formation de N₂O, pouvant aller jusqu'à 65% [20]. La réaction globale de réduction des NO_x en mélange pauvre en présence de HC est la suivante [21] :



Dans cette technique, plusieurs paramètres vont conditionner la proportion de NO_x réduits [16] ainsi que la sélectivité de la réduction en N₂ :

- La nature des hydrocarbures injectés
- Le catalyseur utilisé
- La température appliquée
- La nature du support

La Figure 2 présente la variation des taux de conversion de NO_x en fonction de la température et de la nature de l'hydrocarbure utilisé, en présence d'un catalyseur Pt/ Al_2O_3 en mélange pauvre.

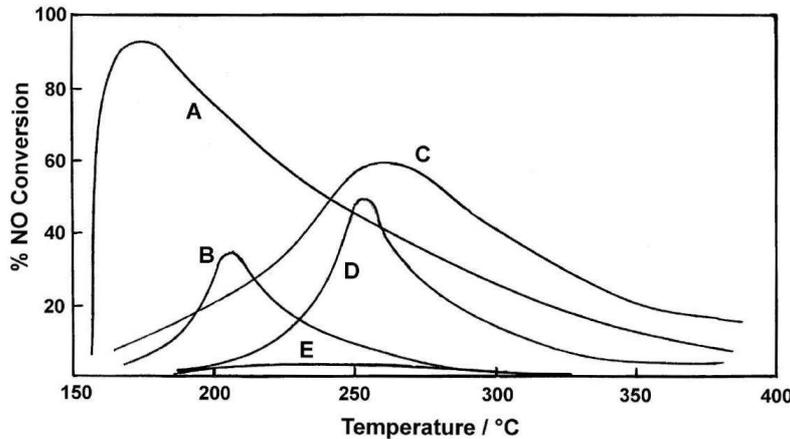


Figure 2: Conversion des NO_x sur Pt/ Al_2O_3 en présence de A: *n*-octane, B: méthylcyclopentane, C: toluène, D: propène, E: *iso*-octane (500 ppm NO, 7000 ppmC HC, 5% O_2 dans He) [16,20]

Même si, dans des conditions expérimentales optimisées, la conversion des NO_x peut être très élevée, dans des conditions de fonctionnement réelles d'un moteur, cette conversion va être limitée par les divers paramètres énoncés précédemment.

Cette technique est peu utilisée actuellement par les constructeurs automobiles car, en plus de la conversion des NO_x limitée, les hydrocarbures utilisés sont introduits via des injections de combustible, entraînant une surconsommation de carburant.

II.2.2 Recirculation sélective des NO_x (SNR)

Le système SNR a été développé par Daimler-Benz en 1993. Cette technique consiste à éliminer les NO_x en les faisant en partie recirculer dans la chambre de combustion du moteur.

Dans un premier temps, les NO_x sont piégés sur un matériau adsorbant, généralement du baryum, à faible température (de 80 à 280°C selon le type de matériau utilisé [22]). Dans un deuxième temps, ceux-ci sont désorbés thermiquement, généralement aux environs de 500°C. Un système du type EGR (Exhaust Gaz Recirculation) permet de rediriger les NO_x désorbés concentrés vers l'air d'admission du moteur, de manière à assurer leur

décomposition dans la chambre de combustion. Ils seront alors réduits, soit par décomposition thermique, soit par un réducteur en présence [22, 23].

Ce système est avantageux car il permet de contrôler les émissions de NO_x à basse température, c'est-à-dire au démarrage à froid du moteur. Il ne nécessite, de plus, pas d'injection supplémentaire d'agent réducteur, qui pourrait entraîner une surconsommation de carburant.

II.2.3 Stockage et réduction des NO_x (NSR)

Le système NSR a été développé par Toyota et breveté en 1993. Son principe est basé sur le stockage des NO_x en fonctionnement pauvre du moteur sur un matériau adsorbant. Grâce à des impulsions de milieu riche, ces NO_x sont désorbés et réduits. Un catalyseur NSR est constitué, d'une part, de sites permettant l'adsorption des NO_x et, d'autre part, de sites destinés à l'oxydation de NO en NO₂ (en phase pauvre) et à la réduction des NO_x en N₂ (en phase riche). L'utilisation d'une telle technologie permet d'atteindre un taux d'élimination des NO_x de plus de 80% [24].

Un fonctionnement complexe du moteur doit être assuré en présence d'un catalyseur NSR, devant permettre l'alternance entre milieux oxydant (phase pauvre) et réducteur (phase riche). Généralement, les durées de ces phases sont de l'ordre de 1 à 2 minutes en régime pauvre et de 3 à 5 secondes en régime riche [25].

Les matériaux destinés aux stockages des NO_x sont des éléments alcalins ou alcalino-terreux. Le plus couramment rencontré est le baryum, à hauteur de 8 à 20% en masse. Les performances de plusieurs alcalins ou alcalino-terreux à 350°C ont été évaluées par Kobayashi et *al* [26]. Ces auteurs ont classés ces éléments par ordre décroissant de capacité d'adsorption comme suit :



Les matériaux utilisés pour l'oxydation et la réduction des NO_x sont généralement des métaux nobles tels que le platine, à des concentrations nettement plus faibles que les matériaux de stockage, de l'ordre de 1 à 2 % en masse. Le rhodium et le palladium sont

également utilisés mais semblent plus efficaces vis-à-vis de la réduction des NO_x que de leur oxydation [25].

Le mécanisme généralement proposé pour l'adsorption et la réduction des NO_x sur un catalyseur NSR se décompose en 5 étapes, telles que schématisées dans la Figure 3 [25, 27] :

1. Oxydation du NO en NO_2 en régime pauvre
2. Adsorption des NO_x à la surface du catalyseur
3. Passage en phase riche
4. Libération des NO_x adsorbés en surface
5. Réduction des NO_x en N_2

Les mécanismes réactionnels contribuant au stockage et à la réduction des NO_x dans un système NSR ne sont pas connus avec exactitude. Plusieurs auteurs proposent des mécanismes différents. La majorité des études réalisées sur ce thème met en œuvre un catalyseur NSR « modèle », composé de platine et de baryum supporté sur alumine ($\text{Pt-Ba}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

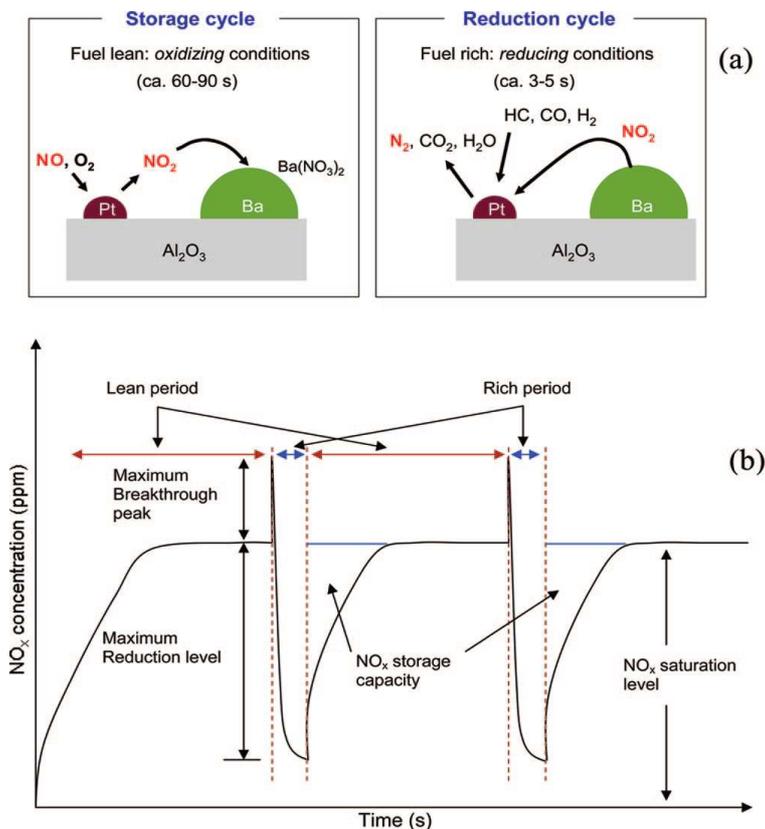


Figure 3: Schématisation du mécanisme de stockage et de réduction des NO_x sur un NSR (a) ainsi que des émissions de NO_x généralement rencontrées en mode de fonctionnement cyclé [25]

II.2.3.1 Adsorption et oxydation sur les sites de Pt

La majorité des auteurs [28, 29, 30, 31] s'accordent sur le fait que NO, NO₂ et O₂ s'adsorbent sur les sites actifs de Pt (notés (*)) en régime pauvre, conduisant à l'oxydation du NO selon :



Les mécanismes de stockage des NO_x sont plus discutés. Mahzoul [28] relève que deux types de sites de platine peuvent être distingués, en fonction de leur éloignement ou leur proximité d'un site de baryum.

II.2.3.2 Adsorption des NO_x

Deux voies réactionnelles principales sont généralement mentionnées dans la littérature dénommées par Nova et *al* [29] la route « nitrite » et la route « nitrate ». La Figure 4 présente les principales étapes intervenant dans la formation majoritaire de nitrates de baryum en présence d'un mélange gazeux 1000 ppm NO / 3% O₂.

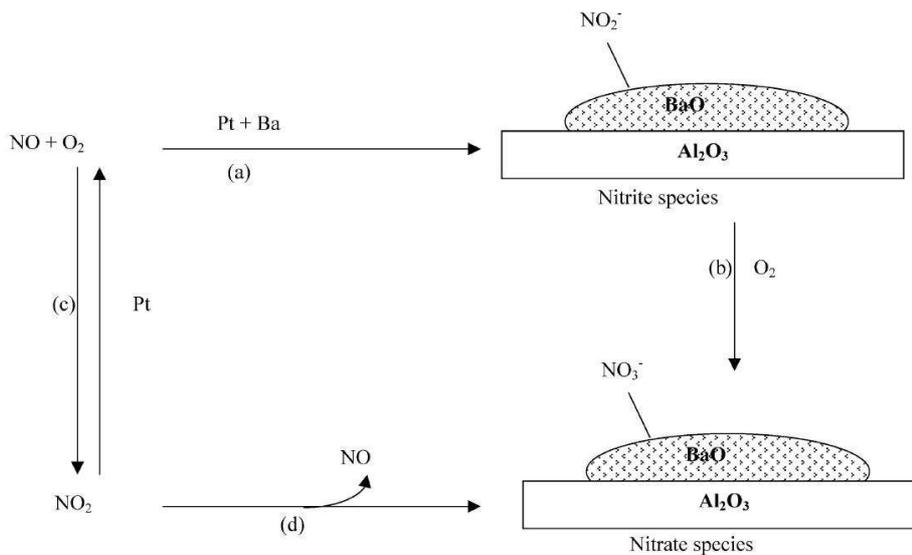
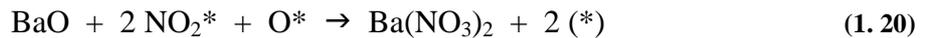


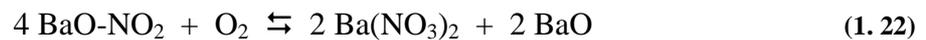
Figure 4: Différentes voies réactionnelles de stockage des NO_x sur un catalyseur 1% Pt/ 20%Ba/γ-Al₂O₃ [29]

II.2.3.2.1 La route « nitrite »

Mahzoul et *al* [28] ont étudiés des catalyseurs contenant du platine et/ou du baryum à différentes teneurs, déposés sur alumine à 300°C, en présence de 500 ppm de NO ou NO₂ et 7% O₂ dans N₂. Selon ces auteurs, la proximité d'un site de platine avec un site de stockage va permettre l'adsorption des NO_x sur des sites de baryum selon les réactions suivantes :



Nova et *al* [29] ont étudié le même type de catalyseur (1% Pt et/ou 20% Ba sur Al₂O₃) en présence de 1000 ppm de NO ou NO₂ et 3% O₂ dans He à 350°C et proposent également qu'une interaction coopérative entre le platine et le baryum est nécessaire dans cette voie réactionnelle. Cette route « nitrite », correspondant aux voies (a) et (b) de la Figure 4, implique la formation d'une espèce intermédiaire BaO-NO₂, par réaction entre un site de BaO et une espèce NO₂* adsorbé sur un site de platine, Ces auteurs proposent que les étapes réactionnelles suivantes amènent au stockage des NO_x sur les sites de baryum, néanmoins en présence de O₂ en phase gazeuse et non pas adsorbé, selon :



Nova et *al* opposent cette route « nitrite » à la route « nitrate » ou « directe », où NO₂ en phase gazeuse réagirait directement avec un site de stockage (voies (c) et (d) de la Figure 4). Ces deux voies de stockages ont lieu simultanément, néanmoins, selon eux, la route « nitrite » est largement prédominante devant la route « nitrate » en présence d'un matériau d'oxydation et d'un matériau de stockage, et largement influencée par la proximité entre ces deux types de sites. Malgré son appellation, la route « nitrite » conduit à la formation de nitrites et de nitrates de baryum. La répartition entre ces deux espèces est dépendante de la durée de contact entre le flux réactionnel et le catalyseur, ainsi que de la température [32].

II.2.3.2.2 La route « nitrate »

La route de stockage directe de NO₂ sur le baryum appelée « nitrate » est proposée par Nova et *al* selon la réaction globale ci-dessous. Cette réaction est majoritaire pour des sites d'adsorption éloignés du platine et intervient, entre autre, lors de la mise en contact d'un mélange gazeux contenant NO₂ avec un matériau Ba/Al₂O₃, entraînant la formation uniquement de nitrates de baryum [32].

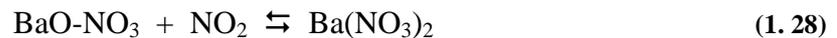


Différentes voies réactionnelles conduisant à cette réaction sont proposées par d'autres équipes de recherche. Olsson et *al* [31] émettent l'hypothèse que deux intermédiaires réactionnels interviendraient, BaO₂ et BaO-NO₃ :

- le dioxyde de baryum, formé suite à la décomposition d'un nitrite de surface, permet la formation d'un nitrate de surface :



- les nitrates de surface initient la formation de nitrates de cœur selon :



Broqvist et *al* [33], quant à eux, proposent le stockage des NO_x par la route « nitrate » par la formation d'espèces intermédiaires différentes, initiées par la présence d'électrons non appariés de la molécule d'oxygène de BaO, selon le schéma réactionnel ci-après :

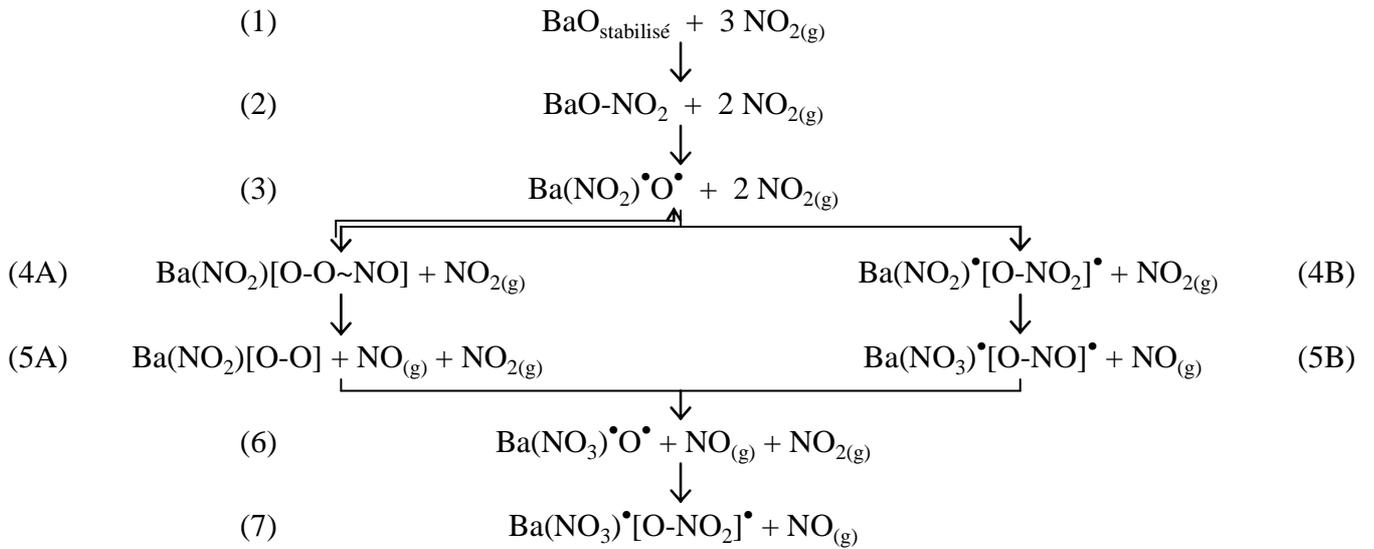
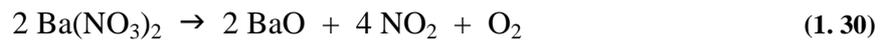
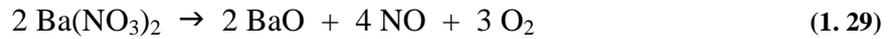


Figure 5: Schéma réactionnel de la formation de $\text{Ba(NO}_3\text{)}_2$ proposé par Broqvist et al [33]

II.2.3.3 Désorption thermique du $\text{Ba(NO}_3\text{)}_2$

Les réactions rentrant en compte dans la désorption thermique des nitrates adsorbés sur les sites de baryum sont peu discutées [5, 34] :



Dans la majeure partie des études présentant, après une phase d'adsorption des NO_x , des résultats obtenus en thermodésorption programmée (TPD) sous gaz neutre, voire sous CO_2 1000 ppm [5], la réaction formant du NO est largement prédominante.

II.2.3.4 Réduction des nitrates

Lors du passage en régime riche, les principaux réducteurs présents dans le système NSR sont les hydrocarbures (HC), le monoxyde de carbone (CO) et le dihydrogène (H_2). La majeure partie des études présentées dans la littérature, portant sur les réactions intervenant dans la désorption et la réduction des NO_x , fait intervenir ces trois réducteurs sur un catalyseur modèle Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Abdulhamid et al [35] ont étudié à 150, 250 et 350°C ces

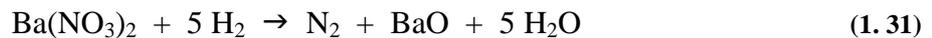
réducteurs, en présence de 2000 ppm de CO, 2000 ppm de H₂, 222 ppm de C₃H₆ ou 200 ppm de C₃H₈ (correspondant à des capacités de réduction molaires équivalentes). Ces auteurs ont conclu à une efficacité de ces réducteurs décroissante selon :



Les voies réactionnelles intervenant dans la réduction des NO_x en N₂ ne sont pas totalement clarifiées à l'heure actuelle, bien que les mécanismes généralement admis soient ceux présents dans la catalyse trois voies, à savoir :

- Réduction des NO_x sur des sites de platine réduits ;
- Réaction directe entre les NO_x et les réducteurs, favorisée sur les sites de platine.

Les réactions généralement admises [25, 36, 37, 38] pouvant avoir lieu en présence de dihydrogène sont les suivantes :



Il est intéressant de souligner que, selon Lietti et al [36], NH₃ formé par la quatrième de ces réactions (1.34) peut intervenir dans la réduction des NO_x selon :



Dans les réactions de réduction par H₂ des nitrates absorbés, les principales caractéristiques influençant la sélectivité en N₂ semblent être la température (300 à 350°C pour une réduction et une sélectivité maximales selon Lietti et al [39]) et la nature du catalyseur [25].

Les réactions de réduction des NO_x adsorbés généralement admises en présence des deux autres réducteurs, CO [25] et HC (C₃H₆ [40]) sont les suivantes :



La réaction de réduction faisant intervenir CO n'est que peu discutée. En revanche, la grande diversité des hydrocarbures pouvant être émis en phase riche rend l'étude des réactions chimiques intervenant complexe.

II.3 Le traitement des suies

La majeure partie des techniques mises au point pour la réduction des suies à l'émission des moteurs diesel est basée sur leur piégeage suivi de leur combustion. Ce dispositif est communément appelé filtre à particules (FAP). La technique de filtration des suies la plus couramment utilisée consiste à forcer, mécaniquement, les gaz à passer à travers les parois d'un support poreux, piégeant ainsi les suies dans les canaux. Pour cela, ces canaux sont alternativement bouchés en entrée et en sortie du filtre, comme schématisé sur la Figure 6. Ce type de filtre est appelé «wall-flow».

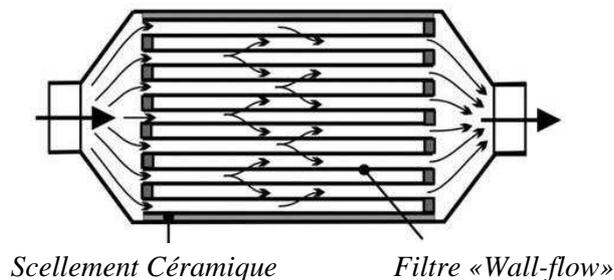


Figure 6: Schéma d'un filtre à particules [41]

La problématique essentielle des FAP est leur régénération. Les suies sont piégées continuellement et, pour éviter une accumulation trop importante, il est nécessaire de régénérer périodiquement le filtre par combustion des suies piégées [24]. Une accumulation trop importante de celles-ci provoquerait une surpression en amont du filtre, ce qui entraînerait un dysfonctionnement du moteur. Pour assurer la combustion des suies, deux techniques se distinguent :

- la régénération thermique ;
- la régénération catalytique.

Dans le cas de la régénération thermique, il faut apporter au filtre une chaleur suffisante de manière à porter les suies à leur température d'ignition (550 à 600°C) [9].

La régénération catalytique a pour intérêt d'abaisser la température de combustion des suies dans un domaine de température moyen rencontré dans des échappements diesel (300 à 400°C). Cette régénération peut se faire :

- par l'ajout d'un additif directement dans le carburant (FAP-Eolis) ;
- par l'imprégnation d'un catalyseur à la surface du filtre à particules : seules les suies au contact du catalyseur vont pouvoir être brûlées, la formation de plusieurs couches de suies piégées doit donc être évitée ;
- par l'oxydation des suies piégées par NO₂.

Comme tous les systèmes de traitement des échappements post combustion, les FAP doivent présenter une bonne résistance aux chocs thermiques, ainsi que la création de pertes de charges limitées. En plus, ils doivent être efficaces vis-à-vis de la filtration des suies tout en ayant une capacité de stockage importante.

A l'heure actuelle, les techniques de dépollution diesel, mises en application par les constructeurs, faisant intervenir un filtre à particules sont les systèmes :

- CRT (Continuously Regenerating Trap) de Johnson Matthey ;
- FAP-Eolis de Peugeot-Citroën Société d'Automobiles (PSA) ;
- DPNR (Diesel Particulate NOx Reduction) de Toyota Motor Corporation.

II.3.1 CRT

Le système CRT, développé par Johnson Matthey, est basé sur la combustion des suies par NO₂, réaction présentant une cinétique nettement plus intéressante que celle rencontrée lors de la combustion par O₂. Dans le système CRT, le filtre à particules est précédé d'un catalyseur d'oxydation. Celui-ci permet, dès 200°C, d'assurer l'oxydation des hydrocarbures, du monoxyde de carbone et du monoxyde d'azote. Le NO₂ alors formé permet, lors de son passage dans le FAP, de brûler les suies piégées afin de régénérer en continu le filtre. La Figure 7 schématise le fonctionnement de ce type de système de traitement des particules diesels.

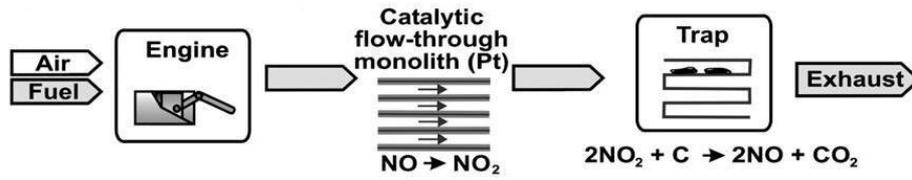


Figure 7: Représentation du fonctionnement du système CRT d'après Fino et Specchia [41]

L'avantage d'un tel système est d'être efficace sur une large gamme de températures (200 à 450°C), ce qui assure une régénération continue du filtre. Ceci permet d'obtenir une performance satisfaisante de ce système bien au-delà de la durée de vie d'un véhicule (plus de 600 000 km selon [41]).

II.3.1.1 Réaction Carbone – NO₂

La réaction carbone – NO₂, sur laquelle est basée ce système, est largement étudiée dans la littérature. La majeure partie de ces études, réalisées à l'échelle du laboratoire, mettent en œuvre un modèle de suies (noir de carbone) de structure connue et homogène, et dépourvu de la fraction organique soluble présente dans des suies diesels. A basse, température (T<100°C), NO₂ s'adsorbe sur des sites actifs à la surface du carbone (notés –C) pour former des espèces telles que R-O-NO, R-O-NO₂, R-NO₂ ou R-HC=O [42]. A plus haute température, ces espèces se décomposent, conduisant à l'oxydation du carbone selon mécanisme réactionnel suivant [42] :



Ce mécanisme d'oxydation du carbone par NO_2 , conduisant aux réactions globales (1. 43) et (1. 44), est appelé « réaction directe » par Jeguirim, et rentre en concurrence avec les réactions dite coopératives, faisant intervenir O_2 .

II.3.1.2 Réaction Carbone – NO_2 – O_2

En présence d'oxygène, plusieurs auteurs [42, 43, 44, 45] ont montré que la vitesse d'oxydation du carbone augmente. La Figure 8 présente le profil de l'oxydation d'un modèle de suies (Printex-U) en présence de 500 ppm de NO_2 et de O_2 à différentes concentrations en montée en température, d'après Setiabudi et *al* [42]. La vitesse de combustion maximale des suies, en présence de NO_2 , est observée aux environs de 650 K. La présence de O_2 permet d'abaisser cette température de 50 K. En accord avec Jeguirim [43], ces auteurs ont mis en évidence que l'oxydation des suies par NO_2 est initiée par la présence de complexes oxygénés de surface, dont la formation est favorisée par la présence d'oxygène.

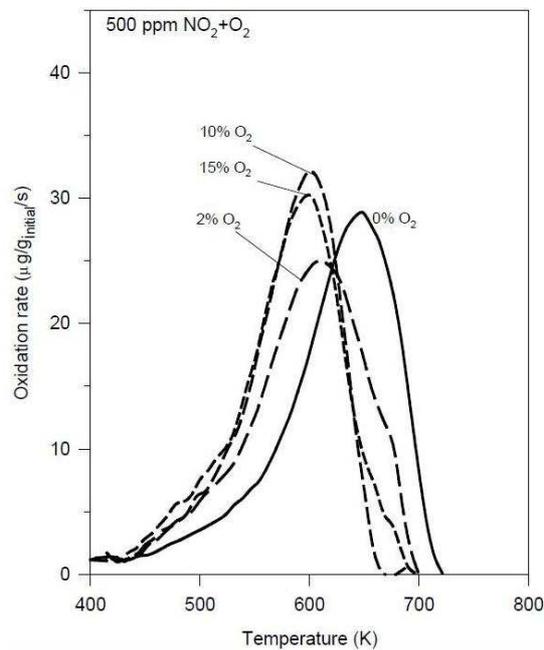
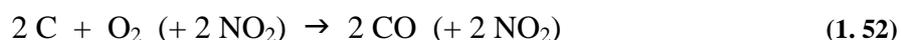
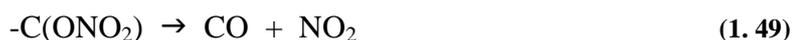
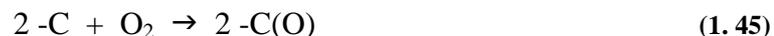


Figure 8: Effet de la pression partielle en O_2 sur le profil d'oxydation des suies Printex-U en présence de 500 ppm de NO_2 [43]

Le mécanisme proposé par Jeguirim, est le suivant :



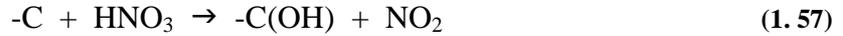
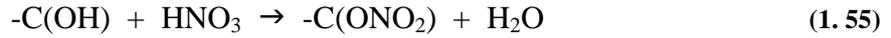
Ce mécanisme conduit aux réactions globales (1. 51) et (1. 52), appelées par Jeguirim « réactions coopératives ». Dans ces réactions, NO₂ agit comme déstabilisateur des complexes -C(O), de manière à promouvoir la réaction carbone – O₂ proprement dite [44].

Jeguirim *et al* [42, 46] a également montré que la présence de platine au sein du lit de suies n'a pas d'effet significatif sur les réactions directes d'oxydation du carbone par NO₂. Néanmoins il intervient dans les réactions coopératives car il favorise la dissociation de l'oxygène. Cet oxygène est ensuite transféré vers un site de carbone pour former un complexe -C(O), qui, en présence de NO₂, est déstabilisé via les réactions coopératives. De plus, NO formé grâce aux réactions directes et coopératives peut être, au sein du lit catalytique, réoxydé en NO₂ et ainsi réutilisé. Ces résultats ont été par la suite confirmés par Jelles *et al* [47].

II.3.1.3 Influence de la présence d'eau

La présence d'eau dans la réaction carbone – NO₂ a également été étudiée dans les travaux Jeguirim *et al*. Celui-ci a montré que l'eau agit comme un catalyseur sur la réaction directe, sans affecter la réaction coopérative [48]. En effet, la présence d'eau entraîne la formation, en petite quantité, d'acide nitreux et nitrique, augmentant ainsi la cinétique de la réaction d'oxydation du carbone par NO₂ selon le mécanisme réactionnel suivant :





II.3.2 FAP-Eolys

Le filtre à particules utilisé par PSA est constitué d'un monolithe de type wall-flow en carbure de silicium, précédé d'un catalyseur d'oxydation. Le SiC est utilisé pour ses qualités de filtration et de résistance thermique.

La particularité du système FAP-Eolys de PSA réside dans l'introduction d'un additif au carburant, composé d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer (Eolys). Cet additif va permettre à l'oxyde de cérium d'intégrer la structure des suies dès leur formation dans la chambre de combustion, assurant ainsi un contact élevé entre l'oxyde et la suie. Ceci va permettre d'abaisser la température d'ignition par O₂ de ces suies « additivées » de près de 100°C [9, 49, 50].

Un système de capteur de pression permet la détection de la saturation du filtre. Lorsque la charge en suies de celui-ci est importante, sa régénération est assurée par une injection supplémentaire de carburant pendant la phase de détente. Ainsi, l'augmentation de la concentration en hydrocarbures dans les gaz d'échappement permet, lors de leur passage sur le catalyseur d'oxydation, une augmentation de température suffisante (450°C), entraînant l'oxydation des suies additivées en 2 à 3 minutes [41].

Setiabudi et al [43] ont étudié l'influence de la présence d'oxyde de cérium dans la combustion des suies. Grâce à un réacteur tubulaire vertical, la présence ou non du catalyseur d'oxydation en amont a pu être étudiée, ainsi que la présence ou non de CeO₂ dans les suies en aval. La Figure 9 présente le profil des émissions de CO et CO₂ obtenus.

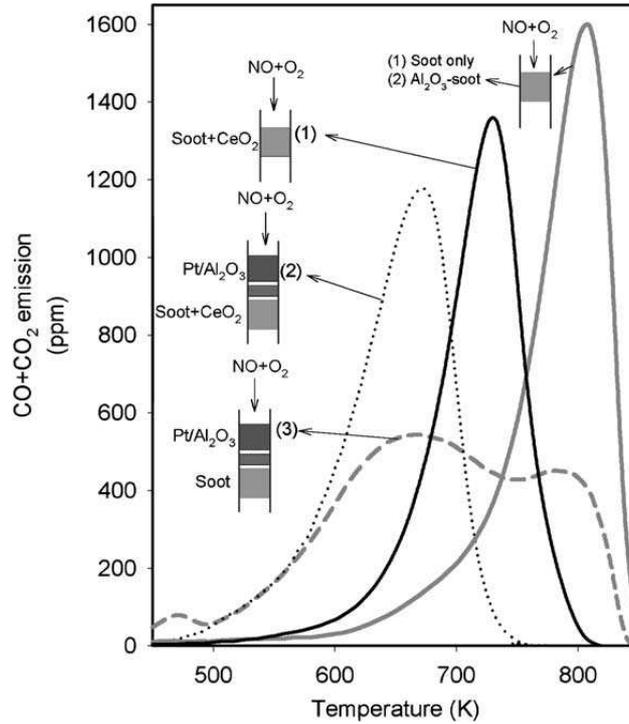
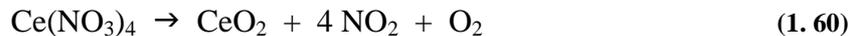


Figure 9: Oxydation des suies en présence de 700 ppm NO et 10% O₂ selon diverses configurations catalytiques en TPO (0,6°C/min) [51]

Les auteurs observent, dans une configuration catalytique plus proche du CRT vu précédemment (Figure 9 (3)) que la combustion des suies par NO₂ et par O₂ se fait à des températures différentes, expliquant la présence d'un double pic. En présence de CeO₂, configuration plus proche du FAP-Eolys (Figure 9 (2)), l'oxydation des suies par O₂ ne semble plus avoir lieu. Setiabudi et *al* [51] proposent que l'oxyde de cérium initie la formation de nitrites et nitrates de surface en dessous de 600°C. A des températures plus élevées, la désorption de ces espèces permet la libération d'oxygène « actif », suspecté de jouer un rôle important dans l'accélération de l'oxydation des suies :



Le FAP-Eolys équipe plus d'un million de véhicules depuis 2000 sans rencontrer de problèmes majeurs [9]. Néanmoins, le coût au développement et à l'utilisation du FAP-Eolys reste un inconvénient important.

III CATALYSE AUTOMOBILE QUATRE VOIES

Les systèmes de dépollution diesels présentés jusqu'à présent sont voués à traiter soit les émissions de NO_x , soit les émissions de particules. Afin de respecter les normes liées aux émissions des moteurs diesels de plus en plus rigoureuses, réglementant à la fois NO_x et particules, les constructeurs sont amenés à placer en série différents systèmes de dépollution afin de répondre aux exigences des normes.

Multiplier ces systèmes a toutefois une répercussion sur le coût des véhicules tant au niveau de leur développement que de leur utilisation. C'est pourquoi un grand nombre d'études se porte actuellement sur la catalyse automobile diesel 4 voies. Ce type de système de dépollution aurait la capacité de traiter les émissions des 4 polluants réglementés émis en sortie de moteur diesel (CO, HC, NO_x et suies), via un seul système, idéalement un monolithe unique. Dans cet optique, le constructeur Toyota Motor Corporation a développé le DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction), premier catalyseur 4 voies équipant des véhicules diesels depuis 2003.

III.1 *Le DPNR*

III.1.1 Généralité et composition

Le DPNR, est constitué d'un monolithe unique de type wall-flow imprégné d'un catalyseur NSR. L'intérêt de cette technique porte sur l'adaptation d'une fonction piège à NO_x à un monolithe de type « wall flow », de manière à coupler le stockage et la réduction des NO_x au piégeage et à l'oxydation des suies par NO_2 [52, 53, 54].

Toyota a adapté le DPNR sur ses véhicules selon plusieurs types de montages. En effet, les premiers véhicules Toyota commercialisés avec cette technique était équipés du DPNR seul ou couplé avec un catalyseur d'oxydation placé en aval. Un nouveau système a été développé en 2004 par Toyota afin d'optimiser l'abattement des polluants, couplant un bloc DPNR moins volumineux à un système NSR placé en amont. Ce nouveau système est destiné à équiper les modèles Avensis de Toyota du marché européen. La Figure 10 présente l'insertion de ce nouveau DPNR dans le dispositif de Toyota [54]. Les camionnettes Toyota

sont également équipées du DPNR avec un NSR en amont, mais aussi avec un catalyseur d'oxydation placé en aval.

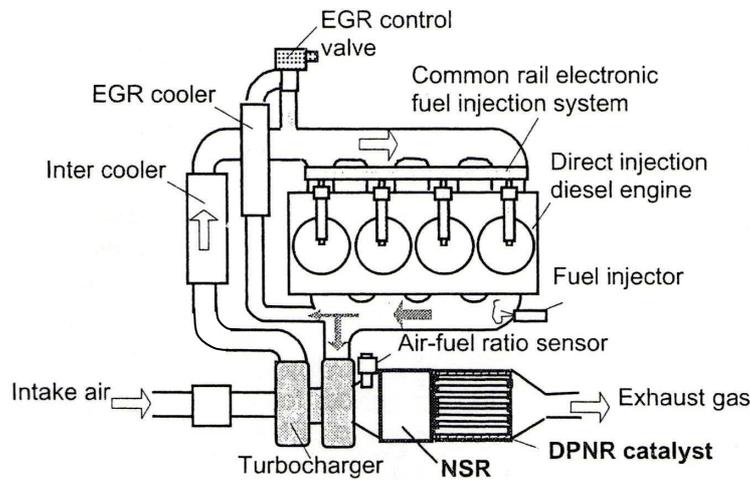


Figure 10: Configuration de l'insertion du DPNR dans le modèle Avensis de Toyota [54]

Dans sa thèse, Chédotal [55] a réalisé une analyse par fluorescence X du DPNR. Il a montré, outre une répartition hétérogène du washcoat à la surface du filtre, que celui-ci contenait les éléments présentés dans le Tableau 3 :

- L'alumine est un composé essentiel du washcoat ;
- La zircone permet de stabiliser thermiquement le système catalytique ;
- Le platine est l'espèce active majoritairement présente pour l'oxydation ;
- Le rhodium, composé largement utilisé pour les réactions de réduction catalytique des NO_x , est peu présent ;
- Le baryum est le matériau de stockage majoritaire utilisé ;
- Le potassium, présent en plus faible quantité, est également un matériau de stockage qui permet d'adsorber les oxydes d'azote sous forme de nitrates à plus basse température, tout comme le cérium qui en plus joue le rôle de « tampon » pour l'oxygène.

Elément	Teneur
Al ₂ O ₃	41%
ZrO ₂	36%
TiO ₂	8,0%
BaCO ₃	5,5%
CeO ₂	4,5%
Pt	2,2%
LaO ₃	0,82%
K ₂ CO ₃	0,65%
Hf	0,55%
Ca	0,30%
Rh	0,15%
Fe	0,13%

Tableau 3: Composition massique du washcoat du DPNR selon Chédotal [55]

L'analyse par microscopie électronique en transmission du DPNR, réalisée par Allard et al [56], a mis en évidence que le washcoat est injecté à travers les pores du monolithe de cordiérite.

III.1.2 Mode de fonctionnement

Le système DPNR, comme le système NSR, est utilisé avec le séquençement des phases pauvres et riches en sortie moteur. Le mécanisme de réaction intervenant dans le procédé de dépollution du DPNR est schématisé dans la Figure 11.

Le principe de fonctionnement du DPNR repose sur le couplage d'une fonction NSR à une fonction FAP via un seul monolithe. En phase pauvre, comme dans un NSR, NO s'oxyde en NO₂ sur les sites de platine. Une partie de NO₂ ainsi formé est stockée et la part restante participe à l'oxydation des suies suivant les réactions directes et coopératives énoncées précédemment dans le fonctionnement du système CRT (II.3.1). Le NO formé au cours de l'oxydation des suies peut être réoxydé en NO₂, du fait de la présence de sites de platine, ce qui permet le « recyclage » des oxydes d'azote. En phase riche, la présence de réducteurs

permet de réduire les NO_x adsorbés comme dans le système NSR, libérant ainsi de l'oxygène disponible pour la combustion des suies.

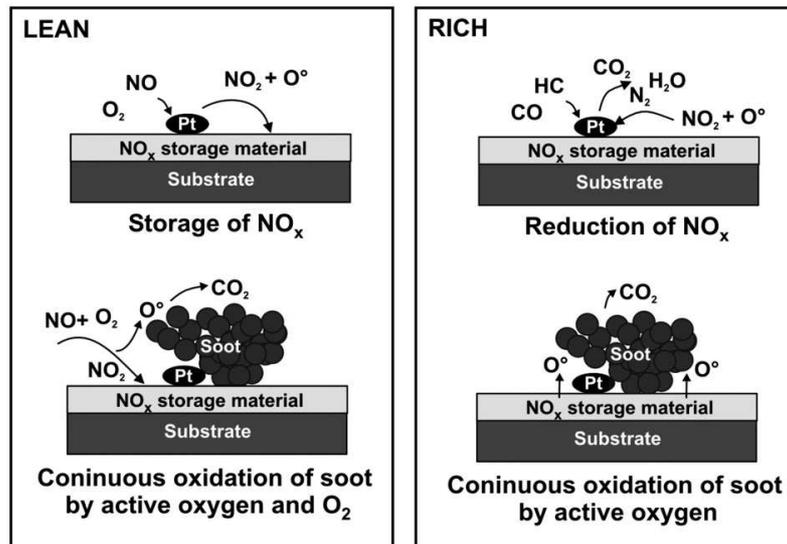


Figure 11: Mécanisme de réaction du DPNR en mélange pauvre et riche [41]

L'oxygène libéré par les réactions de stockage et de réduction des NO_x est appelé « oxygène actif » par Toyota Motor Corporation. Selon Asanuma et *al* [57], la combustion des particules de suies piégées dans le système DPNR en phase pauvre est assurée par l'oxygène actif libéré lors du stockage des NO_x ainsi que par l'oxygène en excès dans la phase gazeuse. En phase riche, cette combustion intervient grâce à l'oxygène actif libéré lors des réactions de réduction des NO_x .

Peu d'études sur la catalyse automobile 4 voies portent sur des matériaux commerciaux tel que le DPNR, mis à part les recherches effectuées par Toyota à ce sujet et l'étude réalisée par Millet et *al* [58]. Ces derniers ont étudié les capacités de stockage des NO_x et l'oxydation de CO, HC et H_2 du DPNR, mis en oeuvre sous forme de carotte ($30\,000\text{ h}^{-1}$). Ils ont pu montrer que la capacité d'adsorption maximale des NO_x du matériau étudié est de moins de $20\text{ mol/m}^3_{\text{monolithe}}$ pour une richesse de 0,3 (350 et 750 ppm de NO) entre 250 et 300°C . A des températures plus élevées, la saturation du DPNR est observée pour des durées très courtes par rapport à un piège à NO_x classique dans les mêmes conditions (150 s à 360°C), près de 4 fois moins. Ce matériau présente une légère capacité de stockage déjà à basse température ($4\text{ mol/m}^3_{\text{monolithe}}$ à 170°C), certainement liée au fait qu'à cette température, une adsorption est possible sur l'alumine et le potassium [59].

Les auteurs ont noté également que la variation des teneurs en CO₂ injectées n'entraîne pas de variation de la capacité de stockage des NO_x du DPNR, alors que la présence d'hydrocarbures dans le mélange gazeux inhibe cette capacité. Dans la littérature, la présence de CO₂ en phase gazeuse n'influence généralement pas le stockage des NO_x sur un catalyseur 4 voies modèle (de type Pt-Ba/Al₂O₃) [60, 61, 62]. La diminution de la capacité de stockage des NO_x en présence de CO₂, rarement observée [59], est attribuée à une compétition entre les réactions de formation de nitrates et de carbonates sur le baryum [34, 59].

Millet et al [58] n'observent quant à eux pas d'influence du CO₂ en phase gazeuse sur le comportement du matériau commercial vis-à-vis du stockage des NO_x. Il est très intéressant de remarquer qu'en présence de DPNR, cette concurrence ne semble influencer sur le stockage des NO_x qu'en présence d'HC, s'oxydant en CO₂. En effet, les auteurs observent un pic de CO₂ en thermodesorption programmée sous N₂ (TPD) aux environ de 340°C, uniquement lorsque l'adsorption préalable des NO_x a été réalisée en présence de HC. Lors de l'injection de CO₂ dans la phase gazeuse durant la phase d'adsorption, aucun pic de CO₂ n'est observé lors de la TPD.

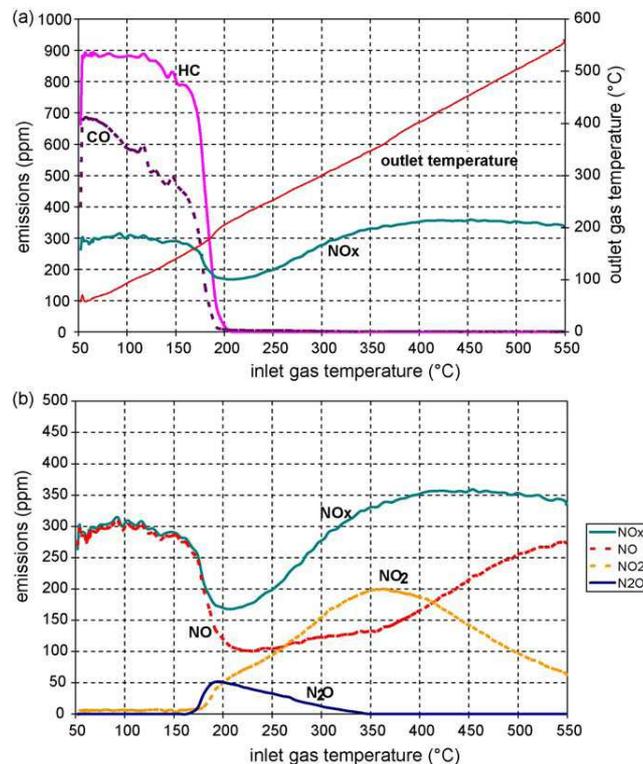


Figure 12: Emissions mesurées en montée de température (10°C/min) en mélange pauvre sur le DPNR (NO 300ppm, O₂ 15%, CO₂ 4%, CO 700ppm, HC 900ppmC, H₂ 230ppm, H₂O 4% dans N₂ VVH = 30 000 h⁻¹) [58]

La Figure 12 présente les émissions de HC, CO et NO_x lors d'une montée en température du matériau sous un flux gazeux pauvre de richesse 0,3. Les auteurs montrent que deux raisons sont à l'origine des variations de NO_x enregistrées dans la Figure 12 (b) :

- Une adsorption des NO_x à partir de 180°C couplée une réduction partielle de NO en N₂O entre 170 et 350°C ;
- Une désorption des NO_x à partir de 320°C.

La réduction partielle de NO en N₂O observée est caractéristique des réactions de réduction intervenant dans un système HC-SCR (§ II.2.1.3). Ceci laisse supposer que dans la plage de température où Millet et *al* observent des émissions de N₂O, une partie des NO_x non retrouvés peut être réduite sous forme de N₂. Néanmoins les auteurs soulignent que dans ces conditions, aucune réduction de ce type ne s'est produite.

Le même type d'essais a été réalisé en phase riche et a permis, grâce à des bilans massiques, de mettre au point la distribution des réactions impliquant la réduction de NO en fonction de la température présentée dans la Figure 13. Millet et *al* montrent que la réduction de NO ne devient totale qu'à partir de 350°C. A cette température, la réduction en N₂ n'est sélective qu'à 65%.

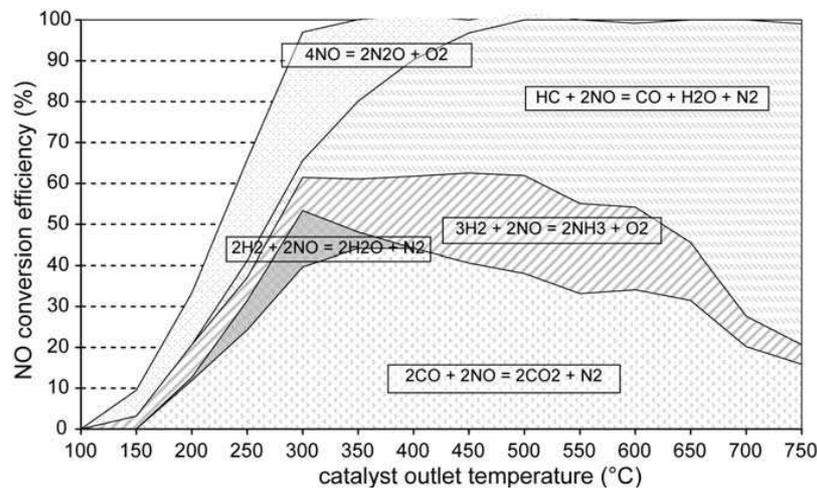


Figure 13: Distribution des réactions de réduction du NO en mélange riche en fonction de la température (NO 350ppm, O₂ 1,2%, CO₂ 12%, CO 3%, HC 6500ppmC, H₂ 1%, H₂O 4% dans N₂ VVH = 30 000 h⁻¹) [58]

Les mécanismes ayant lieu à la surface du DPNR ne sont pas parfaitement connus, notamment, le rôle et la formation de l'oxygène actif ainsi que l'oxydation des suies en phase riche. C'est dans l'objectif d'améliorer notre compréhension des phénomènes se produisant au sein du DPNR que s'inscrit cette thèse.

III.2 Influence de la présence d'un piège à NO_x sur la combustion des suies

Le grand nombre de composés présents dans système DPNR commercialisé par Toyota rend difficile l'étude des mécanismes intervenant dans le stockage et la réduction des NO_x et dans la combustion des suies. C'est pourquoi la majeure partie des études réalisées sur la catalyse automobile diesel 4 voies, et présentées dans la littérature, portent sur des catalyseurs modèles, contenant un matériau de stockage des NO_x sur lequel est imprégné une phase active pour l'oxydation, en général du platine.

Les matériaux de stockage les plus fréquemment utilisés dans le piégeage et la réduction des NO_x sont le baryum et le potassium. Certaines équipes de recherche s'intéressent depuis quelques années à l'influence que peut avoir la présence d'un matériau de stockage, tel que ceux composant les systèmes catalytique NSR, sur la combustion des suies dans le cadre de la catalyse 4 voies.

La qualité du contact entre catalyseur et suies a une grande importance pour la combustion des suies. En mode réel de fonctionnement, le contact suies – catalyseurs dans un système de dépollution diesel est plutôt faible. Dans les diverses études qui sont réalisées, plusieurs types de contacts peuvent toutefois être rencontrés :

- « loose contact » : mélange entre suies et catalyseur à la spatule, entraînant un faible contact entre les suies et le matériau
- « tight contact » : contact intime entre les suies et le matériau assuré par le broyage mécanique du mélange
- « full contact » : contact intime entre les suies et le matériau assuré par l'imprégnation directe des suies par les catalyseurs

III.2.1 Etudes en loose contact

Plusieurs auteurs ont étudié l'activité de catalyseurs modèles à base de Pt et de Ba et/ou K vis-à-vis de l'oxydation des suies [63]. Au cours de ces études, trois questions fondamentales sont abordées :

- L'oxydation des suies est-elle influencée par la présence d'un matériau de stockage des NO_x au sein d'un catalyseur composé d'un métal noble ?
- En présence d'un catalyseur « piège à NO_x » (NSR), la cinétique d'oxydation des suies est-elle modifiée par l'introduction de NO dans le mélange gazeux ?
- Quel est le rôle du matériau de stockage des NO_x sur les réactions directes (C + NO₂) et coopératives (C + NO₂ + O₂) ?

Matarrese et al [3] ont comparé l'activité de 6 catalyseurs (γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃, Ba/ γ -Al₂O₃, Pt-Ba/ γ -Al₂O₃, K/ γ -Al₂O₃, Pt-K/ γ -Al₂O₃, dont les teneurs massiques en platine, baryum et potassium sont respectivement 1%, 20% et 5,4%) par oxydation programmée en température (TPO) sous 3% O₂ / He ou 3% O₂ / 1000 ppm NO / He. La Figure 14 présente les émissions de CO₂ obtenues pour l'ensemble des catalyseurs testés en présence d'une suie modèle (Printex-U) en fonction de la température et en présence des deux mélanges gazeux étudiés.

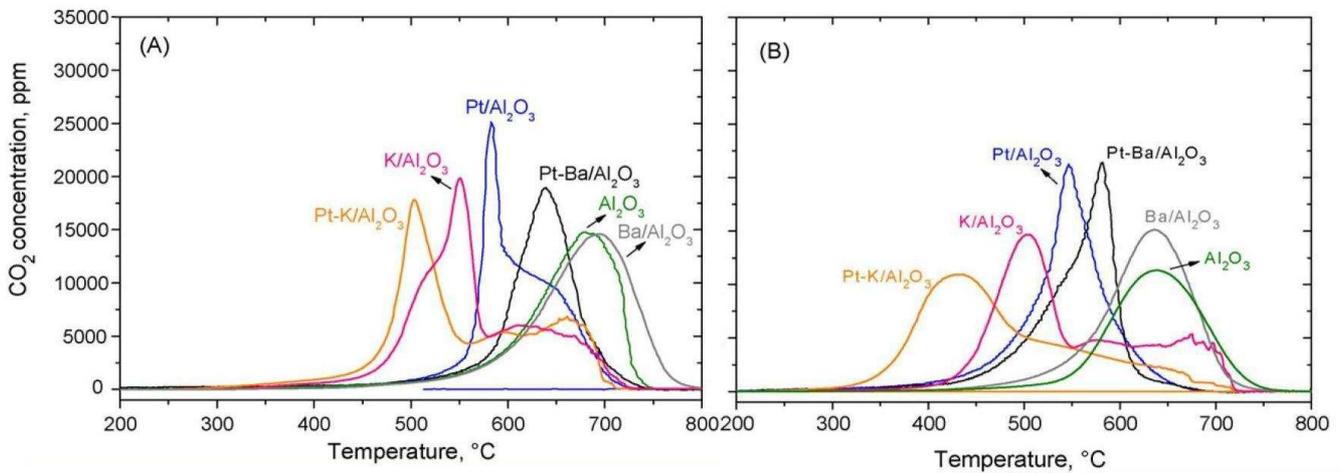


Figure 14: Oxydation des suies en rampe de température programmée (15°C/min) en présence de mélanges catalyseur-suies en loose-contact (ratio massique 9/1, Pt 1%, Ba 20%, K 5,4%) sous O₂ 3% (A) et NO 1000 ppm / O₂ 3% (B) dans He [3]

Les auteurs montrent que, en présence du flux gazeux 3% O₂ dans He, le baryum seul n'affecte pas l'oxydation des suies. La présence de potassium, contrairement au baryum, a un effet promoteur sur l'oxydation des suies puisqu'il permet une diminution de 100°C de la température de début d'oxydation des suies. Ce résultat est en accord avec les conclusions de l'étude menée par Krishna et Makkee [2] qui ont comparé l'activité de catalyseurs (2,5% Pt/ γ -Al₂O₃; 2,5% Pt - 13,4% Ba/ γ -Al₂O₃; 4% K/ γ -Al₂O₃, 2,5% Pt - 4%K/ γ -Al₂O₃) par TPO

sous 10% d'oxygène en présence d'une suie modèle (Printex-U). Ces auteurs attribuent la diminution de la température d'ignition des suies en présence de potassium à une mobilité importante de celui-ci, liée à une volatilité élevée. La migration des oxydes de potassium à la surface des particules de suies conduit ainsi à une augmentation du contact carbone – catalyseur dont la conséquence est une augmentation de la cinétique de combustion du carbone. Le faible point de fusion de ces oxydes de potassium engendre cependant une volatilisation de ces derniers, et ainsi une désactivation progressive du catalyseur. Pieta et *al* [4] ont comparé l'activité de différents catalyseurs à base de potassium et de baryum sur alumine vis à vis de l'oxydation des suies (Printex-U) sous 3% O₂, en présence ou non de 1000 ppm NO. Ils proposent, en accord avec Krishna et Makkee, que les oxydes de métaux alcalins jouent un rôle dans le processus de transfert de l'oxygène vers le carbone, ce transfert étant d'autant plus important que le métal alcalin est électropositif.

Selon Krishna et Makkee [2], la présence de platine n'affecte pas la température de début d'oxydation du carbone, mais permet d'augmenter sensiblement sa vitesse d'oxydation. Ces auteurs attribuent cet effet à une mobilité des espèces de type « oxydes de métaux alcalin » accrue en présence de platine.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment (II.3.1.2), l'ensemble des études présentées dans la littérature s'accorde sur le fait que, en absence de catalyseur, l'introduction de NO₂ dans le flux gazeux contenant O₂ permet d'accroître sensiblement la vitesse d'oxydation des suies et de diminuer la température de début d'oxydation [2, 42, 45, 47]. Ce phénomène est attribué à une réaction entre NO₂ et les complexes oxygénés de surface –C(O), issus de l'interaction entre O₂ et les sites de carbone [43]. Néanmoins, tout comme Jeguirim [43], Matarrese et *al* [3] ont montré que cet accroissement de la cinétique d'oxydation des suies est également observée lors de l'introduction de NO dans le mélange gazeux en présence d'un catalyseur à base de platine, permettant l'oxydation de NO en NO₂ (réaction (1.15) à (1.18)). Krishna et Makkee [2] ont, de plus, montré que le long du lit contenant le mélange suies – catalyseurs, le NO formé lors de l'oxydation des suies par NO₂, peut être "recyclé", c'est à dire être réoxydé en NO₂ sur les sites de platine adjacents, et ainsi être à nouveau disponible pour l'oxydation des suies.

L'influence de la présence d'un matériau de stockage au sein d'un catalyseur à base de platine, vis-à-vis de l'oxydation des suies sous une atmosphère NO/O₂, est plus controversée.

Selon Krishna et Makkee [2], Sullivan et al [64] et Castoldi et al [65], il n’y a pas d’effet direct du matériau de stockage. En effet, Castoldi et al montrent que la présence de baryum dans un catalyseur Pt-Ba/Al₂O₃ ne favorise que très légèrement la combustion de la suie modèle utilisé sous 3% O₂ et 1000 ppm NO / 3% O₂, particulièrement à 400°C (Figure 15).

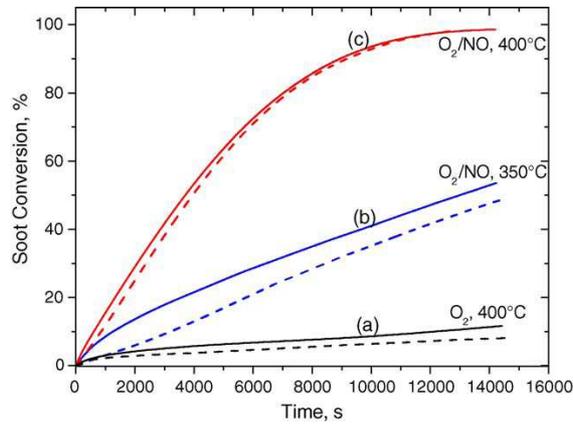


Figure 15: Conversion des suies en fonction du temps sous 3% O₂ à 400°C (a), 1000 ppm NO / 3% O₂ à 350°C (b), 1000 ppm NO / 3% O₂ à 400°C (c) en présence des mélanges Pt/Al₂O₃ - suies (- - -) et Pt-Ba/Al₂O₃ - suies (—) [65]

La Figure 16 présente les émissions de NO_x et CO₂ obtenues par Krishna et Makkee [2] en TPO sur des mélanges catalyseur – suies, prétraités ou non par un flux 1000 ppm NO / 10% O₂.

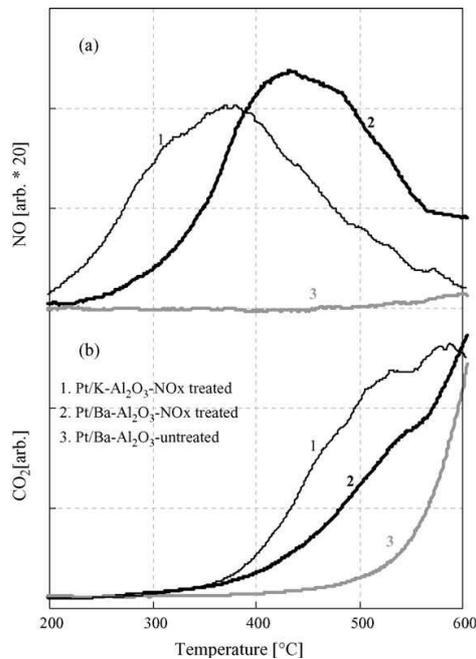


Figure 16: Emissions de NO_x (a) et de CO₂ (b) en fonction de la température en présence de Pt-Ba/Al₂O₃ – suies et Pt-K/Al₂O₃ – suies (4:1 en loose contact), saturé ou non en NO_x (prétraitement 1000 ppm NO / 10% O₂ à 200°C) sous 10 %O₂ [2]

Les résultats obtenus montrent que, pour des températures inférieures à 400°C, les NO_x désorbés du catalyseur Pt-Ba/Al₂O₃, prétraité sous NO/O₂, ne sont pas efficaces vis-à-vis de l'oxydation des suies. Au-delà de 400°C, les NO_x libérés sous forme de NO sont oxydés sur les sites de platine. NO₂ ainsi formé réagit efficacement avec les suies pour former NO et des composés organiques de surface, conduisant à l'oxydation du carbone. En accord avec Krishna et Makkee, Sullivan et *al* [64] proposent qu'à des températures suffisantes à la désorption des NO_x, la présence de baryum au sein du catalyseur permet d'accroître la vitesse d'oxydation des suies en fournissant NO₂ nécessaire, soit à la combustion du carbone, soit à l'activation de celui-ci pour sa combustion par O₂.

Au contraire, selon Pietta et *al* [4], Suzuki et Matsumoto [66] et Matarrese et *al* [3], l'incorporation d'un matériau de stockage des NO_x à base de potassium ou de baryum a un effet promoteur direct sur l'oxydation du carbone en régime pauvre. Selon ces auteurs, la présence d'un contact direct entre les suies et les espèces de nitrates stockées, qui agiraient comme des espèces oxydantes, explique les résultats obtenus. Matarrese et *al* attribuent l'activité de ces nitrates à leur nature et leur mobilité, bien que celles-ci n'aient pas encore été démontrées.

Il est intéressant de remarquer que Castoldi et *al* [65] observent une absence d'influence du matériau de stockage dans le cas d'une étude menée en mode isotherme à 400°C sous un flux de 1000 ppm NO / 3% O₂. Néanmoins, la même équipe (Matarrese et *al* [3]) déclare qu'il y a une participation des nitrates adsorbés dans la combustion des suies lorsque l'étude est menée en montée de température (TPO).

En alternant l'introduction de mélanges gazeux pauvres et riches (mode cyclé) dans leur étude, Suzuki et Matsumoto [66] rapportent la présence d'une oxydation des suies en phase riche. Pour expliquer ce phénomène, ils émettent trois hypothèses :

- Présence d'oxygène « actif » qui se désorbe en phase riche ;
- Existence d'une exothermicité locale due aux réactions de réduction ;
- Augmentation de la concentration locale en NO_x due à la désorption des nitrates.

Toutefois, Sullivan et *al* [64] ont montré que l'exothermie liée aux réactions de réduction est très faible.

III.2.2 Etude en full contact

Matarrese et *al* [3] ont également étudié l'importance du contact entre suies et catalyseur dans leurs travaux concernant l'influence de la présence du platine, du potassium et/ou du baryum sur la combustion des suies. Ils ont ainsi réalisé les imprégnations d'une suie modèle (PrintexU) de manière à obtenir des mélanges en « full contact » entre la suie et les matériaux Ba (20%), K (5,4%), Pt (1%), Pt/Ba (1%/20%) et Pt/K (1%/5,4%).

La Figure 17 compare les émissions de CO₂ obtenues lors de la montée en température sous 3% O₂ / He des suies additivées en catalyseur ou non. Cette comparaison met nettement en évidence l'importance du contact catalyseur-suies dans la combustion des suies. En effet, un contact intime entre la suie et le catalyseur permet de diminuer de 100 à 200°C la température d'ignition des suies. De plus, le baryum seul, dont l'efficacité vis-à-vis de la réaction carbone – O₂ était discutable en loose contact, est ici comparable au potassium.

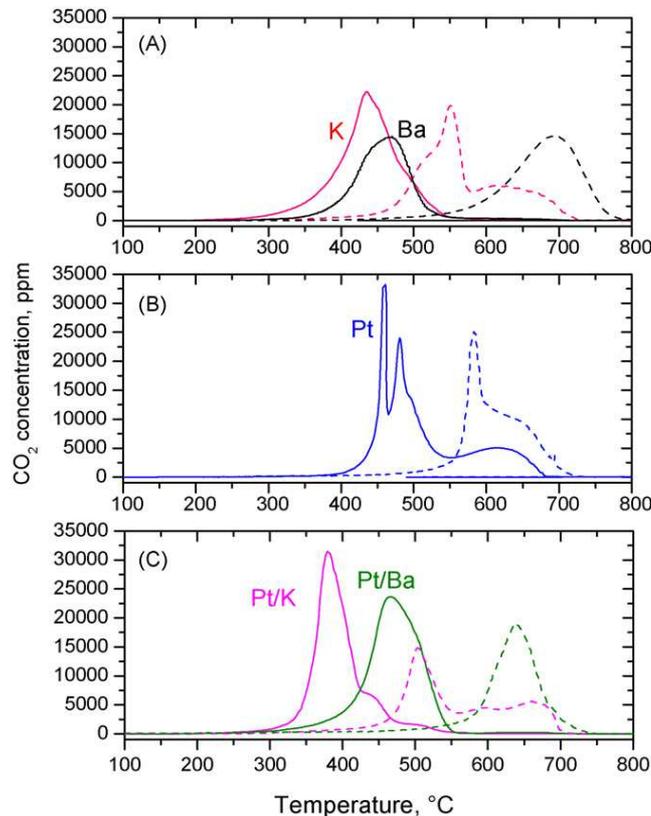


Figure 17: Oxidation des suies en rampe de température programmée (15°C/min) en présence de mélanges catalyseur-suies en full contact sous O₂ 3% dans He (—), comparaison avec les résultats obtenus en loose contact (- - -) [3]

Matarrese et *al* attribuent le rôle bénéfique de la présence de matériaux alcalins et alcalino-terreux à la formation d'oxydes de métaux alcalins de surface de types superoxyde ou peroxyde par l'adsorption d'oxygène atomique [67], pouvant initier l'oxydation des suies. La polarité de la liaison $M^{\delta+}-O^{\delta-}_{ads}$ affaiblirait la liaison C-C des suies situées à proximité de l'oxyde de surface et ainsi favoriserait l'oxydation des suies.

III.3 Influence de la présence de suies sur le fonctionnement d'un piège à NO_x

Les études concernant l'influence de la présence de suies sur le fonctionnement d'un piège à NO_x sont peu nombreuses dans la littérature, contrairement aux études menées sur l'influence d'un matériau adsorbant les NO_x sur la combustion des suies.

III.3.1 Catalyseurs modèles

Les auteurs ayant réalisé des études sur ce sujet [5, 65, 68, 69, 70] s'entendent sur le fait que la présence de suies entraîne une diminution de la capacité de stockage des NO_x des catalyseurs à base de platine et de baryum déposés sur alumine ($Pt-Ba/Al_2O_3$) ainsi que de la stabilité des espèces stockées. La Figure 18 présente la diminution de la capacité de stockage du $Pt-Ba/Al_2O_3$ selon Artioli et *al* [5], pour différentes températures et teneurs en NO au sein d'un flux gazeux composé de 1% H_2O , 0,1% CO_2 et 3% O_2 .

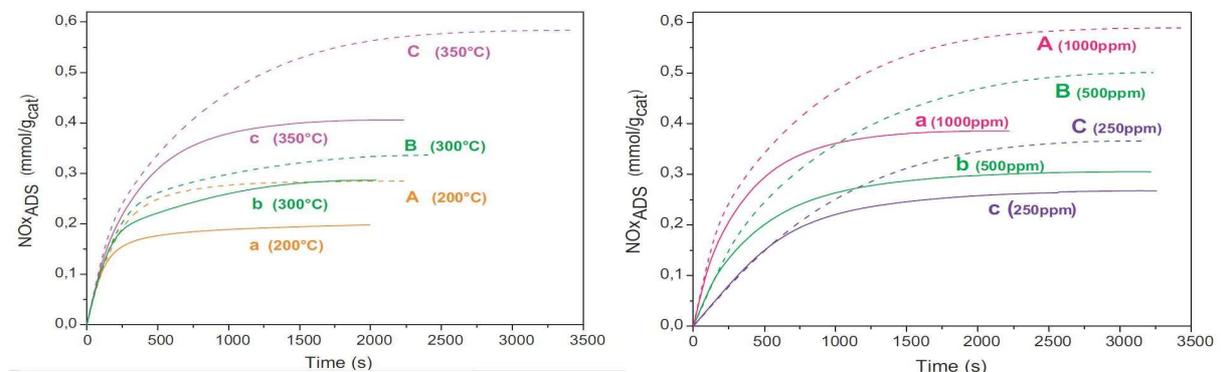


Figure 18: Evolution des quantités de NO_x adsorbées en absence (---) et en présence (—) de suies à différentes températures (gauche, NO 1000ppm) et différentes teneurs en NO (droite, 350°C) sur $PtBa/Al_2O_3$ sous H_2O 1% / CO_2 0,1% / O_2 3%[5]

En absence de CO_2 dans la phase gazeuse, Castoldi et *al* [65] ont comparé les capacités de stockage d'un catalyseur Pt-Ba/ Al_2O_3 (1/20/100 w/w) obtenues en absence et en présence de suies (Printex-U mélangé en loose contact, ratio massique catalyseur/suies 9:1) sous 1000 ppm NO et 3% O_2 . Ils ont observé une diminution du taux d'occupation des sites de baryum, de 21% en absence de suies, à 19% en présence de suies. Les hypothèses émises par ces auteurs s'accordent avec les conclusions de Sullivan et *al* [64] ainsi que de Krishna et Makkee [2], qui attribuent cette perte de capacité à la diminution de la concentration locale en NO_2 , liée à sa consommation dans les réactions de combustion du carbone (Figure 19).

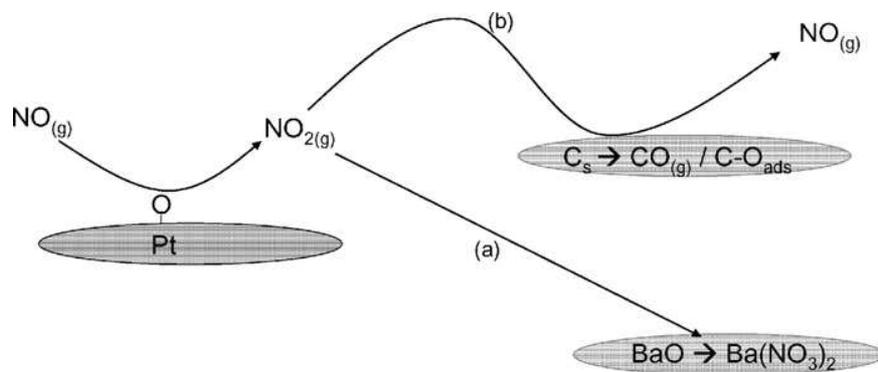


Figure 19: Mécanisme proposé par Sullivan et *al* [61] expliquant la diminution de la capacité d'adsorption des NO_x du baryum en présence de suies

Castoldi et *al* [65] proposent, en plus, l'existence d'une compétition entre la formation de nitrates et de carbonates de baryum en phase pauvre. Une étude plus récente de cette même équipe [5] a été réalisée en présence de CO_2 dans la phase gazeuse. Les auteurs ont montré que la diminution de la capacité de stockage liée à la présence de suies ne provient pas du CO_2 présent en phase gaz. De plus, lors de l'arrêt de l'introduction de NO dans le flux gazeux, ils observent une désorption des nitrates stockés nettement plus importante en présence de suies (20% des nitrates désorbés à 300°C sous He en présence de suies contre 7% sans suies).

Dans leurs étude de 2010 (Artioli et *al* [5]), ces auteurs montrent que, quelles que soient la température et la teneur en NO introduite, la quantité de NO_x désorbée, lorsque l'injection du mélange réactionnel est stoppée et remplacée par un flux d'hélium à température constante, est plus importante en présence de suies (Tableau 4).

Conditions		NO _x désorbé / NO _x adsorbés	
T°C	NO (ppm)	Sans Suies	Avec Suies
200	1000	34,0%	43,8%
300		7,2%	19,6%
350		10,0%	27,2%
350	250	8,3%	30,1%
	500	8,1%	24,1%
	1000	10,0%	27,2%

Tableau 4: Part de NO_x désorbée en présence ou non de suies lorsque l'injection de la phase pauvre est remplacée par un flux de He, par rapport à la quantité totale selon Artioli et al [5]

De même, ces auteurs ont mis en évidence une diminution de la stabilité des nitrates stockés en comparant les émissions de NO et NO₂ obtenues lors d'une TPD sous 1% H₂O / 0,1% CO₂, de 50°C à 500°C, réalisée sur un catalyseur Pt-Ba/Al₂O₃ préalablement saturé en NO_x (Figure 20). La désorption des espèces stockées en présence de suies se fait à des températures nettement plus faibles. En effet, avant 350°C, une grande partie des nitrates stockés se sont décomposés, contrairement à l'essai réalisé en absence de suies. La température à laquelle la désorption des nitrates est maximale est de 15°C plus basse en présence de suies (485°C).

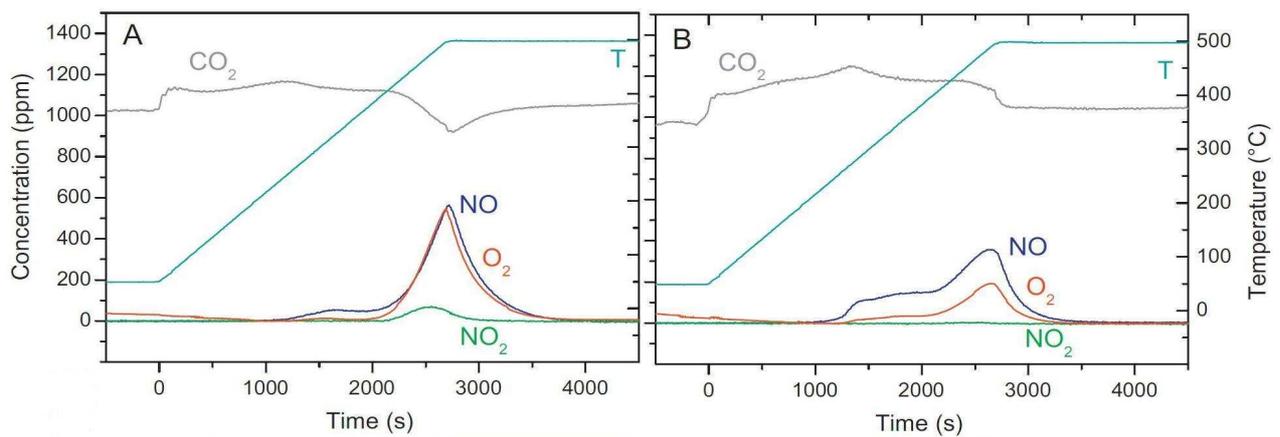
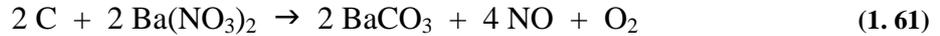


Figure 20: Emissions de NO, NO₂, O₂ et CO₂ en TPD en absence (gauche) et en présence (droite) de suies sur un échantillon de Pt-Ba/Al₂O₃ pré-saturé en nitrate, en mélange volumique 1% H₂O / 0,1% CO₂ [5]

Pour expliquer la plus faible stabilité des nitrates en présence de suies, Artioli et *al* émettent l’hypothèse que le carbone pourrait agir comme centre réducteur vis à vis des nitrates stockés, augmentant ainsi leur mobilité. Le carbone pourrait donc être oxydé selon la réaction :



III.3.2 Système commercial

III.3.2.1 *En régime pauvre*

Millet et *al* [58] ont étudié le comportement du système DPNR en présence de suies diesels (5,7 g suies pas litre de catalyseur monolithique). Tout comme dans le cas des études présentées jusqu’ici et réalisées sur des catalyseurs 4 voies modèles, ces auteurs observent une diminution de plus de 20% des capacités de stockage des NO_x du système DPNR en présence de suies.

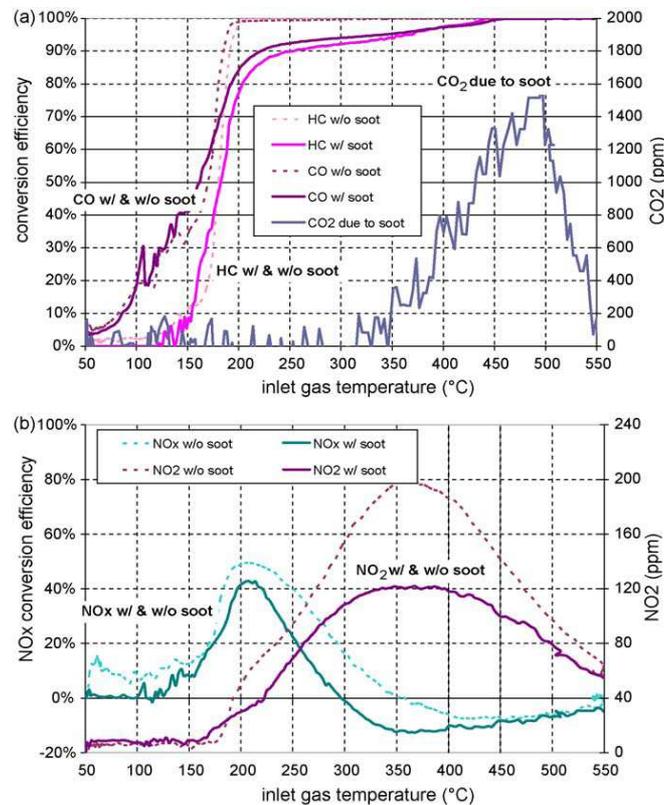


Figure 21: Emissions mesurées en montée de température (10°C/min) en mélange pauvre sur le DPNR chargé (—) ou non (- - -) en suies (NO 300ppm, O₂ 15%, CO₂ 4%, CO 700ppm, HC 900ppmC, H₂ 230ppm, H₂O 4% dans N₂ VVH = 30 000 h⁻¹ T~300°C) [58]

La Figure 21 présente les émissions observées lors d'une montée en température sous un mélange gazeux pauvre en présence de suies au contact du DPNR. Les résultats obtenus mettent en évidence que la présence de suies entraîne un effet inhibiteur sur le stockage des NO_x ainsi que sur l'oxydation de CO et HC à partir de 200°C, alors que les suies commencent à s'oxyder à partir de 300°C.

Millet et *al* attribuent ces effets au fait que :

- NO_2 formé sur les sites de platine est en partie consommé par les suies et ainsi moins disponible pour l'adsorption. Les auteurs ont montré que l'ignition des suies en présence de DPNR et de NO_2 commence dès 200°C. La différence entre les émissions de NO_2 sur la Figure 21 (b) avec et sans suies est nette à partir de cette température.
- L'oxydation des suies en CO_2 entraîne la formation de carbonate de baryum rentrant en concurrence avec la formation de nitrates.

III.3.2.2 En mode cyclé

Millet et *al* ont également étudié le comportement du DPNR chargé en suies en alternant l'introduction des mélanges gazeux pauvres et riches (cyclé).

Malgré la présence de suies inhibant les fonctions de stockage de NO_x du matériau, le DPNR semble plus efficace lors de l'étude en mode cyclé qu'en régime pauvre. Après quelques cycles, la capacité de stockage du DPNR n'est pas affectée par la présence de suies comme le montre la Figure 22. En phase riche, la présence de suies semble favoriser la réduction des NO_x . Ainsi, lors du début de la phase pauvre qui suit, le matériau semble nettement mieux régénéré. Cependant, comme il a été observé dans la Figure 21, l'oxydation de CO et HC est limitée en présence de suies, phénomène qui se retrouve en mode cyclé, en phase pauvre comme en phase riche.

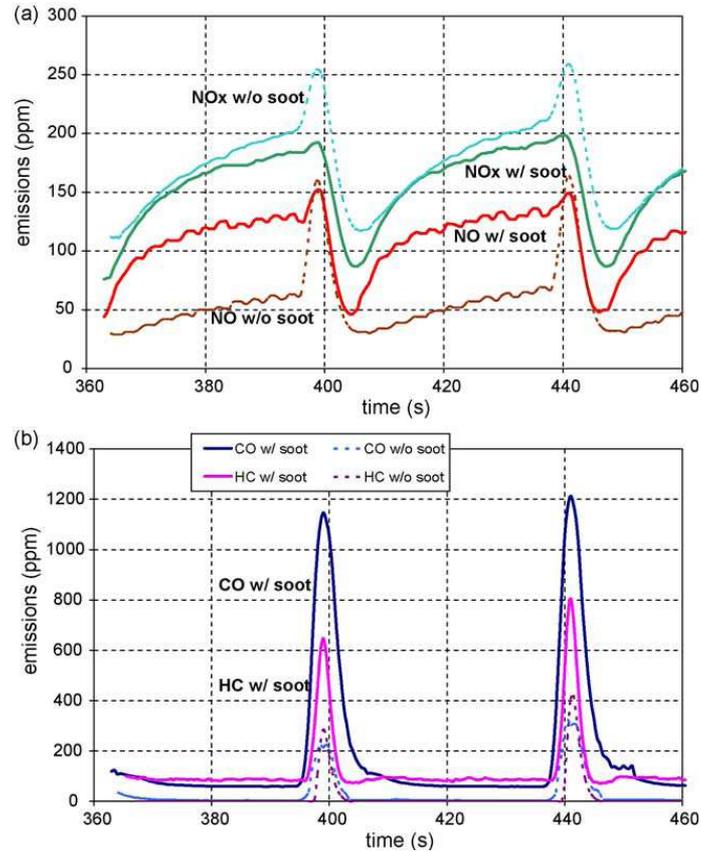


Figure 22: Emissions mesurées durant des cycles alternant phases pauvres (40s, cf. Figure 12) et phases riches (2s, cf. Figure 13) sur le DPNR chargé en suies [58]

III.4 Vieillessement d'un catalyseur 4-voies

Certaines études présentées jusqu'ici mentionnent des phénomènes de désactivation des catalyseurs 4 voies lors de leur fonctionnement en présence de suies.

Krishna et Makkee [2] ont étudié le comportement de catalyseurs vieillis, à base de platine (2,5%) et/ou baryum (12%) et/ou potassium (3,3%), déposés sur alumine en présence de suies. Le vieillissement des catalyseurs s'effectue par 5 cycles successifs d'oxydation d'une suie modèle (Printex-U) dans un mélange catalyseur – suies (ratio massique 4:1) en rampe de température (de la température ambiante jusqu'à 600°C) sous 600 ppm NO / 10% O₂.

La Figure 23 présente les émissions de CO et de CO₂ obtenues lors d'une montée en température des mélanges catalyseurs frais / suies et catalyseurs vieilli / suies sous O₂, après un prétraitement à 200°C sous NO 1000 ppm / O₂ 10% pendant une heure.

Les auteurs expliquent la perte d'activité du matériau observée, vis-à-vis de la combustion du carbone par deux hypothèses :

- La plus faible stabilité des NO_x stockés entraîne une diminution de la température à laquelle les nitrates se décomposent. Cette température ne semble pas suffisante à assurer une bonne oxydation des suies par le NO₂ ;
- La combustion des suies entraîne une diminution de la mobilité des espèces actives, particulièrement pour le catalyseur Pt-K/Al₂O₃.

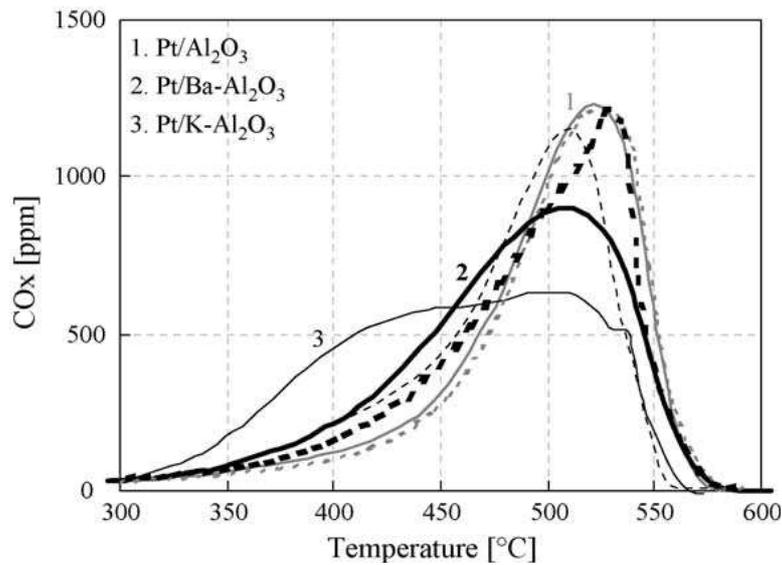
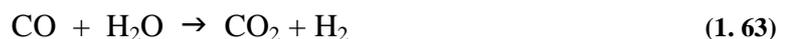


Figure 23: Oxydation des suies sur un mélange loose contact catalyseur-suies saturé en NO_x, avec un catalyseur frais (—) et vieilli (- - -) en présence de O₂ 10% [2]

Il est intéressant de noter qu'en présence d'eau, Krishna et Makkee n'observent pas la perte d'activité du catalyseur vis-à-vis de la combustion du carbone. Pieta et *al* [4] proposent que l'activation du noir de carbone par l'eau est possible par la réaction de gaz à l'eau, qui pourrait entraîner une accélération évidente du taux de combustion des suies, et influencer sur la perte d'activité observée par Krishna et Makkee en présence d'eau :



Pieta et *al* ont également étudié les catalyseurs Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ et Pt-K/ γ -Al₂O₃, en alternant des cycles pauvre et riche, afin d'approfondir la compréhension des mécanismes

ayant lieu dans un catalyseur 4 voies. La Figure 24 présente l'évolution des quantités de NO_x adsorbées au cours des cycles ainsi que les émissions de CO₂ enregistrées.

Il apparaît clairement qu'au cours des premiers cycles, le comportement de chacun des catalyseurs étudiés évolue. Concernant l'oxydation des suies, les émissions de CO₂ diminuent nettement jusqu'au troisième cycle. A partir du quatrième, le catalyseur Pt-K/γ-Al₂O₃ présente une stabilisation des quantités de CO₂ émises alors que pour le catalyseur contenant Ba, ces émissions continuent à diminuer lentement.

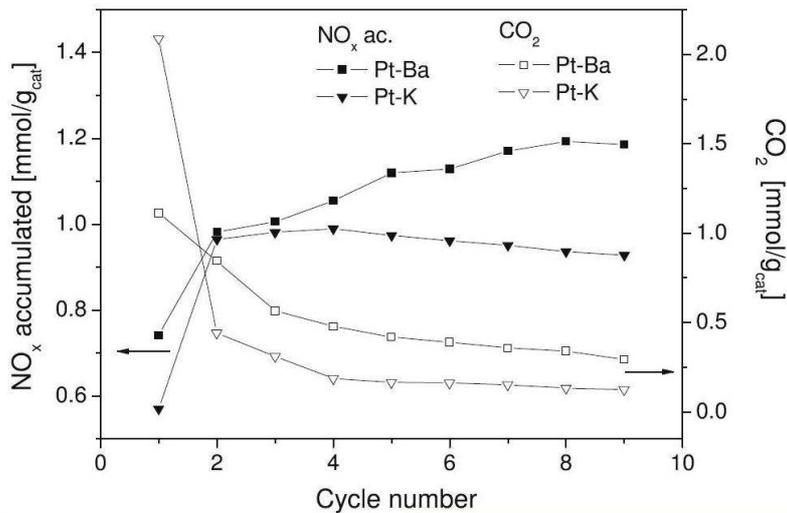


Figure 24: Evolution de la capacité de stockage des NO_x du Pt-Ba/Al₂O₃ et du Pt-K/Al₂O₃ et de la combustion des suies au cours de cycles d'adsorption-réduction en présence de suies à 350°C (mélange pauvre : 1000 ppm NO / O₂ 3% ; mélange riche : H₂ 2000 ppm) [4]

En revanche, les capacités de stockage des NO_x des deux catalyseurs comparés évoluent différemment. En effet, les quantités de NO_x adsorbées par cycle ne cessent d'augmenter au cours des cycles en présence du catalyseur Pt-Ba/γ-Al₂O₃, alors qu'en présence du catalyseur Pt-K/γ-Al₂O₃, ces quantités diminuent à partir du quatrième cycle. Les auteurs montrent qu'à partir de 15 cycles, le catalyseur Pt-Ba/γ-Al₂O₃ recouvre ses capacités de stockage, obtenues lors d'essais en mélange pauvre sans suies, contrairement au Pt-K qui voit ses capacités inhibées.

Pieta et *al* attribuent les différences de comportement des matériaux vis-à-vis de réduction simultanée des émissions de NO_x et de suies à la concurrence de trois phénomènes :

- La coopération entre le platine et le composé de stockage des NO_x, caractérisé par le rapport Pt⁰/Pt_{ox}. Le baryum semble nettement augmenter et stabiliser ce rapport ;
- H₂O formé s'adsorbe sur des espèces catalytiques de surface ;
- CO₂ formé déplace l'équilibre entre les espèces adsorbées et gazeuses de NO et NO₂.

Des clichés en microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisés par cette équipe et sont présentés dans la Figure 25. Ces clichés mettent en évidence une modification de la morphologie des catalyseurs. D'une part, les particules de platine subissent un frittage, en passant d'un diamètre moyen de 8 nm avant réaction à 15 nm après la réaction en présence de suies. D'autre part, le potassium présent semble former une structure « fondue » suite à la combustion des suies, se déposant ainsi par-dessus les sites de platine. Pieta et *al* soulignent que la taille et la dispersion du platine sont des facteurs très importants dans les réactions de stockage des NO_x par la route nitrite. En effet, de petites particules de platine s'oxydent plus facilement et favorisent l'oxydation du NO en NO₂, et une grande dispersion augmente la proximité et la coopération entre les sites de platine et les sites de baryum.

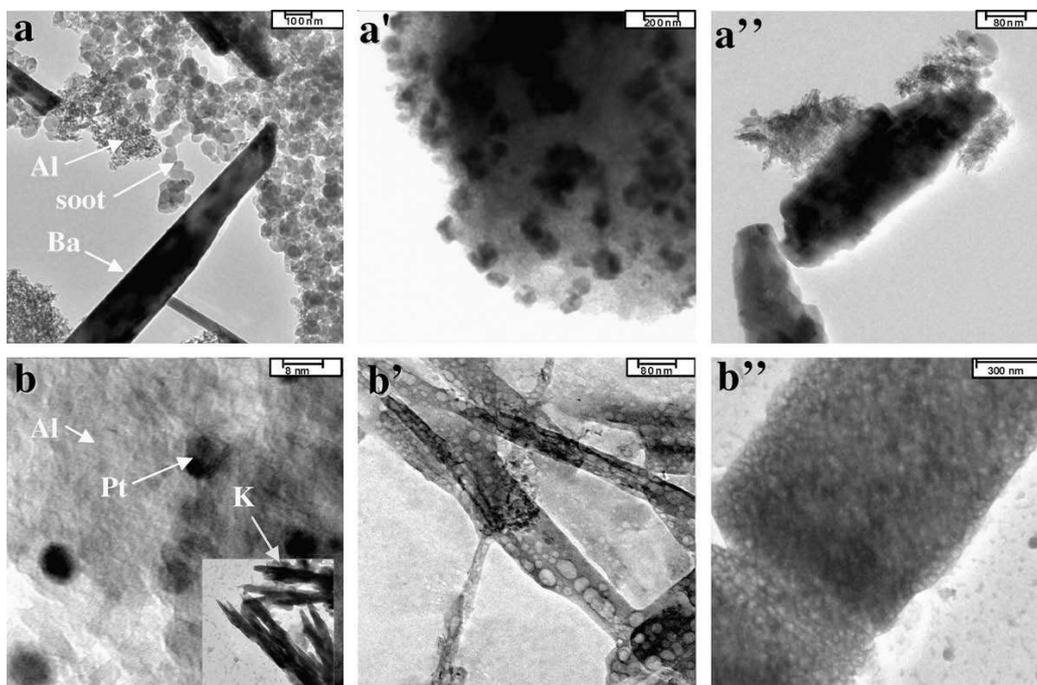


Figure 25: Clichés MET de mélanges Pt-Ba/Al₂O₃ - Suies (a,a',a'') et Pt-K/Al₂O₃ - Suies (b,b',b'') avant (a,b) et après oxydation des suies par 3% O₂ (a',b') et par 1000 ppm NO / 3% O₂ (a'',b'') dans He [4]

Des essais successifs de combustion des suies sur Pt/ γ -Al₂O₃ ont été réalisés par Corro et al [71] et sont présentés sur la Figure 26. Les résultats obtenus montrent aisément une désactivation du catalyseur suite à la combustion de suies. Les auteurs proposent que, pendant le premier cycle d'oxydation, un certain nombre d'hydrocarbures déshydrogénés ainsi que des espèces partiellement oxydées sont générés sur les sites actifs de platine. Ces espèces pourraient, à des températures élevées, polymériser principalement sur l'alumine. Après plusieurs cycles, la polymérisation entraîne la couverture totale du catalyseur et ainsi sa désactivation. Les auteurs n'excluent pas un frittage en parallèle des particules de platine.

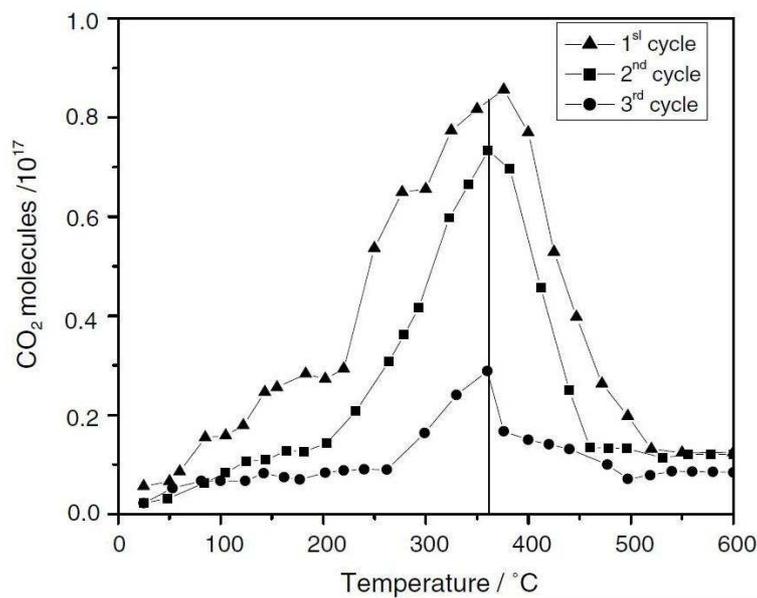


Figure 26: Emissions de CO₂ en fonction de la température pour le Pt/Al₂O₃ chargé en suies pour 3 essais successifs sur le même échantillon en présence de O₂ 20 % [71]

En conditions réelles de fonctionnement, Asanuma et al [57] observent une diminution croissante de la capacité de stockage des NO_x du DPNR, présenté dans la Figure 27. Néanmoins, les auteurs attribuent cette désactivation à la présence de soufre dans l'huile moteur, empoisonnant le catalyseur. Il est intéressant de noter que dans cette étude, Asanuma et al n'observent pas de perte d'activité du DPNR vis-à-vis de l'oxydation des suies avec le vieillissement du catalyseur.

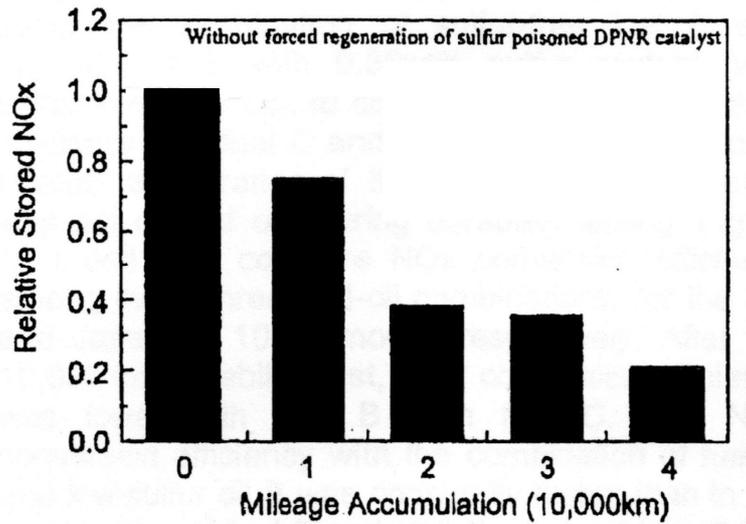


Figure 27: Evolution de la capacité de stockage des NO_x sur le DPNR en fonction des kilomètres parcourus [57]

IV CONCLUSION

Les recherches menées dans le but d'étudier les mécanismes intervenant dans le fonctionnement des catalyseurs appelés 4 voies sont récentes. L'influence de la fonction « piège à NO_x » sur le fonctionnement d'un filtre à particules est plus largement étudiée mais plusieurs écoles s'opposent encore quant aux mécanismes intervenants entre les deux types de fonctions.

En revanche, l'influence de la fonction « filtre à particules » sur le fonctionnement d'un piège à NO_x n'est que peu étudiée. Il apparaît néanmoins, dans l'ensemble de ces recherches, que la présence de suies inhibe les capacités de stockage des NO_x de catalyseurs du type NSR. De même, la présence de suies entraîne une diminution de la stabilité des espèces nitrates adsorbées à la surface de ces catalyseurs. Les raisons conduisant à de tels phénomènes ne sont à l'heure actuelle pas connus avec exactitude, néanmoins, certaines pistes sont avancées, telles que la formation de carbonates concurrentielle à celle des nitrates ou encore la réduction des nitrates par des sites de carbone réducteur. Certains auteurs observent, de plus, un effet de vieillissement prématuré des catalyseurs suite à leur contact avec des suies.

CHAPITRE II

*« Procédures et techniques
expérimentales »*

PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	51
I LES MATERIAUX	51
I.1 CATALYSEURS MODELES	51
I.2 DPNR	52
I.3 NOIR DE CARBONE	53
II CARACTERISATION	53
II.1 FLUORESCENCE X	53
II.2 SURFACE SPECIFIQUE ET TAILLE DES PORES	54
II.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	55
III DISPOSITIF EXPERIMENTAL	55
III.1 LE REACTEUR	57
III.2 SYSTEME D'INJECTION DES GAZ	57
III.3 SYSTEME D'INJECTION ET D'ELIMINATION DE L'EAU	57
III.4 DISPOSITIF D'ANALYSE	58
III.5 CONSOLE PROGRAMMABLE POUR L'UTILISATION DES ELECTROVANNES	58
IV CONDITIONS OPERATOIRES	59
IV.1 CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS	59
IV.2 VITESSE VOLUMIQUE HORAIRE (VVH)	59
IV.3 COMPOSITION DES MELANGES ETUDIES	60
IV.4 L'ADSORPTION DES NO _x SUIVIE DE LA THERMODESORPTION PROGRAMMEE (TPD) EN MODE NORMAL	62
IV.5 ETUDE DE LA COMBUSTION DU NOIR DE CARBONE (NC)	63
V EXPLOITATION DES RESULTATS EN MODE « NORMAL » :	63
V.1 DETERMINATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DES NO _x	63
V.1.1 Détermination de t _i	65
V.1.1.1 Détermination de l'instant où le mélange gazeux est en contact avec le matériau catalytique (t ₀)	65

V.1.1.2	Temps de transfert et temps de réponse des analyseurs	66
V.1.2	Correction des concentrations en NO _x mesurées	67
V.1.3	Utilisation de l'eau	68
V.2	QUANTIFICATION DES NO _x DESORBES	69
V.3	QUANTIFICATION DU NOIR DE CARBONE CONSOMME	70
V.4	VITESSE SPECIFIQUE D'OXYDATION DU CARBONE	70
VI	EXPLOITATION DES RESULTATS EN MODE « CYCLE »	71
VI.1	DETERMINATION DES INSTANTS DE DEBUT ET DE FIN DE CYCLE	72
VI.1.1	Cas du premier cycle	72
VI.1.2	Cas des cycles suivants	73
VI.2	CARACTERISATION DES CYCLES	74
VI.2.1	Calcul des quantités de NO _x adsorbés sur chaque cycle	74
VI.2.2	Maxima en phase riche	74
VI.2.3	Efficacité de la réduction	75
VI.3	MOYENNE SUR LES CYCLES STABLES	75

PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I LES MATERIAUX

Deux types distincts de catalyseurs ont été mis en œuvre dans ce travail de thèse, une série de catalyseurs modèles ainsi qu'un catalyseur 4 voies commercial. Leur comportement est étudié en absence ainsi qu'en présence d'une suie modèle.

1.1 Catalyseurs modèles

Les catalyseurs modèles étudiés sont composés de platine et/ou baryum déposés sur γ - Al_2O_3 . L'alumine utilisée est initialement sous forme de pellets, broyés et tamisés entre 224 μm et 355 μm . Les précurseurs utilisés pour l'imprégnation du support sont l'acétylacétonate de platine (Pt_{acac}) et le nitrate de baryum ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). Le protocole suivi pour la préparation des catalyseurs, par imprégnation humide avec excès de solution, est le suivant :

- Dilution des précurseurs sous agitation dans:
 - 30 mL d'eau pour le $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
 - 20 mL d'éthanol + 5 mL de dichlorométhane pour le Pt_{acac}
- Introduction de l'alumine sous agitation puis chauffage et évaporation du solvant
- Séchage à l'étuve durant une nuit à 110°C
- Calcination sous O_2 20% à 60 NL/h à 700°C pendant 2 heures
- Tamisage entre 224 μm et 355 μm

Les catalyseurs étudiés ainsi que les masses de précurseur mises en œuvre sont détaillés dans le Tableau 5. Dans le cas du catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'imprégnation du baryum a été réalisée en premier lieu avant celle du platine.

	notation	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt _{acac}	Ba(NO ₃) ₂
2%Pt / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/Al ₂ O ₃	5,00 g	0,206 g	-
20%BaO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ba/Al ₂ O ₃	5,00 g	-	2,15 g
2%Pt / 20%BaO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt/Ba/Al ₂ O ₃	4,50 g	0,233 g	1,99 g

Tableau 5 : Masses de précurseurs et de supports introduites pour l'imprégnation des catalyseurs modèles

1.2 DPNR

Le système catalytique commercial 4 voies étudié est un système de post-traitement automobile diesel, breveté et commercialisé par Toyota Motor Corporation. Le modèle utilisé dans notre étude est celui qui équipe les modèles Avensis D-4D Clean-Power vendus sur le marché en 2008. Dans l'équipement catalytique global de ce modèle, deux entités distinctes sont présentes, leurs dimensions étant détaillées dans le Tableau 6 :

- Un premier monolithe (premier par lequel passe les échappements du moteur), est un système catalytique du type « piège à NO_x », constitué d'un support cordiérite à canaux ouvert et en structure nid d'abeille ;
- Un second monolithe, placé en aval du premier, constitue le système appelé DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction) et se présente sous la forme d'un monolithe en cordiérite avec des canaux carrés alternativement fermés en entrée et en sortie.

	Diamètre	Hauteur	Volume	Masse volumique
Monolithe « Piège à NO _x »	128 mm	110 mm	1,42 L	1200 g/L
Monolithe « DPNR »	160 mm	100 mm	2,01 L	1200 g/L

Tableau 6: Description technique des deux monolithes constituant le système catalytique équipant les modèles Avensis D-4D Clean Power

Le travail de thèse effectué sur un catalyseur commercial, porte uniquement sur l'étude du monolithe DPNR. L'activité de celui-ci vis-à-vis du traitement des NO_x et de l'oxydation des particules est étudiée en présence du matériau sous forme de poudre. Pour cela, le DPNR est broyé puis tamisé entre 250 et 380 μm . La masse volumique apparente de la fraction de DPNR retenue est de 780 g/L.

1.3 Noir de carbone

Pour l'étude de la combustion des suies dans le système catalytique, un matériau modèle, de structure très voisine, est utilisé : un noir de carbone (NC) commercial (Vulcan 6 de Cabot). Son analyse élémentaire est détaillée dans le Tableau 7.

Eléments	Quantité (% masique)
C	95,2
H	0,7
N	< 0,3
S	1,0
O	2,1
Autres	< 0,7
Cendres	0

Tableau 7: Analyse élémentaire du NC Vulcan 6

II CARACTERISATION

II.1 *Fluorescence X*

La spectrométrie de fluorescence X est une technique qui permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments présents dans un échantillon. Cette méthode est basée sur les propriétés des éléments à émettre un rayonnement X fluorescent, propre à chacun, à la suite de leur excitation par faisceau de rayons X. La caractérisation du DPNR a été réalisée grâce à cette méthode et nous a permis d'obtenir une semi-quantification des éléments présents dans ce catalyseur. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tableau 8. Les compositions déterminées nous permettent d'estimer la quantité de sites de baryum théorique maximale, limitant le stockage des NO_x sur DPNR, qui est de 186 μmol_{Ba}/g_{DPNR}.

Eléments quantifiés présents sous forme
d'oxydes dans le **monolithe**

Al ₂ O ₃	35,1%
SiO ₂	29,4%
MgO	9,5%
ZrO ₂	16,4%
PtO ₂	1,7%
TiO ₂	1,9%
CeO ₂	1,5%
BaO	2,9%
K ₂ O	0,7%
HfO ₂	0,2%
La ₂ O ₃	0,3%
CaO	0,2%
Fe ₂ O ₃	0,1%

Tableau 8: Compositions massiques (%) du DPNR déterminée par fluorescence X

II.2 Surface spécifique et taille des pores

La surface spécifique des matériaux est déterminée grâce à la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette méthode est basée sur l'adsorption multicouche de molécules gazeuses sur une surface solide, grâce à des forces intermoléculaires de type Van der Waals. Cette surface correspond à l'étendue de la surface interne et externe accessible au gaz. La taille et le volume moyens des pores sont déterminés par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda), appliquée à l'isotherme d'adsorption / désorption d'azote. Ces isothermes sont obtenues sur un appareil Micromeritics TriStar3000. Les échantillons de 150 mg sont préalablement dégazés à 250 °C sous vide pendant 12 heures, puis l'analyse est effectuée à la température de l'azote liquide (77 K). La détermination de ces données a été réalisée sur les deux types de matériaux étudiés, les catalyseurs modèles et le DPNR : les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9. Nous pouvons constater que la surface spécifique du DPNR est très faible, néanmoins, ces analyses ont été faites sur des échantillons constitués du support et du washcoat.

Matériau	Surface spécifique	Volume moyen des pores	Diamètre moyen des pores
DPNR	5,7 m ² /g	0,029 cm ³ /g	199,8 Å
Al ₂ O ₃	188,2 m ² /g	0,598 cm ³ /g	123,9 Å
Pt/Al ₂ O ₃	189,5 m ² /g	0,575 cm ³ /g	118,0 Å
Ba/Al ₂ O ₃	147,6 m ² /g	0,427 cm ³ /g	113,1 Å
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	142,6 m ² /g	0,415 cm ³ /g	114,1 Å

Tableau 9: Surfaces spécifiques et diamètres moyens des pores des matériaux utilisés par BET et BJH

II.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons. Cette méthode consiste à placer un échantillon suffisamment mince (10 à 100 nm) sous un faisceau électronique produit par un canon à électrons. Des lentilles magnétiques ainsi qu'un détecteur d'électrons permettent de former des images issues des interactions entre l'échantillon et le faisceau d'électrons.

L'appareil utilisé afin d'obtenir les clichés MET est un microscope à haute résolution de type EM-002B de TOPCON, fonctionnant à 200 kV. Cette technique a été utilisée pour caractériser les catalyseurs modèles et DPNR avant et après mise en contact avec le noir de carbone, dans les chapitre III et IV de ce manuscrit.

III DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le banc expérimental utilisé pour réaliser les différents essais est représenté par la Figure 28. Il est composé d'un dispositif d'injection de mélanges de gaz dans un réacteur chauffé contenant le matériau catalytique étudié. En sortie de ce réacteur, une série d'analyseurs permet de quantifier les émissions.

Le dispositif d'injection des gaz permet d'injecter à intervalles réguliers deux mélanges de gaz différents (riche ou pauvre) grâce à des électrovannes. Ces électrovannes (❶, ❷ et ❸ sur la Figure 28) sont reliées à une console programmable et permettent d'alterner le

passage des mélanges de gaz correspondant à la phase pauvre et à la phase riche. Ce mode d'injection sera appelé le mode « cyclé ». Les électrovannes ne sont, par défaut, pas actives et peuvent être contrôlées manuellement via la console. Le dispositif expérimental permet donc également l'injection en continu d'un seul mélange. Ce mode sera appelé « normal ».

Les parties grisées sur la Figure 28 correspondent à la présence de rubans chauffants pour éviter la condensation de l'eau en amont du coffret à perméation, et éviter ainsi la solubilisation des oxydes d'azote. La température au sein du lit de matériau catalytique (TC1) est mesurée en continu grâce à un thermocouple de type K. La température à laquelle les essais sont réalisés (par défaut 300°C) est fixée en consigne de four. Cependant, en fonction des mélanges gazeux introduits, une exothermicité due aux réactions peut engendrer une élévation de température. Ainsi, une différence entre la température de consigne et la température dans le lit de matériau peut être observée.

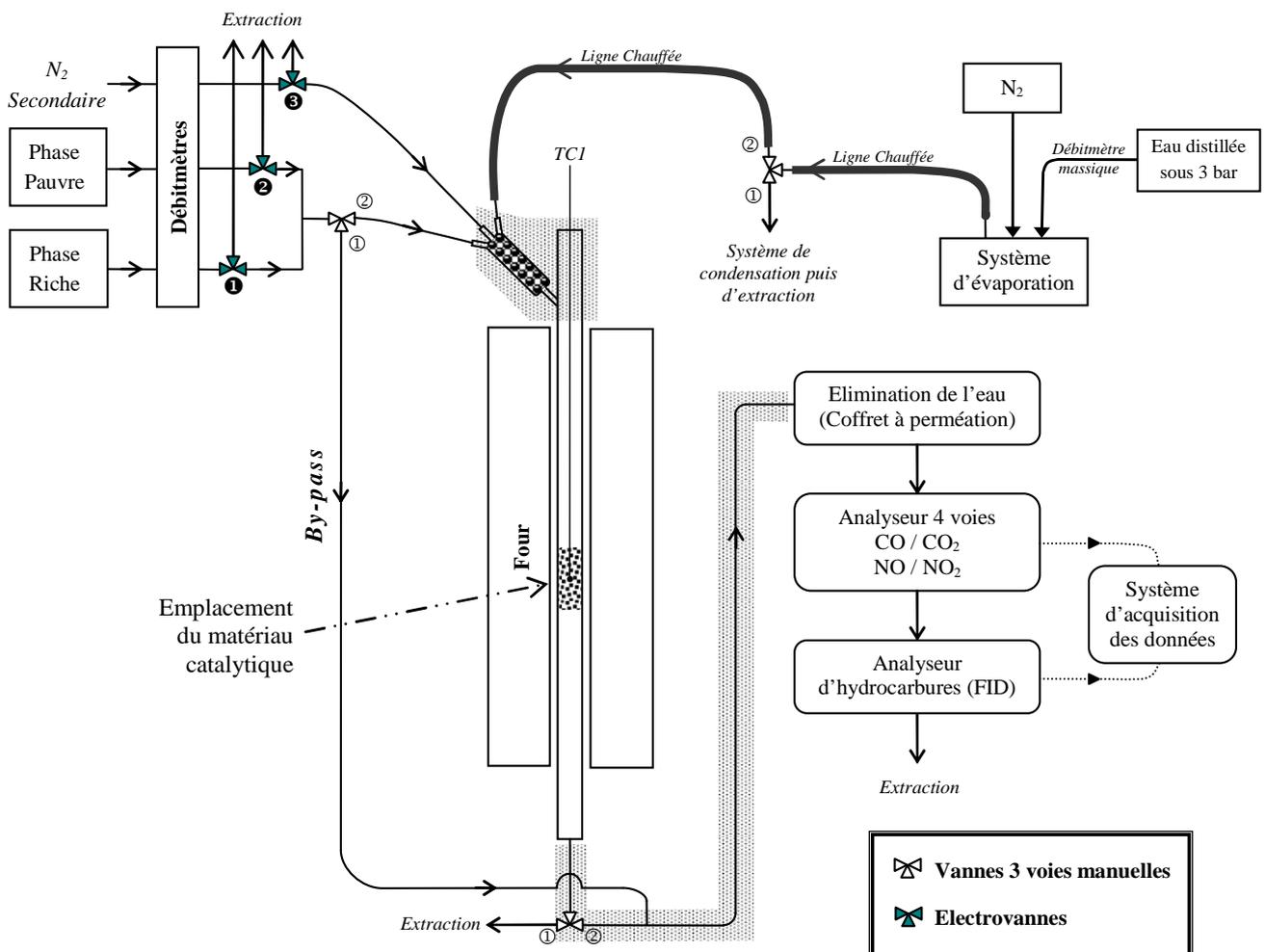


Figure 28: Schéma du dispositif expérimental utilisé

III.1 Le réacteur

Le réacteur utilisé dans le dispositif expérimental est un réacteur tubulaire en quartz de diamètre intérieur 16,5 mm et d'épaisseur de paroi 2 mm. Il est pourvu d'un fritté de porosité 1 permettant l'introduction du matériau catalytique sous forme de poudre dans la zone isotherme du four.

III.2 Système d'injection des gaz

L'introduction des gaz se fait par l'intermédiaire de bouteilles de composition fixe et connue, dont le débit d'arrivée est contrôlé par des débitmètres massiques BROOKS de type TR et E. Ces débitmètres sont commandés et étalonnés via des consoles de contrôle de même marque, de modèles 0154 et 5878. Le gaz de fond de travail est l'azote.

Un système de dérivation des conduites de gaz (by-pass) nous permet de préparer les mélanges gazeux sans passer par le réacteur. Cette voie est également utilisée pour l'étalonnage des analyseurs. Lors du passage des gaz par le by-pass, un flux d'azote (appelé N₂ secondaire) circule dans le réacteur. Ainsi, sur la Figure 28, lorsque les 3 vannes 3 voies manuelles sont en position ① et l'électrovanne ③ active, le mélange gazeux voulu (phase riche pour l'électrovanne ① active ou phase pauvre pour l'électrovanne ② active) passe par le by-pass et arrive au système d'analyse sans passer par le réacteur. L'azote secondaire assure alors le flux dans le réacteur via l'électrovanne ③. Après stabilisation du mélange gazeux, les 3 vannes manuelles sont basculées en position ② et l'électrovanne ③ désactivée. Le mélange gazeux voulu est alors introduit dans le réacteur. La vanne manuelle d'arrivée de la vapeur d'eau est positionnée en ① ou en ② selon les besoins de la manipulation.

III.3 Système d'injection et d'élimination de l'eau

L'adjonction d'eau aux composés présents dans le mélange de gaz initialement introduit, est réalisée grâce à un vaporisateur. Ce dispositif chauffant, dont la température est régulée, est composé d'une arrivée d'eau et d'une arrivée d'azote. Le débit d'azote y étant introduit est assuré par un débitmètre massique et l'eau est introduite dans le vaporisateur par

un débitmètre massique à liquide BROOKS FLOmega. Le transfert du gaz humide sortant du vaporisateur est assuré par une ligne chauffée jusqu'au mélangeur pour éviter la condensation.

Lors de l'utilisation d'eau dans le mélange réactionnel, le mélange eau/azote sortant du vaporisateur est introduit dans le réacteur (vanne manuelle entre les lignes chauffées en position ②) au moins 30 minutes avant l'introduction du mélange étudié. En effet, lors des premiers essais, il a été observé qu'une période d'environ 20 minutes est nécessaire à l'obtention d'un régime permanent de vaporisation de l'eau dans le circuit.

Pour éliminer l'eau pouvant détériorer la baie analytique, un coffret à perméation est utilisé en amont de celle-ci. En effet, pour préserver ces analyseurs, le mélange gazeux doit être sec et sans particules (un filtre ultime est placé en amont de l'analyseur 4 voies). L'utilisation d'un coffret à perméation permet d'éviter la solubilisation des oxydes d'azote lors de l'extraction de l'eau puisque ce système a la particularité d'éliminer sélectivement l'eau, grâce à un tuyau membrane chauffé dans lequel de l'air sec circule à contre courant.

III.4 Dispositif d'analyse

La concentration des divers composés gazeux en sortie du réacteur est quantifiée par l'intermédiaire d'analyseurs spécifiques. Un premier analyseur 4 voies ROSEMOUNT mesure en continu les concentrations de CO, CO₂, NO et NO₂. La mesure de ces concentrations repose sur le principe de l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Le second est un détecteur à ionisation de flamme (FID) COSMA GRAPHITE 655. Il permet de quantifier la teneur en hydrocarbures, exprimée en parties par million (ppm) d'équivalent carbone.

L'acquisition des données est réalisée toute les demi-secondes et enregistrée sur ordinateur via le logiciel Labview Signal Express.

III.5 Console programmable pour l'utilisation des électrovannes

Pour travailler en mode cyclé, l'utilisation d'électrovannes est nécessaire. En effet, via une console programmable basée sur un automate télémechanique TSX07, les phases pauvres et riches peuvent être alternées selon une période déterminée. La commande des électrovannes est par défaut accessible manuellement. Lors de l'activation de la commande

« cyclé », les phases pauvres et riches sont alternées selon les durées programmées. Les commandes manuelles ne sont alors plus accessibles jusqu'à la désactivation de la commande « cyclé ».

IV CONDITIONS OPERATOIRES

IV.1 Conditionnement des échantillons

Les échantillons de DPNR, étudiés sous forme de poudre, sont traités thermiquement au four à moufle sous air, dans le but de stabiliser la phase active des matériaux. Pour ne pas endommager thermiquement les échantillons, une rampe de température de 10°C/min est appliquée lors du chauffage de la température ambiante jusqu'à 700°C. Les échantillons sont laissés à cette température 2 heures, puis refroidis à température ambiante, en évitant les chocs thermiques.

Les catalyseurs modèles sont eux aussi stabilisés par traitement thermique. En effet, le protocole de préparation des échantillons (I.1) inclut une calcination à haute température (700°C) sous air. Cette manipulation permet de « pré-vieillir » nos échantillons, de manière à pouvoir s'affranchir des phénomènes de vieillissement thermique liés à la combustion du noir de carbone dans la suite de ce travail.

Afin de réaliser des essais reproductibles en présence d'une surface catalytique réduite, chaque essai est précédé d'une réduction à 300°C sous 2% d'hydrogène à 60 NL/h dans le réacteur durant 20 minutes.

IV.2 Vitesse volumique horaire (VVH)

La vitesse volumique horaire s'exprime en h⁻¹ et a pour expression :

$$VVH = \frac{D_v}{V} = \frac{\mu \times D_v}{m} \quad (1)$$

Avec : D_v : débit volumique à 20°C (NL/h)

V : volume de matériau (L)

μ : masse volumique apparente du matériau (g/L)

m : masse de matériau (g)

Quel que soit le type de matériau catalytique mis en œuvre, le débit gazeux global dans le réacteur est fixé à 60 NL/h. En effet, il s'agit du débit volumique le plus approprié à la baie analytique utilisée. Pour une meilleure représentativité des conditions réelles de fonctionnement, une VVH de l'ordre de 30 000 h⁻¹ a été fixée pour le DPNR. Dans ces conditions, selon la formule (1), la masse de DPNR à introduire dans le réacteur est de 1,12 g. En revanche, pour les catalyseurs modèles, les masses engagées sont identiques, et calculées à partir du catalyseur Pt/Al₂O₃ de manière à avoir, pour celui-ci, une VVH de 30 000 h⁻¹. L'intérêt de conserver des masses identiques pour les catalyseurs modèles est d'obtenir une quantité de platine et/ou de baryum constante dans le réacteur quel que soit l'essai.

	Masse volumique apparente	Masse engagée	VVH
DPNR	560 g/L	1,12 g	30 000 h⁻¹
Al ₂ O ₃	600 g/L	1,24 g	29 000 h ⁻¹
Pt/Al ₂ O ₃	620 g/L	1,24 g	30 000 h⁻¹
Ba/Al ₂ O ₃	760 g/L	1,24 g	36 800 h ⁻¹
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	715 g/L	1,24 g	34 600 h ⁻¹

Tableau 10: Masses de catalyseur engagées

IV.3 Composition des mélanges étudiés

Les mélanges gazeux utilisés pour les essais sont des mélanges synthétiques modélisant les effluents en sortie de moteur diesel. Trois types de mélanges gazeux, détaillés ci-dessous, ont été utilisés durant la phase d'adsorption des NO_x sur le DPNR. En présence des catalyseurs modèles, seul le mode « normal » en mélange simple sans eau est mis en œuvre.

- Mode « normal » en mélange simple : correspond à l'injection de 300 ppm de NO ou NO₂, 10% de O₂ et éventuellement 8% de H₂O et 4% de CO₂ ;
- Mode « normal » en mélange complet : correspond à l'injection du mélange « pauvre » complet tel que présenté dans le Tableau 11 ;
- Mode « cyclé » en mélanges complets : correspond à l'injection alternée des mélanges synthétiques de gaz « pauvre » et « riche » (Tableau 11). Les durées de chacune des deux phases sont programmées et fixées au cours d'un même essai.

Lors de la mise en œuvre d'eau, un débit d'azote est nécessaire à l'entraînement de l'eau dans le vaporisateur. Ce débit est compris dans le débit d'azote complémentaire, nécessaire pour atteindre 60 NL/h dans le réacteur, comme exposé dans le Tableau 11. Lors du passage des gaz dans le coffret à perméation, l'eau est extraite du mélange gazeux et seuls des gaz secs arrivent aux analyseurs, diminuant ainsi le débit gazeux. Ces analyseurs sont donc étalonnés au débit d'analyse (pour 8% d'eau, 92% des gaz injectés arrivent aux analyseurs, soit un débit de 55,2 NI/h).

	<u>Phase pauvre</u> <i>60 NL/h</i>	<u>Phase riche</u> <i>60 NL/h</i>
NO	300 ppm	300 ppm
O ₂	10%	1,5%
CO	700 ppm	3,2%
CO ₂	4%	4%
H ₂	233 ppm	1,00%
HC	900 ppmC	4500 ppmC
H ₂ O	8%	8%
N ₂	Complément	Complément

Tableau 11: Compositions des mélanges gazeux utilisés

IV.4 L'adsorption des NO_x suivie de la thermodésorption programmée (TPD) en mode normal

L'étude du stockage des NO_x sur les matériaux étudiés se fait par défaut à 300°C en consigne de four, avec un débit de 60 NL/h. Ces valeurs peuvent néanmoins varier lors de l'étude de l'influence de différents paramètres. Lors des essais destinés à déterminer la capacité de stockage d'un matériau (mode normal), la durée de la phase d'adsorption peut varier d'un essai à un autre, puisqu'il est nécessaire d'atteindre la saturation en NO_x des catalyseurs. L'étude des signaux obtenus lors des essais permet de déterminer par intégration les quantités de NO_x adsorbées à la surface de ces matériaux.

La TPD mis en œuvre à l'issue des phases de stockage a pour but de désorber les NO_x ayant été stockés à la surface des matériaux au cours de l'étape d'adsorption. Deux types de TPD ont été réalisés :

- En absence de noir de carbone :

La TPD se réalise sous un flux d'azote, de 300°C à 600°C en consigne de four, à raison d'une augmentation de 10°C/min. En présence de DPNR, il n'est pas nécessaire d'atteindre 600°C, la température maximale fixée pour ce matériau est de 490°C.

- En présence de noir de carbone :

La TPD se réalise sous un flux d'azote, de 300°C à 600°C en consigne de four (10°C/min). La température dans le lit catalytique est abaissée à 490°C une fois que les émissions de CO et CO₂ sont nulles. Un flux gazeux contenant 10% d'O₂ est alors injecté dans le réacteur puis la température est montée à 507°C, à raison de 0,8°C/min, température maximale à laquelle le NC se consume progressivement, sans exothermie brusque. Un palier est respecté à cette température, de manière à oxyder la majorité du noir de carbone restant dans le milieu et d'éviter ainsi la combustion brutale de celui-ci. Le palier à 507°C prend fin lorsque les émissions de CO₂ commencent à diminuer notablement. La température de consigne peut alors être portée à 600°C à raison de 10°C/min.

La quantité de NO_x déstockée, quantifiée grâce à la TPD, est comparée à la quantité adsorbée, calculée à partir des résultats d'émissions des NO_x lors de phase d'adsorption. Un bon accord entre les deux valeurs permet de valider les essais d'adsorption et de s'assurer

qu'aucune réduction des NO_x en N_2 ou N_2O ne s'opère au cours des essais. A noter que le débit gazeux mis en œuvre lors de la TPD diffère selon la présence d'eau au cours de l'étape d'adsorption. En effet, il est de 60 NL/h par défaut et de 55,2 NL/h en présence d'eau (cf. V.1).

IV.5 Etude de la combustion du noir de carbone (NC)

L'étude de l'influence de la présence de noir de carbone sur le comportement des matériaux a été réalisée en présence de mélanges matériaux – NC dans le réacteur. Les matériaux, utilisés sous forme de poudre, est mélangé en contact faible avec NC (mélange manuel à la spatule (communément appelé loose contact). Pour éviter la présence de NC aggloméré, celui-ci est préalablement broyé au mortier avant d'être pesé et mélangé au catalyseur. Les masses de NC utilisés dans ce travail sont de 12, 87 et 200 mg. A noter que l'étude quantitative de la combustion du noir de carbone, qui génère CO_2 , ne peut être faite lors de l'injection de CO_2 dans le mélange gazeux étudié, dans le cas notamment des essais faisant intervenir les mélanges gazeux appelés « complets » (Tableau 11).

V EXPLOITATION DES RESULTATS EN MODE « NORMAL » :

V.1 Détermination de la capacité d'adsorption des NO_x

La capacité d'adsorption des NO_x est une donnée qui permet d'apprécier l'efficacité du stockage des NO_x sur un matériau. Cette capacité varie en fonction des mélanges étudiés ainsi que des conditions expérimentales. Elle sera exprimée dans ce travail en micromole de NO_x par gramme de matériau catalytique (certains graphiques sont toutefois présentés en millimole par gramme).

La Figure 29 présente pour exemple les émissions de NO , NO_2 et NO_x ainsi que l'évolution de TC1 lors d'un essai réalisé sur le DPNR en mode normal en présence d'un mélange gazeux simple (NO/O_2). On y distingue trois phases :

- le passage des gaz par le by-pass durant les 100 premières secondes
- l'adsorption des NO_x sur de matériau adsorbant, de 100 à 1900 secondes
- la TPD sous azote, de 1900 à 3500 secondes

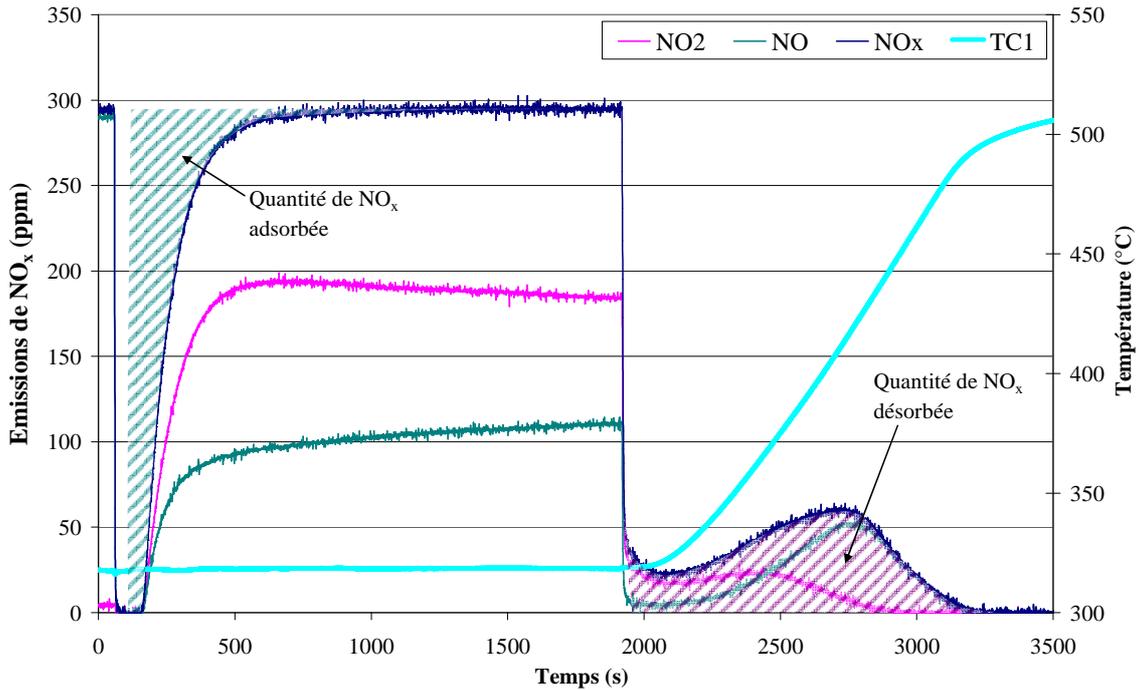


Figure 29: Exemple d'adsorption des NO_x suivie d'une TPD
 1,12g DPNR ; NO 300ppm / O₂ 10% ; 300°C

La quantité d'oxydes d'azote adsorbée par le matériau durant la période de stockage est calculée par différence entre la quantité introduite et la quantité émise durant la période d'adsorption (Figure 29). Cette période est définie à partir de t_i (début de l'absorption) jusqu'à t_f (instant à partir duquel tous les NO_x injectés sont détectés en sortie).

Le calcul de cette quantité se fait par l'intégration du signal mesuré selon la formule (2). L'intégrale \int_{t_i, t_f} correspond à l'aire en bleu sur la Figure 29 et est calculée numériquement par la méthode des trapèzes.

$$n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés}} = \frac{D}{3600 \times V_M} \times 10^{-6} \times \int_{t_i}^{t_f} (X_{\text{NO}_x \text{ intro}} - X_{\text{NO}_x \text{ mesurés}}) dt \quad (2)$$

Avec : $n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés}}$: quantité de NO_x adsorbée (mol)

$X_{\text{NO}_x \text{ intro}}$: fraction molaire de NO_x introduite (ppm)

$X_{\text{NO}_x \text{ mesurés}}$: fraction molaire de NO_x mesurée à l'émission (ppm)

D : débit volumique total aux analyseurs (Nl/h)

V_M : volume molaire (22,4 l/mol à 273 K)

La relation (2) appelle néanmoins quelques remarques :

- La valeur de t_i doit être connue ;
- La valeur de t_f correspond à l'instant où $X_{NO_x \text{ mesurés}}$ est maximal et constant ;
- La valeur de l'intégrale est affectée par le temps de réponse des analyseurs ;
- A saturation du matériau, les émissions de NO_x mesurées sont maximales et ne varient plus dans le temps. Néanmoins, la valeur de ces émissions est légèrement différente de celle enregistrée lorsque le mélange passe par le by-pass. Ce phénomène est dû à l'existence d'une légère différence entre les pertes de charges le long des chemins « circuits réacteurs » et « by-pass ».

V.1.1 Détermination de t_i

V.1.1.1 Détermination de l'instant où le mélange gazeux est en contact avec le matériau catalytique (t_0)

La Figure 30 présente les 600 premières secondes d'un essai d'adsorption en mode normal en mélange simple. Comme mentionné en III.2, le réacteur est purgé sous azote avant l'introduction du mélange gazeux étudié. L'instant précis auquel le mélange arrive dans le réacteur ne peut être connu directement. Cependant, une augmentation de la température dans le lit est observée quelques secondes après le moment où les gaz sont introduits (Figure 30). Celle-ci caractérise le début des réactions de stockage, c'est-à-dire la mise en contact des gaz avec le matériau catalytique au sein du réacteur. Cette exothermicité dépend de la nature du mélange gazeux et du matériau étudié.

L'instant où cette exothermicité est observée est noté t_0 . Pour connaître t_i (instant initial d'intégration dans la formule (2)), il faut prendre en compte, à partir de t_0 , le temps de transfert des gaz du réacteur aux analyseurs ainsi que le temps de réponse des analyseurs.

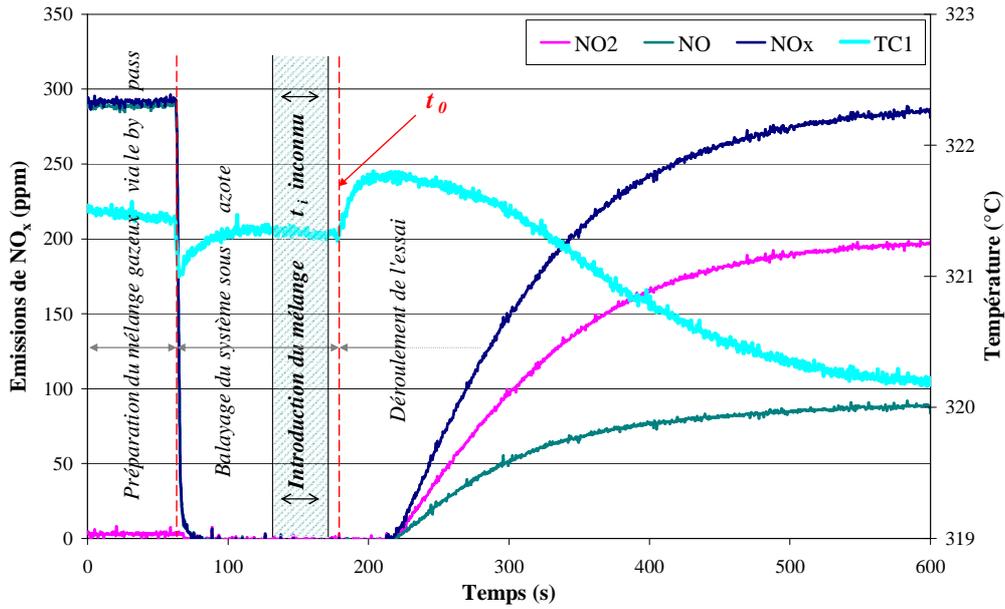


Figure 30: Exemple d'adsorption des NO_x, évaluation de la valeur de t_0
1,12g DPNR ; NO 300ppm / O₂ 10% ; 300°C

V.1.1.2 Temps de transfert et temps de réponse des analyseurs

Dans l'exemple présenté dans la Figure 31, les essais ont été réalisés en présence de 300 ppm de NO à 60 NL/h, avec et sans DPNR.

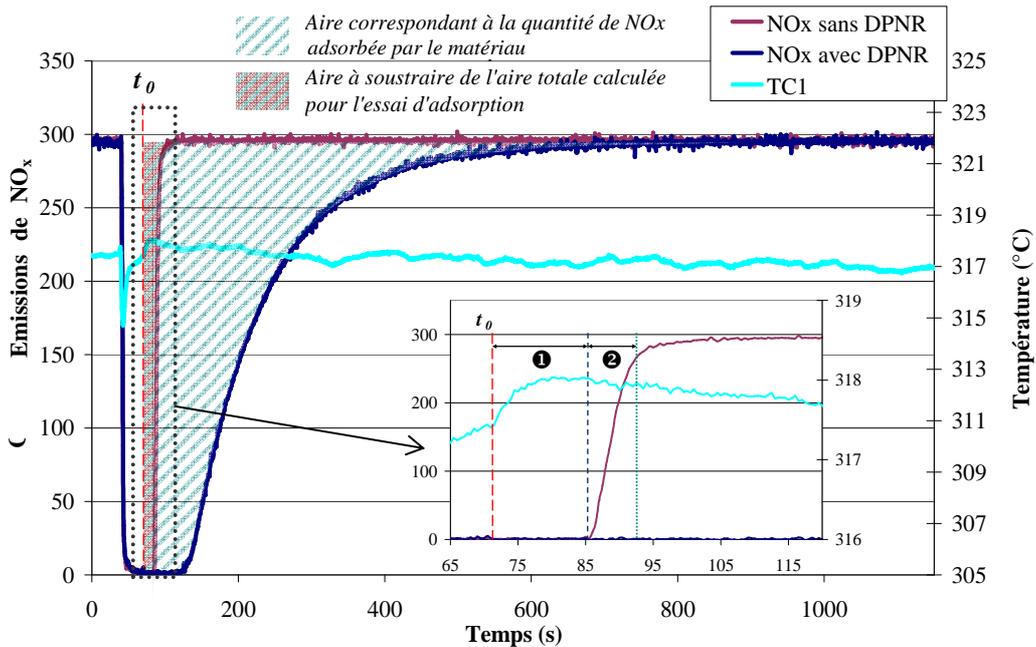


Figure 31: Mise en évidence du temps de transfert des gaz et du temps de réponse
0 ou 1,12g DPNR ; NO 300ppm / O₂ 10% ; 300°C

En absence de matériau adsorbant, un décalage dans le temps de l'ordre de 21 secondes (14 s de temps de transfert en ❶ ($\Delta t_{\text{Transfert}}$) et 6 s de temps de réponse à 90% en ❷ ($\Delta t_{\text{Réponse}}$)) apparaît entre l'instant t_0 et l'instant où le signal NO_x ne varie plus. L'aire hachurée rouge/bleu correspond à ce décalage. Cette aire n'est pas liée à l'adsorption des NO_x et doit donc être déduite des aires calculées pour la quantité de NO_x stockée. En effet, elle représente dans le cas du DPNR 7 à 10% de l'aire totale hachurée sur la Figure 31.

$$t_i = t_0 + \Delta t_{\text{Transfert}} + \Delta t_{\text{Réponse}} \quad (3)$$

V.1.2 Correction des concentrations en NO_x mesurées

A saturation du matériau, lors de la phase d'adsorption, la concentration en NO_x mesurée est légèrement différente de celle mesurée lors du passage du mélange dans le by-pass. Elle est inférieure à 15 ppm en mélange simple sans eau et varie de 15 à 30 ppm en présence d'eau.

Une correction est appliquée sur l'ensemble des valeurs de NO_x mesurées lorsque les gaz passent par le réacteur. L'intérêt de corriger les signaux de NO_x obtenus est de ramener les valeurs obtenues en fin d'adsorption, lorsqu'elles sont maximales et ne varient plus dans le temps, à celles enregistrées lors du passage des gaz dans le by-pass. Pour cela on réalise une homothétie de la courbe. Cette correction se base sur les valeurs mesurées via le by-pass, dans les mêmes conditions.

$$\left(X_{\text{NO}_x \text{ Corrigé}} \right)_t = \frac{X_{\text{NO}_x \text{ By-pass}}}{X_{\text{NO}_x \text{ Saturation}}} \times \left(X_{\text{NO}_x \text{ Mesuré}} \right)_t \quad (4)$$

- Avec :
- $X_{\text{NO}_x \text{ Corrigé}}$: Fraction molaire de NO_x après correction
 - $X_{\text{NO}_x \text{ Mesuré}}$: Fraction molaire de NO_x mesurée par l'analyseur durant la phase d'adsorption
 - $X_{\text{NO}_x \text{ By pass}}$: Fraction molaire de NO_x dans le mélange, mesurée via le by-pass, avant introduction dans le réacteur
 - $X_{\text{NO}_x \text{ Saturation}}$: Fraction molaire de NO_x mesurée une fois la saturation atteinte lors de la phase d'adsorption dans le réacteur

V.1.3 Utilisation de l'eau

Lors de l'utilisation de l'eau dans le mélange gazeux initial, la mise en œuvre des essais varie de ceux réalisés sans eau. Etant donné le dispositif expérimental, la vapeur d'eau et l'azote qui l'entraîne arrivent indépendamment du mélange de gaz dans le réacteur. La vapeur d'eau et l'azote vecteur sont introduits dans le réacteur via une ligne chauffée et rejoignent le mélange gazeux complémentaire dans le mélangeur précédant le réacteur (Figure 28). Ainsi, lors de la préparation des mélanges gazeux par le by-pass, le débit gazeux est inférieur à celui qui passe dans le réacteur lors de la réaction.

Pour exploiter les résultats et pouvoir corriger la fraction de NO_x mesurée selon la formule (4), les fractions molaires utilisées doivent être à des débits identiques. Il faut donc mesurer $X_{\text{NO}_x \text{ By pass}}$ à 55,2 NL/h (débit du flux gazeux analysé par la baie analytique). Or, dans le by-pass circule un débit de 47,3 NL/h, les 12,7 NL/h restant étant apporté par la voie d'introduction de l'eau (7,9 NL/h de N_2 + 4,8 NL/h d'eau). Un complément d'azote de 7,9 NL/h est donc ajouté au mélange gazeux passant par le by-pass, pour atteindre 55,2 NL/h, débit qui passe par la baie d'analyse, et obtenir la mesure $X_{\text{NO}_x \text{ By pass}}$ à ce débit.

Le Tableau 12 récapitule les débits mis en jeu en lors de l'utilisation de l'eau, dans le réacteur et le by-pass, pour un essai d'adsorption en présence de NO 300ppm / O_2 10% / H_2O 8% à 60 NL/h.

Gaz introduits	Débit	Introduction dans le by-pass	Introduction dans le réacteur
NO (920 ppm)	19,6 NL/h	Mélanges gazeux pour la détermination de $X_{\text{NO}_x \text{ By pass}}$ 55,2 NL/h NO 326 ppm	Mélanges gazeux 47,3 NL/h NO 380 ppm
O_2	6,0 NL/h		
N_2 Complément	21,7 NL/h		
N_2 Vecteur Eau	7,9 NL/h		
Vapeur d'eau	4,8 NL/h		
Débit total		55,2 NL/h	60 NL/h

Tableau 12: Exemple de mélange gazeux en présence d'eau pour un débit total de 60 NL/h et NO 300ppm / O_2 10% dans le réacteur

V.2 Quantification des NO_x désorbés

La quantité de NO_x obtenue par thermodésorption peut être comparée à la quantité calculée lors de l'adsorption. En effet, la non égalité entre ces deux quantités peut être la conséquence de réactions secondaires, conduisant à la formation de N₂ et/ou de N₂O.

La Figure 32 présente un exemple de désorption des NO_x par TPD sous azote, pour un essai d'adsorption d'un mélange NO 300 ppm / O₂ 10% sur le DPNR. L'aire correspondant à la quantité de NO_x désorbée est celle hachurée sous la courbe, en prenant en compte le temps de transfert du dispositif expérimental et le temps de réponse des analyseurs, de la même manière que lors de la quantification des NO_x adsorbés (V.1.1.V.1.1.2).

La période considérée pour l'intégration débute au passage sous azote du réacteur (t_{N2}) et fini lorsque la teneur en NO_x émis est nulle (t_{final}), en fin de rampe de température. L'aire déterminée par cette intégration lorsqu'il n'y a pas de matériau catalytique placé dans le réacteur est déduite de l'aire calculée en présence de matériaux catalytique, afin de prendre en compte Δt_{Transfert} et Δt_{Réponse} (formule (5)).

$$n_{\text{NO}_x \text{ Désorbés}} = \frac{D}{3600 \times V_M} \times 10^{-6} \times \left(\int_{t_{N_2}}^{t_{\text{final}}} (X_{\text{NO}_x \text{ Corrigés}}) dt - \int_{t_{N_2}}^{t_{\text{final}}} (X_{\text{NO}_x \text{ Réacteur Vide}}) dt \right) \quad (5)$$

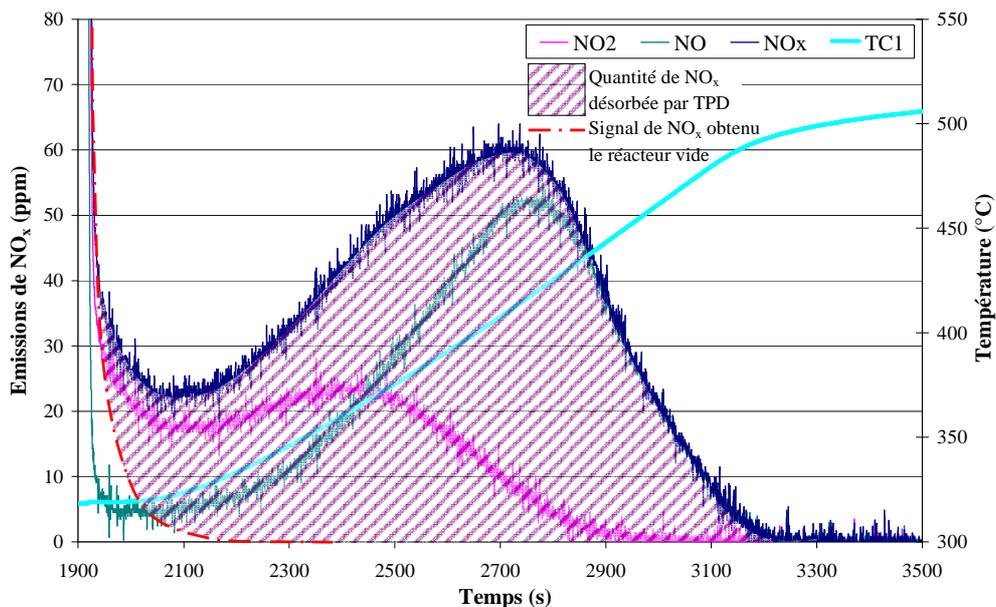


Figure 32: Exemple de désorption de NO_x par TPD
 1,12g DPNR ; NO 300ppm / O₂ 10% ; 300°C

V.3 Quantification du noir de carbone consommé

La quantité de NC consommée est déterminée en utilisant les fractions molaires de CO et CO₂ à l'émission. Le calcul correspond à l'intégration du signal d'émissions de CO et CO₂ tel que :

$$(NC_{\text{Conso}})_t = \frac{D \times M_C}{3600 \times V_M} \times 10^{-3} \times \int_{t_0}^t (X_{\text{COx}_{\text{émis}}} - X_{\text{COx}_{\text{LigneDeBase}}}) dt \quad (6)$$

Avec : NC_{conso} : masse de NC consommé (mg)

$X_{\text{COx}_{\text{émis}}}$: fraction molaire de CO+CO₂ en sortie de réacteur (ppm)

$X_{\text{COx}_{\text{Ligne de Base}}}$: fraction molaire de CO+CO₂ avant la phase d'adsorption, lors du balayage du réacteur sous N₂ (ppm)

M_C : masse molaire du carbone (g/mol)

La borne t_0 de l'intégrale est identique à celle utilisée pour le calcul de la quantité de NO_x adsorbée, à savoir l'augmentation de température dans le lit de matériau. Aucune correction n'est apportée concernant le temps de transfert des gaz et de réponse des analyseurs puisqu'il s'agit d'une intégration de l'aire sous les courbes de CO et CO₂. En effet, entre t_0 et l'instant initial t_i (pris en compte dans le calcul de la quantité de NO_x adsorbée), les émissions de CO et CO₂ sont nulles.

V.4 Vitesse spécifique d'oxydation du carbone

La vitesse d'oxydation du carbone peut être calculée à chaque instant d'un essai, à partir des émissions de CO et CO₂. Néanmoins, les vitesses présentées dans ce travail sont celles mesurées lors des phases d'adsorption des NO_x, une fois la saturation du matériau atteinte. Elles sont déterminées selon la formule suivante :

$$V_{\text{ox}} = \frac{X_{\text{COx}_{\text{émis}}} \times 10^{-3} \times M_C \times D}{3600 \times V_M \times m_{\text{NC}}} \quad (7)$$

Avec : V_{ox} : vitesse spécifique d'oxydation du carbone (mg.s⁻¹.g_{NC})

m_{NC} : masse de NC initialement introduite (g)

VI EXPLOITATION DES RESULTATS EN MODE « CYCLE »

La Figure 33 présente, pour exemple, un essai en mode cyclé, composé de 24 cycles. Chaque cycle comprend une phase pauvre (180 s) suivie d'une phase riche (12 s) à l'exception du dernier, où une TPD a été réalisée en fin de phase pauvre. Comme mentionné en § IV.3, les mélanges complets présentés dans le Tableau 11 sont mis en œuvre lors de la réalisation d'un essai en mode cyclé. Les quantités de NO_x adsorbées par cycle évoluent au cours des cycles successifs. Ainsi, un certain nombre de cycles sont nécessaires pour atteindre un régime permanent, pouvant varier selon les conditions expérimentales.

L'exploitation de ce type d'essai se fait dans un premier temps en déterminant les instants correspondant aux débuts de chaque phase pauvre et riche de l'ensemble des cycles. Ensuite chaque cycle, une fois isolé, peut être caractérisé par :

- les émissions et températures observées en fin de phase pauvre
- les émissions et températures maximales pendant la phase riche
- les quantités de NO_x adsorbées durant la phase pauvre

Enfin, pour obtenir un cycle représentatif, une moyenne est calculée à partir des cycles obtenus en régime permanent au cours d'un même essai.

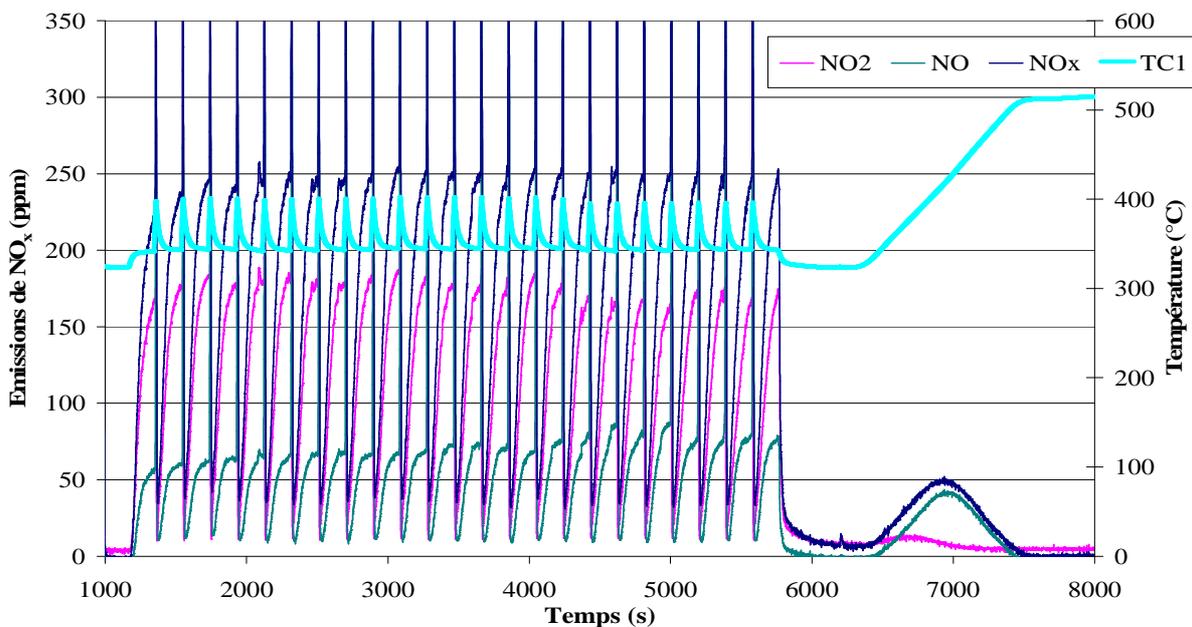


Figure 33: Exemple d'émissions de NO_x lors d'un essai en mode « cyclé » suivie d'une TPD
1,12g DPNR ; $\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s ; mélanges complets ; 300°C

VI.1 Détermination des instants de début et de fin de cycle

VI.1.1 Cas du premier cycle

La Figure 34 présente un exemple de détermination des instants correspondant aux débuts de phases pour le premier cycle d'un essai. Comme pour le mode normal, t_0 correspond à l'augmentation de température observée dans le lit de matériau lors de la première phase d'adsorption en mélange pauvre (la deuxième augmentation de température observée sur la figure est caractéristique du passage en phase riche). Cette première augmentation permet de connaître l'instant auquel s'effectue le changement de phase au sein du réacteur.

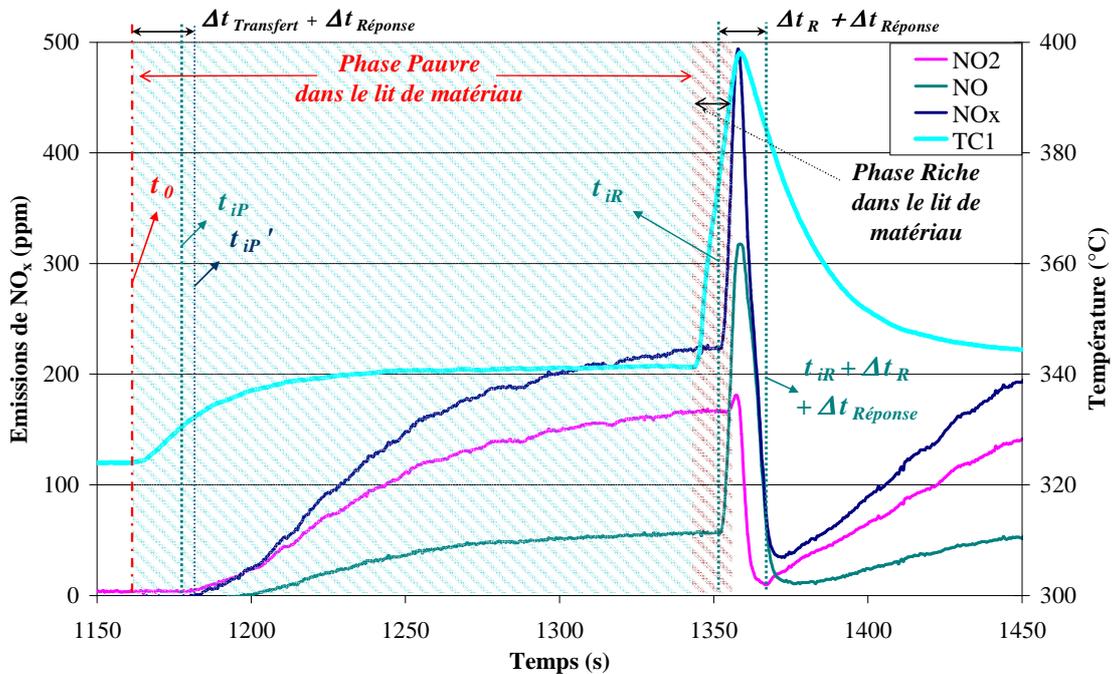


Figure 34: Exemple du premier cycle d'un essai, mettant en évidence la phase pauvre et la phase riche
 1,12g DPNR ; $\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s ; mélanges complets ; 300°C

Tout comme l'exploitation des résultats en mode normal, le temps de transfert des gaz du réacteur aux analyseurs (propre à chacun d'eux) est ajouté à t_0 pour obtenir t_{iP} , l'instant à partir duquel le calcul de la quantité de NO_x adsorbée est appliqué. De même le temps de réponse de l'analyseur introduit une zone, particulièrement après les phases riches, où les émissions de NO_x mesurées sont faussées par les émissions importantes mesurées quelques

secondes avant. De ce fait, nous choisissons de considérer, pour le calcul des quantités de NO_x adsorbées, les émissions de NO_x obtenues à partir de $t_{iP}' = t_{iP} + \Delta t_{\text{réponse}}$ jusqu'à t_{iR}

Ainsi, l'exploitation des données se fera pour le premier cycle grâce aux notations suivantes :

- t_0 : instant où le mélange gazeux entre en contact avec le lit de matériau dans le réacteur
- Δt_P : durée programmée de la phase pauvre (180 s par défaut)
- Δt_R : durée programmée de la phase riche (12 s par défaut)
- $\Delta t_{\text{transfert}}$: temps de transfert des gaz (dépend du circuit, de 14 s)
- $\Delta t_{\text{réponse}}$: temps de réponse (dépend de l'analyseur, de 6 s)
- t_{iP} : instant de début de la première phase pauvre au niveau des analyseurs pouvant être pris en compte. On a :

$$t_{iP} = t_0 + \Delta t_{\text{transfert}}$$

- t_{iP}' : instant de début de la première phase pauvre utilisé pour l'intégration. On a :

$$t_{iP}' = t_{iP} + \Delta t_{\text{réponse}}$$

- t_{iR} : instant de début de la première phase riche au niveau des analyseurs. On a :

$$t_{iR} = t_{iP} + \Delta t_P$$

VI.1.2 Cas des cycles suivants

Les instants de début de phase riche et pauvre des cycles suivant le premier sont déterminés selon la durée programmée des cycles, à partir des instants de début de phase déterminés pour le premier cycle. Pour la détermination des instants de début et de fin d'un cycle n , on a :

$$t_{iP_n} = t_{iP} + n(\Delta t_P + \Delta t_R)$$

$$t_{iP'_n} = t_{iP}' + n(\Delta t_P + \Delta t_R)$$

$$t_{iR_n} = t_{iR} + n(\Delta t_P + \Delta t_R) \quad (8)$$

VI.2 Caractérisation des cycles

VI.2.1 Calcul des quantités de NO_x adsorbés sur chaque cycle

La quantité de NO_x adsorbée au cours de chaque phase pauvre se calcule par l'intégration du signal obtenu, de la même manière que pour les essais réalisés en mode normal (§ V.1), selon la formule ci-dessous. Les bornes appliquées entraînent l'intégration du signal de t_{iPn}' à t_{iR}, c'est-à-dire durant Δt_p – Δt_{réponse}.

$$n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés (n)}} = \frac{D}{3600 \times V_M} \times 10^{-6} \times \int_{t_{iPn}'}^{t_{iRn}} (X_{\text{NO}_x \text{ intro (t)}} - X_{\text{NO}_x \text{ mesurés (t)}}) dt \quad (9)$$

En mode cycle, la phase pauvre est interrompue au bout de 180 s par défaut, soit avant que la saturation du matériau en NO_x ne soit atteinte. Par conséquent, la correction des valeurs de NO_x mesurées telle que décrite au § V.1.2 (formule (4)) ne peut être appliquée. A l'exception de cette correction, la procédure de traitement du signal pour le calcul de la quantité de NO_x adsorbée reste identique à celle adoptée pour les essais réalisés en mode normal.

VI.2.2 Maxima en phase riche

Les phases riches sont par définition des périodes réductrices de durée courte (quelques secondes en fonctionnement moteur réel, 12 s par défaut dans notre étude). Il est donc difficile d'exploiter les résultats obtenus durant cette phase avec précision puisque la durée de cette phase est de l'ordre de 1 à 2 fois le temps de réponse des analyseurs (6 s). Néanmoins, les maxima atteints lors de ces phases permettent de caractériser les capacités de réduction plus ou moins importantes des matériaux en milieu réducteurs. En effet, les incertitudes liées au dispositif expérimental sont systématiques et permettent la comparaison de ces maxima d'un essai à l'autre.

VI.2.3 Efficacité de la réduction

L'intérêt premier du mode cyclé en fonctionnement réel d'un catalyseur de type « piège à NO_x » est de pouvoir stocker les NO_x en phase pauvre puis de les désorber et les réduire en phase riche. Ainsi, les émissions de NO_x en sortie du moteur peuvent être globalement diminuées. Afin de quantifier cette diminution dans nos essais, l'efficacité globale de la réduction des NO_x émis est calculée selon la formule ci après. Cette efficacité est considérée pour les 19 premiers cycles, soit environ une heure de fonctionnement dans les conditions fixées par défaut ($\Delta t_P/\Delta t_R$: 180s/12s). Les émissions prises en compte dans cette efficacité sont donc celles émises en phase pauvre ainsi qu'en phase riche.

$$ER(\%) = \frac{\int_{t_{iP(1)}}^{t_{iP(20)}} \left(X_{NOx_{intro}(t)} - X_{NOx_{mesurés}(t)} \right) dt}{\int_{t_{iP(1)}}^{t_{iP(20)}} \left(X_{NOx_{mesurés}(t)} \right) dt} \times 100 \quad (10)$$

Avec : $\int_{t_{iP(1)}}^{t_{iP(20)}}$: Intégration du début de la 1^{ère} phase pauvre à la fin de la 19^{ème} phase riche

VI.3 *Moyenne sur les cycles stables*

Afin de comparer les capacités d'adsorption et de réduction des NO_x du matériau catalytique considéré, une moyenne des émissions de NO_x obtenues au cours des cycles appartenant au régime stationnaire est calculée.

Pour obtenir cette moyenne, qui sera appelée « cycle moyen », chaque cycle obtenu en régime permanent est considéré à partir de t_{iPn} . Des valeurs moyennes pour l'ensemble de ces cycles sont calculées toutes les 2 secondes. La Figure 35 montre un exemple de cycle moyen tracé pour les émissions de NO_x.

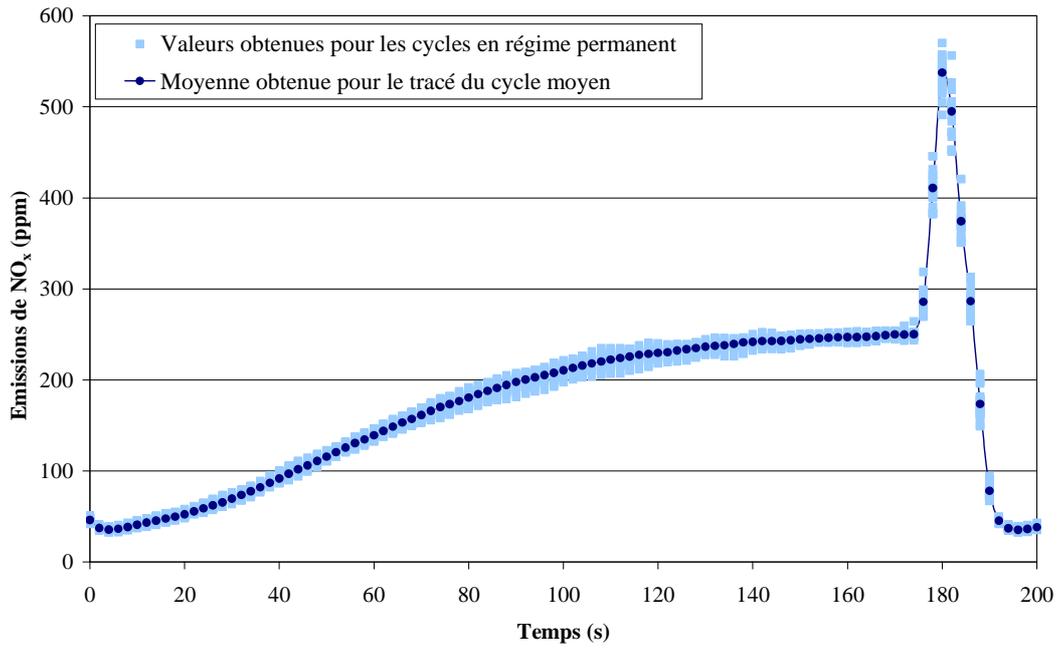


Figure 35: Exemple de cycle moyen d'émissions de NO_x
1,12g DPNR ; $\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s ; mélanges complets ; 300°C

CHAPITRE III

*« Etude de l'influence
de la présence de noir de carbone sur
l'adsorption des NO_x sur
les catalyseurs modèles »*

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NOIR DE CARBONE SUR L'ADSORPTION DES NO_x SUR LES CATALYSEURS MODELES	77
I PHASE D'ADSORPTION DES NO_x	79
I.1 COMPORTEMENT EN ABSENCE DE NOIR DE CARBONE	79
I.2 COMPORTEMENT EN PRESENCE DE NOIR DE CARBONE	81
I.3 VIEILLISSEMENT DES CATALYSEURS PAR LE NOIR DE CARBONE	84
I.4 CONCLUSION	88
II PHASE DE DESORPTION DES NO_x	90
II.1 TPD EN ABSENCE DE NOIR DE CARBONE	90
II.2 TPD EN PRESENCE DE NOIR DE CARBONE	92
II.3 VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX PAR LE NOIR DE CARBONE	94
II.4 CONCLUSION	97
III CARACTERISATION DES CATALYSEURS	98
III.1 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET VOLUME POREUX	98
III.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	99
III.2.1 Al ₂ O ₃	99
III.2.2 Pt/Al ₂ O ₃	99
III.2.3 Ba/Al ₂ O ₃	100
III.2.4 Pt/Ba/Al ₂ O ₃	101
III.3 CONCLUSION	102
IV DISCUSSION DES RESULTATS	103
IV.1 ETUDE DE L'OXYDATION DU NOIR DE CARBONE DURANT LA PHASE D'ADSORPTION DES NO _x	103
IV.2 ETUDE DE L'ADSORPTION DES NO _x SUR LES MATERIAUX AL ₂ O ₃ ET BA/AL ₂ O ₃	107
IV.2.1 Adsorption des NO _x sur l'alumine	107
IV.2.2 Adsorption des NO _x sur le baryum	108
IV.3 INFLUENCE DU CONTACT ENTRE LE CARBONE ET LES MATERIAUX DEPOURVUS DE PLATINE SUR LA CAPACITE DE STOCKAGE DES NO _x	110

IV.3.1	Effet de la présence de noir de carbone sur l'activité des sites d'adsorption du matériau Ba/Al ₂ O ₃ .	110
IV.3.2	Etude des émissions de CO/CO ₂ en TPD obtenues pour les matériaux Al ₂ O ₃ et Ba/Al ₂ O ₃	112
IV.3.2.1	TPD en présence du matériau Al ₂ O	113
IV.3.2.2	TPD en présence du matériau Ba/Al ₂ O ₃	116
IV.4	INFLUENCE DU CONTACT CARBONE/CATALYSEUR « PIEGE A NO _x » SUR LA CAPACITE DE STOCKAGE DES NO _x	117
IV.4.1	Effet du contact carbone / catalyseur lors la phase d'adsorption	117
IV.4.2	Effet du contact carbone / catalyseur durant la TPD	119
IV.5	VIEILLISSEMENT DES CATALYSEURS SUITE A LEUR CONTACT AVEC NC	120
V	CONCLUSION	122

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NOIR DE CARBONE SUR L'ADSORPTION DES NO_x SUR LES CATALYSEURS MODELES

Un grand nombre de recherches ont été menées afin d'étudier les mécanismes réactionnels d'adsorption des NO_x sur des catalyseurs modèles de type « piège à NO_x » [72-78]. En revanche, seules quelques études ont été effectuées dans le but d'identifier les effets que peuvent avoir la présence de suies (au sein d'un mélange suies - catalyseur « piège à NO_x ») sur les mécanismes et la capacité de piégeage des NO_x [5, 65, 68-70]. Inversement, l'influence de la présence d'un matériau adsorbant, au sein d'un catalyseur d'oxydation à base de platine, sur la cinétique d'oxydation des suies a quant à elle fait l'objet d'études récentes [2, 3, 63-66]. Les principales conclusions des études menées à ce sujet et présentées dans le chapitre « étude bibliographique » de ce manuscrit, sont les suivantes :

- La température d'ignition des suies par O₂ diminue lorsque le catalyseur contient de l'oxyde de potassium [3]. Ce phénomène a été attribué à une proximité entre la suie et le catalyseur accrue en présence de l'alcalin, et ainsi à une augmentation du transfert de l'oxygène adsorbé sur les sites de carbone, du fait de la mobilité des espèces oxydes de potassium.
- En présence de NO, deux écoles s'opposent. Certains auteurs [3, 4, 66] attribuent au matériau de stockage un effet promoteur direct sur l'oxydation des suies. Selon eux, les espèces nitrates adsorbées agiraient comme des espèces oxydantes vis-à-vis des suies situées à leur contact. Au contraire, selon d'autres auteurs [2, 64, 65], ce n'est pas tant la présence du matériau adsorbant qui augmente la cinétique d'oxydation des suies mais l'augmentation locale de la concentration en NO_x lors de leur désorption.
- La présence de suies diminue la stabilité des espèces nitrates adsorbées et inhibe la capacité de stockage du matériau adsorbant [5, 65, 68, 69, 70]. Les raisons de cette diminution de capacité de stockage des NO_x ne sont à l'heure actuelle pas établies.

- La combustion des suies entraîne la diminution de la mobilité du matériau adsorbant ainsi que le frittage du platine [2, 4].

Afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes se produisant au sein des catalyseurs quatre voies, l'adsorption des NO_x a été étudiée, en absence et en présence de noir de carbone (NC) au sein du lit catalytique, sur des catalyseurs modèles composés de platine et/ou de baryum déposés sur alumine. L'intérêt de ce travail est de mieux définir les causes de la diminution de capacité de stockage de ces catalyseurs en présence de noir de carbone. Le vieillissement des matériaux, par une succession de cycles adsorption / désorption en présence de NC, est également étudié.

Les matériaux que nous avons choisi d'étudier dans cette partie sont d'une part l'alumine seule et d'autre part, des catalyseurs synthétisés par imprégnation sur l'alumine, de platine et/ou de baryum, selon le protocole défini dans le chapitre II (§ I.1). Ces matériaux « modèles » ont été étudiés en mode normal, mélangés ou non à 200 mg de NC en loose contact, en présence des mélanges gazeux 300ppm NO / 10% O₂ (noté NO/O₂) ou 300ppm NO₂ / 10% O₂ à 300°C (noté NO₂/O₂). La composition des catalyseurs et les conditions dans lesquelles les essais ont été réalisés sont détaillées dans le Tableau 13.

	% _{massique} Pt	% _{massique} Ba	NO/O ₂	NO ₂ /O ₂
Al ₂ O ₃	-	-	×	×
Pt/Al ₂ O ₃	2%	-	×	×
Ba/Al ₂ O ₃	-	17,9%		×
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	2%	17,9%	×	×

Tableau 13: Composition des catalyseurs étudiés et du mélange réactionnel utilisé pour les essais réalisés en absence et en présence de noir de carbone

I PHASE D'ADSORPTION DES NO_x

La Figure 36 présente un résultat typique des émissions de NO_x obtenues au cours de la phase d'adsorption sur le catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sans NC, en présence du mélange gazeux NO/O_2 , suivie d'une thermodésorption sous N_2 . Le même profil d'émission a été obtenu avec l'ensemble des catalyseurs étudiés. Nous développerons dans cette première partie les résultats obtenus lors de la phase d'adsorption des NO_x , en absence et en présence de NC. Les résultats obtenus lors de la TPD suivant l'adsorption ainsi que l'ensemble des résultats caractérisant la combustion du noir de carbone sont présentés dans les parties suivantes (respectivement paragraphes II et III de ce chapitre).

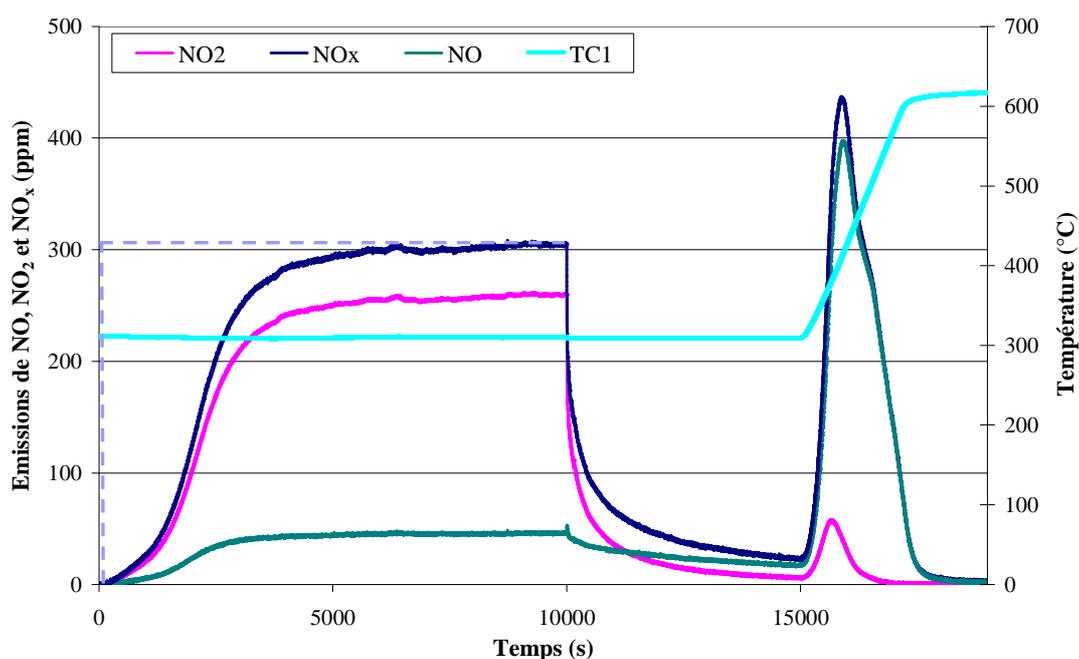


Figure 36: Adsorption des NO_x suivie d'une TPD sous N_2 sur 1,24g de $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$
(--- NO_x introduits; NO 300 ppm / O_2 10% ; 300°C ; 60 NL/h)

1.1 *Comportement en absence de noir de carbone*

Les résultats obtenus en termes de capacité de stockage de NO_x (CSN) des matériaux étudiés sont présentés dans le Tableau 14.

		CSN ($\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$)
Al_2O_3	NO/O_2	5
	NO_2/O_2	210
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	140
	NO_2/O_2	200
$\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO_2/O_2	430
$\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	500
	NO_2/O_2	560

Tableau 14: Capacité de stockage des NO_x (CSN) en $\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$ des matériaux étudiés en absence de NC

Nous pouvons remarquer que l'alumine seule a une capacité d'adsorption non négligeable en présence de NO_2/O_2 alors qu'en présence de NO/O_2 l'alumine n'adsorbe que très peu de NO_x .

L'imprégnation de l'alumine par 2% de platine ne modifie pas sa capacité d'adsorption de NO_2 . Celle-ci chute de près de 30% si le mélange gazeux est composé de NO/O_2 . L'adsorption des NO_x par l'alumine dans ce cas de figure semble donc être limitée par l'oxydation de NO en NO_2 sur les sites de platine et/ou par la proximité entre les sites d'oxydation et les sites d'adsorption.

L'imprégnation de l'alumine par 20% de BaO conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption du catalyseur d'un facteur 2. Etant donné la capacité de stockage de l'alumine seule, il est possible que la capacité de stockage du matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit liée à la présence de deux sites de stockage des NO_x distincts, l'alumine et le baryum.

Le catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est, parmi les catalyseurs étudiés, celui qui présente la plus importante capacité d'adsorption des NO_x . La présence de platine semble nettement favoriser le stockage des NO_x sur le baryum, contrairement à ce qui est observé sur l'alumine. La présence de NO_2 au lieu de NO dans le mélange gazeux utilisé entraîne une augmentation de la capacité de stockage des NO_x du catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de $60 \mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$, tout comme dans le cas du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il est important de noter que les rapports NO_2/NO obtenus à la saturation du catalyseur sont proches, pour l'ensemble des expériences présentées, de ceux dictés par la thermodynamique.

La Figure 37 présente l'évolution en fonction du temps des quantités de NO_x stockées sur les matériaux étudiés au cours de la phase d'adsorption. Nous pouvons remarquer que l'introduction de platine au sein des catalyseurs accroît fortement la vitesse initiale d'adsorption des NO_x . L'ajout de baryum favorise également cette vitesse.

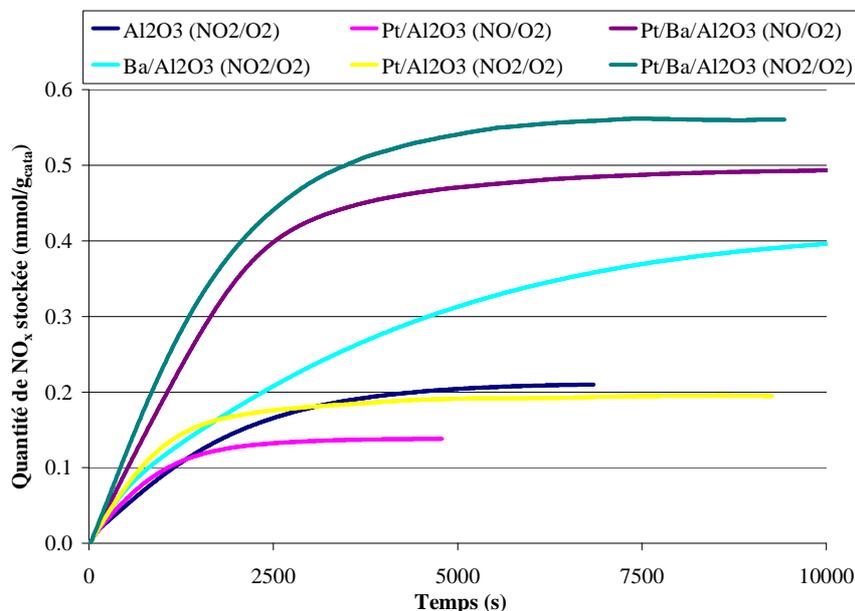


Figure 37: Evolution des quantités de NO_x stockées au cours de la phase d'adsorption en absence de NC sur les 4 matériaux étudiés en présence de 300 ppm NO / 10% O_2 ou 300 ppm NO_2 / 10% O_2 à 300°C

1.2 Comportement en présence de noir de carbone

Des essais d'adsorption des NO_x , similaires à ceux présentés dans le paragraphe précédent, ont été réalisés en présence de noir de carbone (1,24 g de catalyseur, 200 mg de NC), mélangé aux catalyseurs en « loose contact » (mélange à la spatule, assurant un faible contact carbone/catalyseur).

Le Tableau 15 présente les capacités de stockage des NO_x des matériaux étudiés lorsqu'ils sont mis en contact avec NC dans ces conditions, ainsi que la variation de la capacité de stockage due à la présence de NC. La Figure 38 compare l'évolution des quantités de NO_x adsorbées, cumulées en fonction du temps, pour les 4 catalyseurs étudiés, lorsqu'ils sont mis ou non en contact avec du NC dans le réacteur.

		CSN ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$)	Δ_{NO_x}
Al_2O_3	NO_2/O_2	120	↘ 43%
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	140	→
	NO_2/O_2	165	↘ 18%
$\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO_2/O_2	195	↘ 55%
$\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	430	↘ 14%
	NO_2/O_2	500	↘ 11%

Tableau 15: Capacité de stockage des NO_x (CSN en $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cata}}$) des matériaux étudiés en présence de NC et variation de la capacité de stockage des NO_x liée à la présence de NC (Δ_{NO_x})

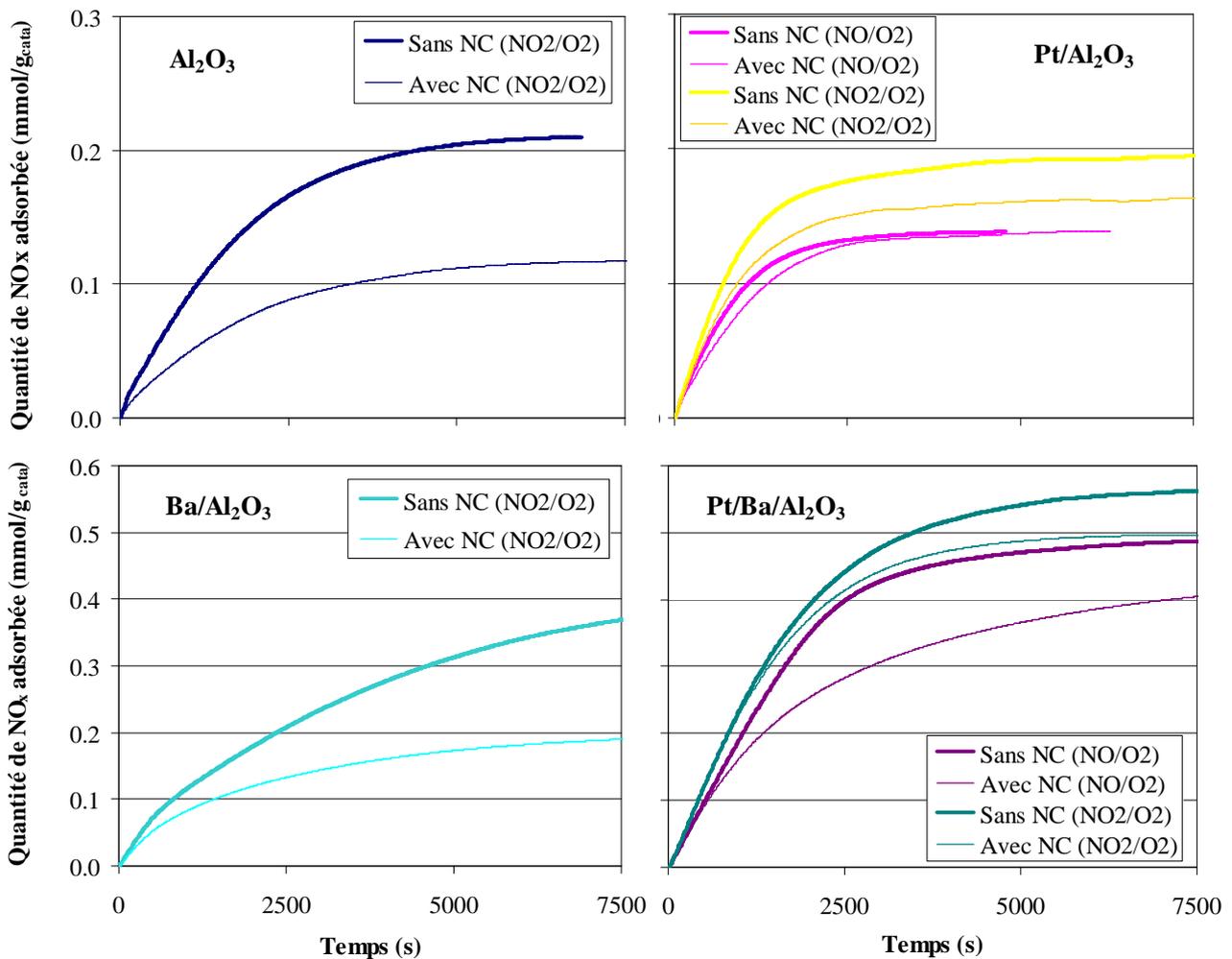


Figure 38: Evolution des quantités de NO_x stockées au cours de la phase d'adsorption pour les 4 matériaux étudiés, en présence et en absence de noir de carbone

De manière générale, et en accord avec la littérature, la présence de NC dans le réacteur a un effet inhibiteur sur les capacités de stockage des NO_x des matériaux étudiés. Néanmoins, le catalyseur Pt/ Al_2O_3 , lorsque le mélange gazeux utilisé est composé de NO/O_2 , ne semble pas affecté. L'alumine et le catalyseur Ba/ Al_2O_3 sont les matériaux les plus affectés par la présence de NC, avec une perte respectivement de 43% et 55% de leur capacité de stockage initiale. L'effet inhibiteur de la présence de NC sur l'adsorption des NO_x sur ces matériaux (Al_2O_3 et Ba/ Al_2O_3) est observé dès les premiers instants de la réaction. La présence de platine au sein des catalyseurs semble limiter l'effet inhibiteur du contact carbone/catalyseur. Les vitesses de stockage en présence de NC sont en effet identiques à celles observées en absence de NC durant les premières secondes de la phase d'adsorption. Le Tableau 16 présente la durée durant laquelle les vitesses de stockage sont communes en présence et en absence de NC pour les quatre matériaux étudiés. Nous pouvons constater que le phénomène est en effet plus marqué en présence de platine, mais également si NO_2 est présent dans la phase gazeuse. De plus, l'association du platine et du baryum dans un même catalyseur accentue fortement cet effet.

Durée où $V_{\text{ads}(\text{NC})} = V_{\text{ads}(\text{NE})}$		
Al_2O_3	NO_2/O_2	5 secondes
Pt/ Al_2O_3	NO/O_2	40 secondes
	NO_2/O_2	1 minute
Ba/ Al_2O_3	NO_2/O_2	15 secondes
Pt/Ba/ Al_2O_3	NO/O_2	5 minutes
	NO_2/O_2	13 minutes

Tableau 16: Durée durant laquelle les vitesses de stockage des NO_x sont identiques entre les essais réalisés en absence et en présence de NC pour les 4 matériaux étudiés

En présence de NC dans le réacteur, nous avons également constaté que le rapport NO_2/NO mesuré à la saturation en NO_x des matériaux, quelles que soient les conditions opératoires, est plus faible que celui précédemment mesuré, en absence de NC. Ce phénomène est attribué à la combustion du carbone par NO_2 selon les réactions directes et coopératives énoncées dans chapitre « Etude Bibliographique » de ce manuscrit (Chapitre I § II.3.1.2).

I.3 Vieillessement des catalyseurs par le noir de carbone

Afin d'étudier plus amplement l'influence de la présence du NC au contact d'un catalyseur « piège à NO_x », une séquence d'essais particulière, en mode « normal », a été réalisée pour chacun des quatre matériaux étudiés. Nous rappelons que le mode « normal » est constitué de 3 étapes principales, réalisées après stabilisation des matériaux (Chapitre II § IV.4) :

- ① Réduction du matériau sous 2% H₂ pendant 20 minutes à 300°C ;
- ② Adsorption des NO_x jusqu'à saturation (300 ppm NO ou NO₂, 10% O₂ à 300°C) ;
- ③ TPD sous N₂ de 300°C à 600°C (10°C/min).

La séquence d'essai en question comprend les 6 tests suivants :

- Normal 1 : Chargement de 1,24 g de catalyseur frais puis étapes ①, ② et ③
- NC1 : Mélange du matériau avec 200 mg de NC en loose contact puis étapes ①, ② et ③
- NC2 et NC3 : Répétition des étapes ①, ② et ③
- NC4 : Etapes ①, ②, ③ suivies d'une oxydation ménagée du NC restant sous 10% O₂ de 490 à 600°C
- Normal 2 : Etapes ①, ②, ③

Les essais « Normal 1 » et « Normal 2 » sont répétés 3 fois, de manière à s'assurer de la répétabilité des résultats. Les essais « Normal 1 » et « NC1 » correspondent aux essais présentés aux paragraphes précédents (§ I.1 et I.2), en absence et en présence de NC. L'essai « Normal 2 » a pour but de vérifier si la perte de capacité de stockage des NO_x, observée lorsque les catalyseurs sont mis en contact avec du NC, est réversible ou non après l'élimination totale du NC. Entre chacune de ces étapes, les échantillons sont maintenus sous N₂. L'intérêt des phases successives en présence de NC est double :

► Vérifier si le phénomène d'inhibition de la capacité d'adsorption des NO_x des matériaux étudiés lors de leur mise en contact avec du NC s'accroît ou se stabilise lors d'une succession de cycles d'adsorption / désorption.

► Ecarter la possibilité d'un vieillissement thermique des matériaux étudiés lié à la combustion totale du NC restant sous air (NC4). Cette combustion pouvant entraîner des températures localement élevées.

La Figure 39 présente l'évolution des quantités de NO_x stockés sur les matériaux étudiés lors des essais successifs réalisés en présence de NC (NC1 à NC4). Le Tableau 17 compare quant à lui les capacités de stockage des NO_x mesurées à l'issue des quatre essais successifs.

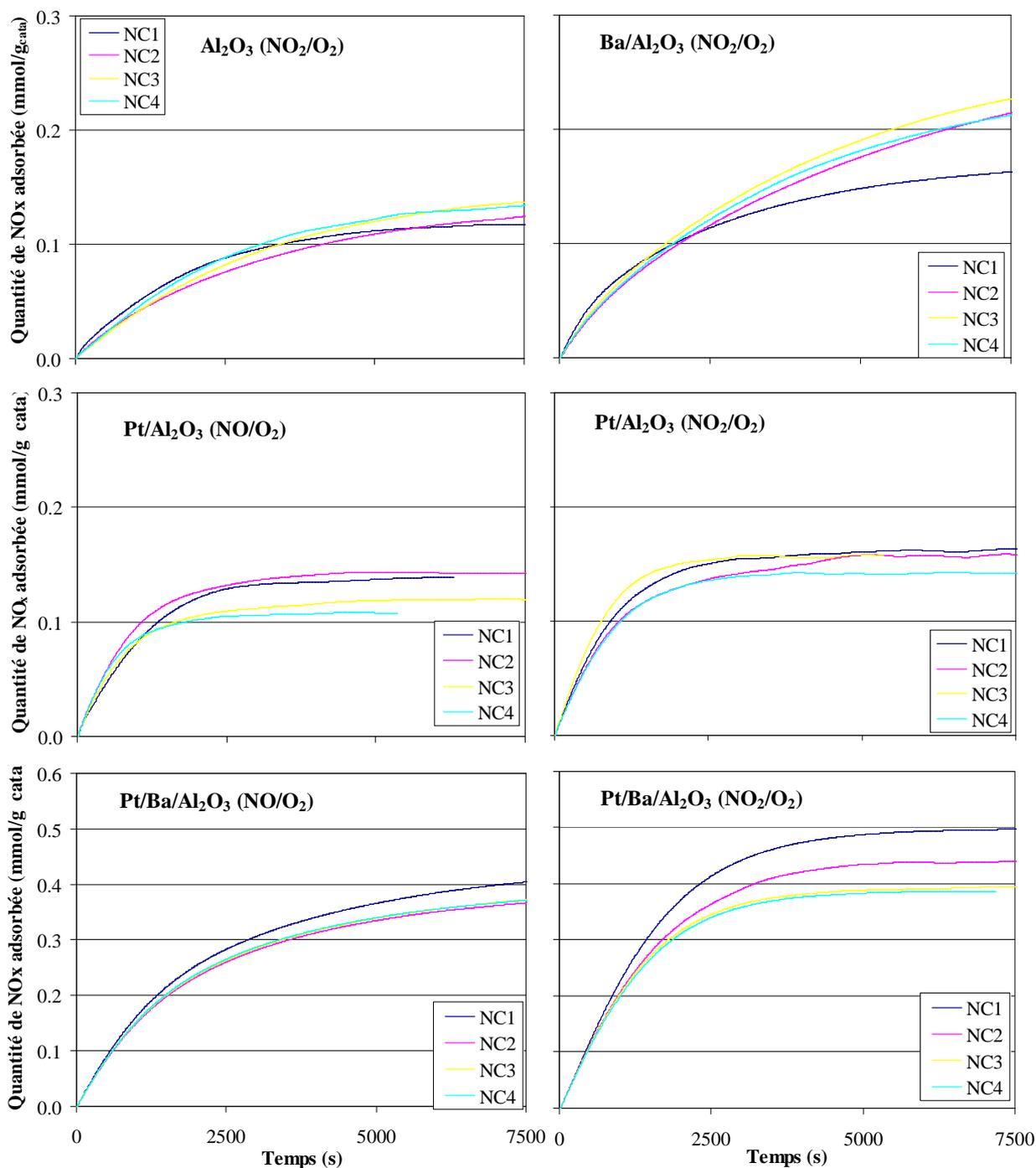


Figure 39: Evolution des quantités de NO_x stockées au cours de la phase d'adsorption des essais NC1, NC2, NC3 et NC4 pour les 4 matériaux étudiés

		CSN ($\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$)			
		NC1	NC2	NC3	NC4
Al_2O_3	NO_2/O_2	120	125	140	135
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	140	145	120	110
	NO_2/O_2	165	160	145	140
$\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO_2/O_2	195	305	310	285
$\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	430	390	400	390
	NO_2/O_2	500	440	390	390

Tableau 17: Capacité de stockage des NO_x (CSN) en $\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$ des 4 matériaux étudiés lors des essais NC1, NC2, NC3 et NC4

Le comportement de l'alumine vis-à-vis du stockage des NO_x est stable au cours des différents essais successifs. L'activité du matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ évolue quant à elle entre le premier essai (NC1) et les essais suivants (NC2 à NC4). L'effet inhibiteur du NC sur la capacité de stockage des NO_x de ce matériau est en effet moins prononcé à compter du 2^{ème} essai. Cependant, il est important de noter que la capacité de stockage des NO_x du $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se stabilise à partir de NC2 mais reste inférieure à celle mesurée en absence de NC.

Le comportement des catalyseurs à base de platine est différent. Pour ces catalyseurs, la capacité de stockage des NO_x tend à diminuer progressivement au cours des différents essais. L'ajout de baryum à ce catalyseur semble stabiliser cette perte progressive de stockage. Cet effet est particulièrement remarqué sur le catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en présence de NO_2 dans le mélange réactionnel.

Au regard du Tableau 17, nous pouvons constater qu'à l'issue de quatre cycles d'adsorption / désorption en présence de NC, l'activité des catalyseurs est stable. Cette stabilité atteinte, il nous est apparu important d'étudier l'activité des catalyseurs après combustion du NC (essai « Normal 2 ») et de comparer celle-ci à leur activité initiale (essai « Normal 1 ») (Tableau 18).

		Capacité de stockage des NO _x lors de l'essai « Normal 2 »	Variation de la capacité par rapport à « Normal 1 »
Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	185 μmol/g _{cata}	↘ 12%
Pt/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	100 μmol/g _{cata}	↘ 29%
	NO ₂ /O ₂	125 μmol/g _{cata}	↘ 38%
Ba/Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	400 μmol/g _{cata}	↘ 7%
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	360 μmol/g _{cata}	↘ 28%
	NO ₂ /O ₂	410 μmol/g _{cata}	↘ 27%

Tableau 18 : Capacité de stockage des NO_x des matériaux étudiés lors des essais « Normal 2 »

Aux vues des résultats présentés dans le Tableau 18, il apparaît que les catalyseurs étudiés ne retrouvent pas leurs capacités de stockage initiales. Les matériaux dépourvus de platine semblent être nettement moins affectés par cette perte irréversible de capacité de stockage des NO_x, avec une diminution par rapport à « Normal 1 » de 12% et 7%, respectivement pour l'alumine et le matériau Ba/Al₂O₃. En présence de platine, les catalyseurs perdent plus d'un quart de leurs capacités de stockage initiales. Le catalyseur Pt/Al₂O₃, en présence du mélange gazeux NO₂/O₂, est le matériau le plus affecté.

Il est intéressant de souligner que le rapport entre les émissions de NO et de NO₂ obtenues à la saturation des matériaux est identique entre les essais « Normal 1 » et « Normal 2 ».

La Figure 40 compare l'évolution des quantités de NO_x stockés au cours de la phase d'adsorption pour les différents matériaux étudiés, lors des essais « Normal 1 » et « Normal 2 ». Avec le matériau Ba/Al₂O₃, la vitesse de stockage des NO_x est quasiment identique entre ces deux essais au cours des 2 premières heures d'adsorption. La légère perte de capacité subie par ce catalyseur, présentée dans le Tableau 18, s'observe après cette durée. Dans le cas des autres matériaux, cette durée est notablement moins élevée. Pour Al₂O₃, les vitesses d'adsorption sont identiques durant les 18 premières minutes et pour le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃, durant 8 et 15 minutes en présence des flux gazeux respectivement NO/O₂ et NO₂/O₂. En présence du catalyseur Pt/Al₂O₃, cet effet n'est que peu marqué, en effet, la durée où les vitesses de stockage sont communes entre « Normal 1 » et « Normal 2 » est inférieure à une minute.

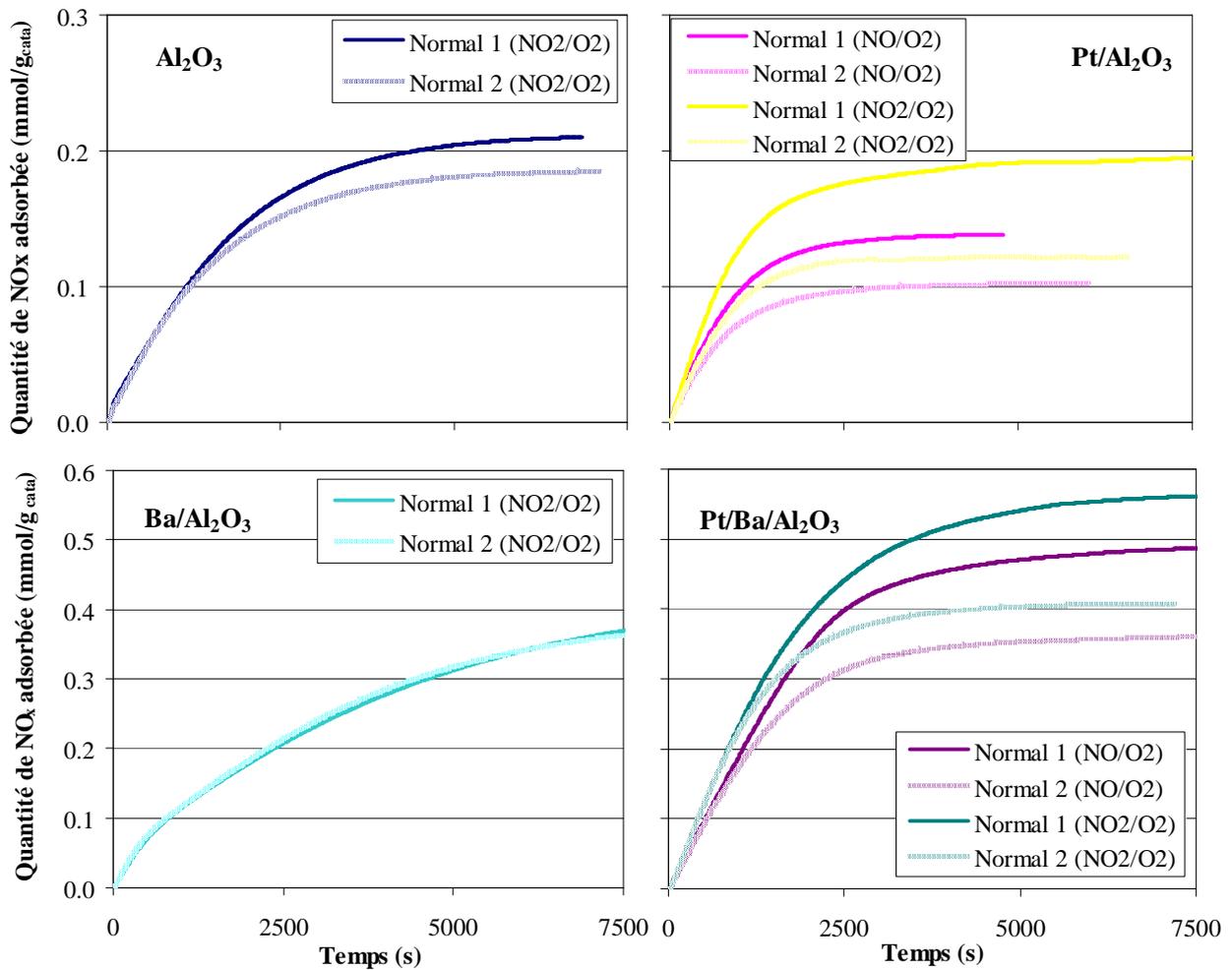


Figure 40: Evolution des quantités de NO_x stockées au cours de la phase d'adsorption pour les 4 matériaux étudiés, avant (Normal 1) et après (Normal 2) vieillissement par le noir de carbone

1.4 Conclusion

Dans ce paragraphe, consacré à l'adsorption des NO_x sur les catalyseurs modèles en contact ou non avec du NC, nous avons observé les faits suivants :

➤ La capacité d'adsorption des NO_x est affectée par la présence du NC dans le lit catalytique. L'effet inhibiteur du NC sur la capacité d'adsorption des NO_x des matériaux est d'autant plus important que ces derniers ne contiennent pas de platine. Le matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ voit en effet sa capacité d'adsorption des NO_x diminuer de plus de 50% lorsqu'il est mis en contact avec du NC.

- La capacité d'adsorption des NO_x du catalyseur contenant du platine et du baryum, lorsque ceux-ci sont mis en contact avec du NC, n'est pas modifiée durant les premières minutes de la réaction.

- En présence de NC dans le lit catalytique, tout comme en absence, il est nécessaire d'effectuer 3 à 4 cycles d'adsorption / désorption des NO_x pour stabiliser la surface des catalyseurs et ainsi obtenir des résultats, en termes de capacités de stockages des NO_x, répétables. L'évolution des capacités d'adsorption des NO_x au cours de ces 3 à 4 essais successifs est différente selon que les catalyseurs sont constitués ou non de platine. En présence de platine, la capacité d'adsorption des NO_x diminue entre le premier essai et les suivants, tandis que le matériau Ba/Al₂O₃ voit sa capacité d'adsorption des NO_x augmenter légèrement, sans toutefois atteindre, à la stabilisation, la valeur obtenue sur un échantillon non mis en contact avec NC.

- La perte d'activité due à la présence de NC dans le lit catalytique est irréversible. En effet, après combustion complète du NC présent dans le lit, les catalyseurs ne retrouvent pas les capacités d'adsorption des NO_x mesurées sur les échantillons stabilisés et n'ayant jamais été mis en contact avec du NC. Nous avons cependant observé que ce phénomène irréversible est moins prononcé lorsque les catalyseurs ne contiennent pas de platine.

II PHASE DE DESORPTION DES NO_x

II.1 TPD en absence de noir de carbone

La Figure 41 présente les émissions de NO_x obtenues durant les TPD sous N₂, réalisées après les phases d'adsorption des NO_x (présentées dans la Figure 37), en fonction de la température mesurée dans le lit de matériau.

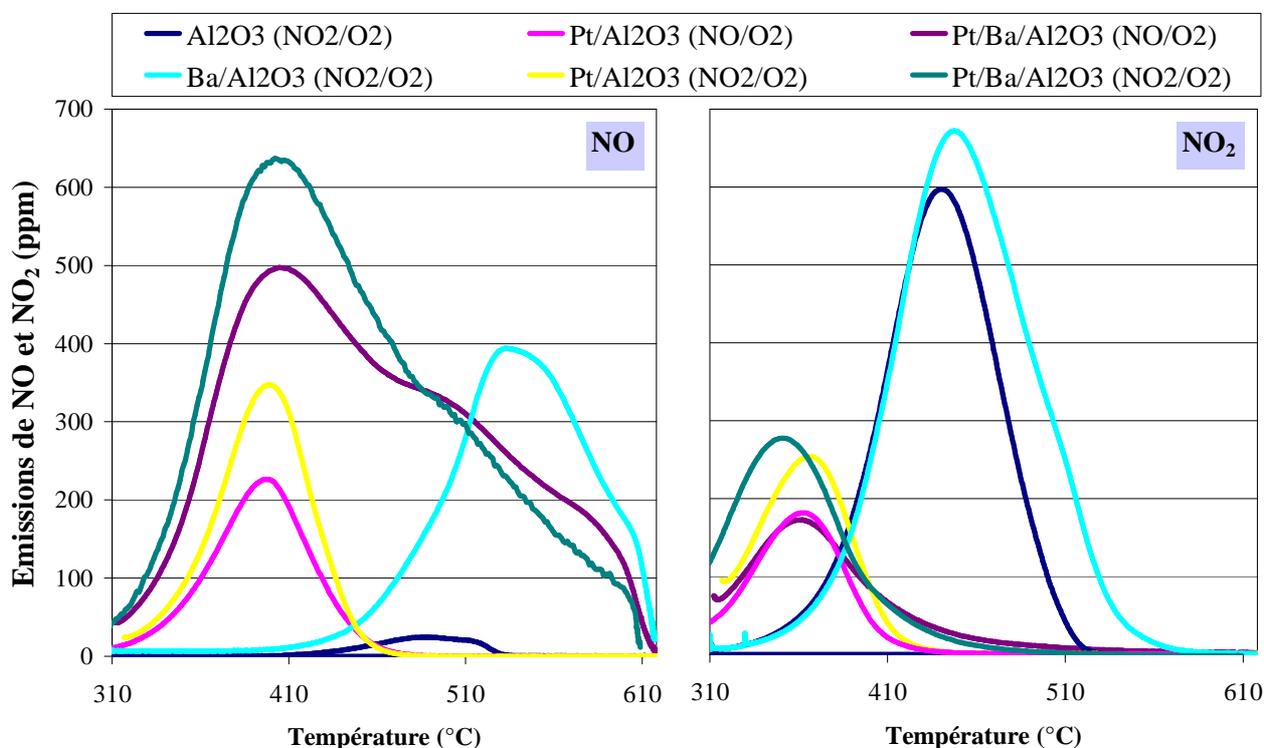


Figure 41: Emissions de NO et NO₂ mesurées lors de la TPD sous N₂, réalisée sur un matériau saturé en NO_x en absence de NC, en fonction de la température pour les 4 matériaux étudiés

Le Tableau 19 présente les parts de NO_x désorbés sous forme de NO et de NO₂, ainsi que les températures où la désorption est maximale, mesurées pour chacun des matériaux étudiés.

En présence de Al₂O₃, les espèces NO_x désorbées sont majoritairement émises sous forme de NO₂ et le maximum de désorption de celles-ci est obtenu à 445°C. La présence de platine au sein du catalyseur diminue, d'une part, la stabilité des espèces adsorbées sur

l'alumine et, d'autre part, modifie le rapport entre les espèces NO et NO₂ émises. En effet, les températures auxquelles la désorption des NO_x est maximale sont diminuées d'environ 65°C. De plus, la moitié des NO_x désorbés le sont sous forme de NO.

	Désorption sous forme de NO		Désorption sous forme de NO₂		
	<i>Part de NO_x désorbée</i>	<i>T°C de désorption maximale</i>	<i>Part de NO_x désorbée</i>	<i>T°C de désorption maximale</i>	
Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	3%	491°C	97%	445°C
Pt/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	52%	397°C	48%	363°C
	NO ₂ /O ₂	53%	399°C	47%	366°C
Ba/Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	39%	535°C	61%	448°C
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	79%	405°C	21%	361°C
	NO ₂ /O ₂	78%	408°C	22%	351°C

Tableau 19: Part de NO et NO₂ désorbés durant la TPD, ainsi que leurs températures de désorption maximale pour les 4 matériaux étudiés en absence de NC

Les émissions de NO_x observées en TPD en présence des catalyseurs contenant du baryum ont un profil nettement différent. Le profil d'émissions de NO n'est en effet pas symétrique. Aussi, bien que la température de désorption maximale des nitrates sous forme de NO soit identique pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/Ba/Al₂O₃, en présence de baryum au sein des catalyseurs, des émissions de NO sont observées à haute température. Plusieurs types de sites d'adsorption, donnant lieu à la formation d'espèces adsorbées différentes, semblent donc intervenir lorsque du baryum est présent dans la composition des catalyseurs, permettant le stockage des NO_x sous des formes plus stables que sur l'alumine.

Il est intéressant de remarquer, d'une part, la similitude entre les profils d'émissions de NO obtenus avec les catalyseurs Ba/Al₂O₃ et Pt/Ba/Al₂O₃ au-delà de 540°C et, d'autre part, pour des températures inférieures, entre les profils des émissions de NO₂ obtenues avec les matériaux Ba/Al₂O₃ et Al₂O₃.

II.2 TPD en présence de noir de carbone

Le Tableau 20 présente les quantités de NO_x obtenues durant les TPD sous N_2 , réalisées après les phases d'adsorption en présence de NC, dont les résultats sont décrits au paragraphe I.2. Contrairement aux expériences menées en absence de NC dans le réacteur, le bilan azote entre la phase d'adsorption et la TPD n'est pas vérifié. Ainsi, en présence de Al_2O_3 , 30% des NO_x non mesurés dans la phase gaz au cours de la phase d'adsorption (et donc considérés comme adsorbés à la surface du catalyseur) ne se désorbent pas sous forme de NO ou NO_2 au cours de la TPD. Ce déficit est néanmoins moins important dans le cas des autres matériaux. La « non vérification » du bilan azote entre la phase d'adsorption et la TPD semble indiquer une réduction des NO_x en N_2O et/ou N_2 lors de la TPD.

		Quantité de NO_x désorbés ($\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$)	Part de NO_x émis sous forme de		Déficit en N dans le bilan entre phase d'adsorption et la TPD
			NO	NO_2	
Al_2O_3	NO_2/O_2	85	97%	3%	30%
Pt/ Al_2O_3	NO/O_2	130	79%	21%	8%
	NO_2/O_2	140	71%	29%	9%
Ba/ Al_2O_3	NO_2/O_2	155	99%	1%	19%
Pt/Ba/ Al_2O_3	NO/O_2	355	87%	13%	18%
	NO_2/O_2	465	85%	15%	7%

Tableau 20: Quantités de NO_x émises durant la TPD sous N_2 en présence de NC et déficit observé par rapport à la quantité de NO_x adsorbés pour les 4 matériaux étudiés

La Figure 42 compare les émissions de NO_x observées durant les TPD réalisées en présence et en absence de NC (Normal 1 et NC1).

Nous pouvons constater que la présence de NC dans le lit catalytique favorise la désorption des NO_x sous la forme de NO, particulièrement pour les matériaux dépourvus de platine. La combustion du NC par NO_2 émis en désorption peut expliquer cette différence.

Nous avons vu, durant la présentation des résultats obtenus lors de la phase d'adsorption, que la capacité de stockage des NO_x des matériaux étudiés était affectée par la présence de NC au sein du lit catalytique. Lors de la TPD, nous pouvons observer que

l'influence du contact carbone - catalyseur sur la capacité de stockage des NO_x affecte surtout les espèces stockées les plus stables lorsque le baryum est présent dans le catalyseur. En présence du catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃, peu de différences sont observées à faible température entre les profils d'émissions de NO_x obtenus en absence et en présence de NC. Au contraire, les profils d'émissions de NO et NO₂ au-delà de 450°C sont différents selon que le catalyseur ait été mis ou non en contact le NC.

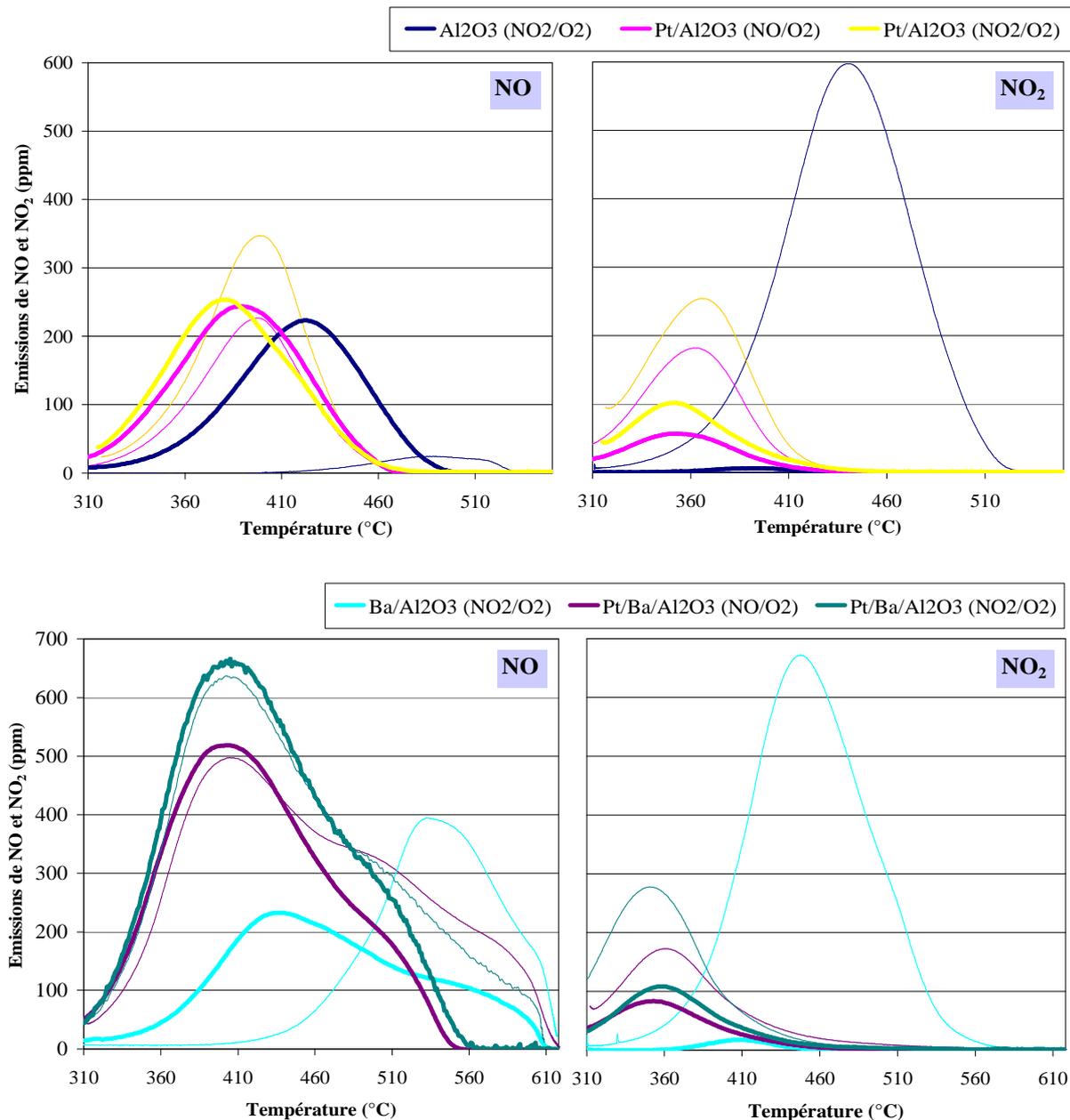


Figure 42 : Emissions de NO_x mesurées lors de la TPD sous N₂, réalisée sur un matériau saturé en NO_x en présence de NC (trait gras) et en absence de NC (trait fin), en fonction de la température pour les 4 matériaux étudiés

Le Tableau 21 présente les températures de désorption maximale de NO_x sous forme de NO ou NO_2 . Nous pouvons constater que, pour un même catalyseur, la composition du flux gazeux utilisé lors de la phase d'adsorption n'influence pas les températures auxquelles la désorption des espèces est maximale. En présence de platine dans le catalyseur, ces températures ne sont que légèrement affaiblies par la présence de NC, par rapport aux températures obtenues sans NC. En revanche, en présence du matériau Ba/ Al_2O_3 , les températures de désorption maximale de NO et NO_2 sont respectivement diminuées de 100°C et 40°C .

		Température de désorption maximale des NO_x sous forme de	
		NO	NO_2
Al_2O_3	NO_2/O_2	423°C	392°C
Pt/ Al_2O_3	NO/O_2	388°C	352°C
	NO_2/O_2	385°C	355°C
Ba/ Al_2O_3	NO_2/O_2	436°C	407°C
Pt/Ba/ Al_2O_3	NO/O_2	402°C	353°C
	NO_2/O_2	408°C	361°C

Tableau 21: Températures de désorption maximale de NO, NO_2 en TPD sous N_2 en présence de NC (NC1) pour les 4 matériaux étudiés

II.3 Vieillessement des matériaux par le noir de carbone

Les quantités de NO_x mesurées lors des TPD sous N_2 au cours des tests consécutifs en absence ou en présence de NC dans le lit catalytique sont présentées dans la Figure 43.

En présence de NC dans le lit catalytique, nous pouvons constater que le bilan azote, réalisé entre les quantités de NO_x considérées comme adsorbées et celles désorbées, n'est pas vérifié, comme mentionné précédemment (§ II.2). Cette quantité augmente légèrement au cours des essais successifs pour les catalyseurs dépourvus de platine, mais tend à diminuer, voire se stabiliser en présence de platine. Au cours de ces essais successifs en présence de NC, la part de NO_x émise en TPD sous forme de NO_2 augmente légèrement pour tous les catalyseurs. Il est fort probable, étant donné la masse de NC dans le lit catalytique

décroissante entre NC1 et NC4, que cette augmentation soit liée une quantité de NO, émis lors de l'oxydation de NC, moins importante, proportionnellement à la masse de NC en présence. Nous pouvons souligner que les profils des émissions de NO et NO₂ sont similaires pour les quatre essais successifs en présence de NC.

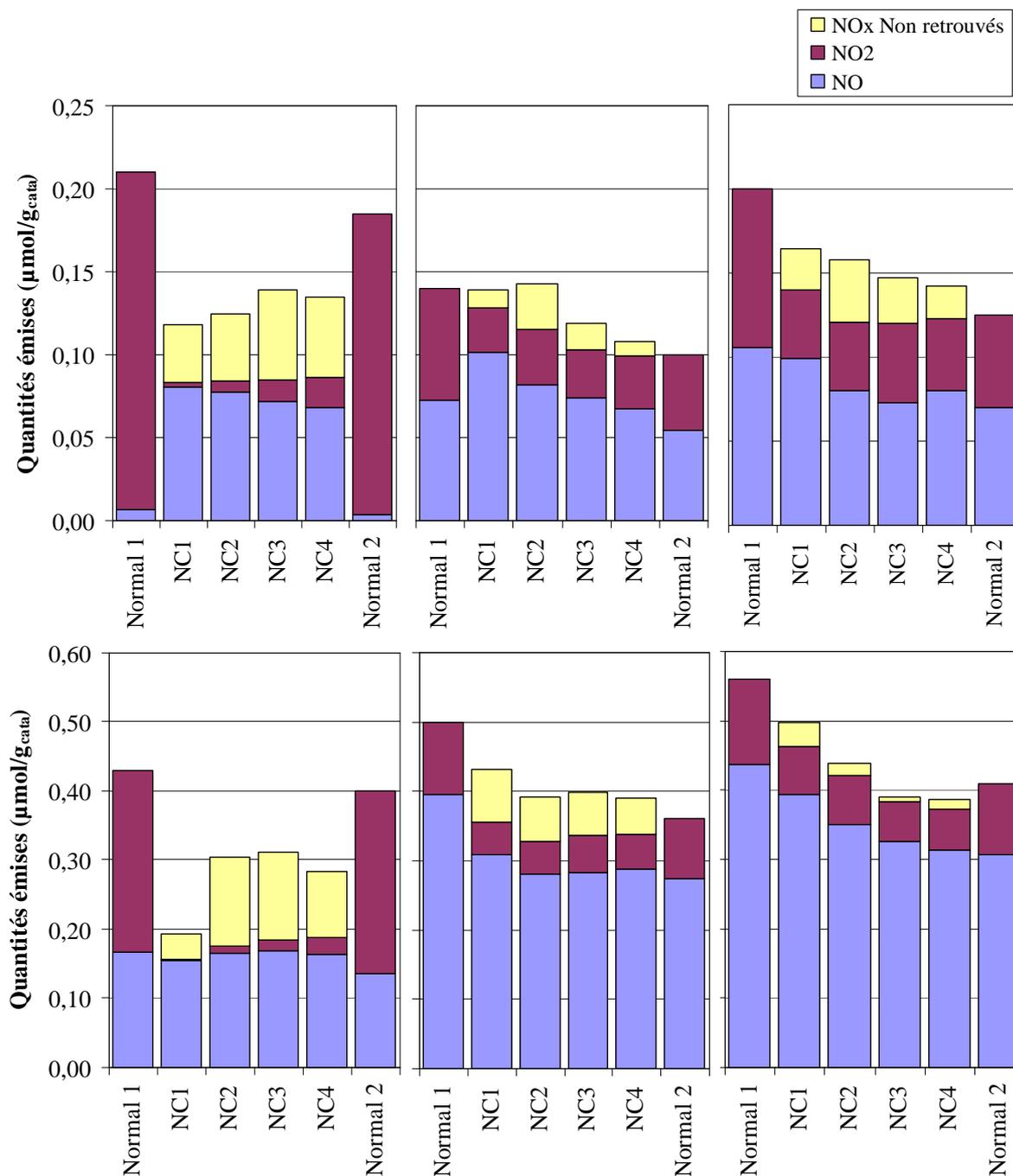


Figure 43 : Quantités de NO_x émises sous forme de NO et NO₂ lors de la TPD des essais successifs en absence (Normal) ou en présence (NC) de noir de carbone. Les quantités de « NO_x non retrouvés » correspondent au déficit en N entre la quantité de NO_x considérée comme adsorbée et celle désorbée.

La répartition des quantités de NO_x émises en TPD sous forme de NO et NO_2 est identique entre les essais « Normal 1 » et « Normal 2 » pour tous les catalyseurs. De plus, les températures de désorption maximales de NO et NO_2 obtenues pour ces deux essais ne sont que peu modifiées.

Lors de la présentation des résultats obtenus lors des phases d'adsorption des essais « Normal 1 » et « Normal 2 » (§ I.3), nous avons pu observer une « désactivation » des matériaux vis-à-vis du stockage NO_x , particulièrement dans le cas des catalyseurs contenant du platine. La Figure 44 présente les profils d'émission de NO_x obtenus lors de la TPD des essais « Normal 2 », en fonction de la température pour les matériaux étudiés, comparés à ceux obtenus pour les essais « Normal 1 ». Nous pouvons constater que, quel que soit le catalyseur, les profils d'émissions ont une allure proche. La nature et la stabilité des espèces stockées ne semblent donc pas être particulièrement affectées par la désactivation des catalyseurs. Néanmoins, dans le cas du catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, le stockage des NO_x sous forme d'espèces stables (qui ne se désorbent qu'au-delà de 500°C) semble être moins important pour l'essai « Normal 2 ».

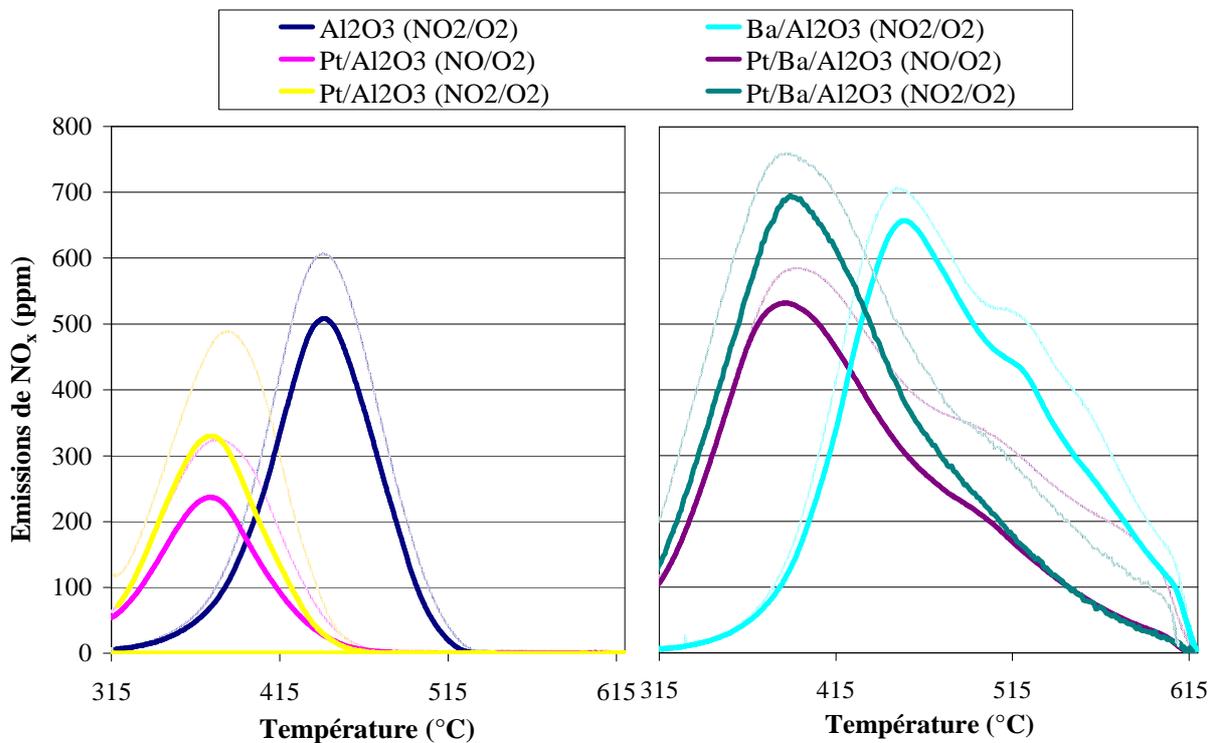


Figure 44: Emissions de NO_x obtenues lors de la TPD réalisée en Normal 2 (trait gras), comparée à celles obtenues en Normal 1 (trait fin)

II.4 Conclusion

L'analyse des émissions de NO et NO₂ mesurées lors des TPD réalisées à l'issue des phases d'adsorption des NO_x (c'est-à-dire sur des matériaux saturés en NO_x) révèle qu'en absence de NC dans le lit catalytique, la présence de platine au sein du catalyseur diminue la stabilité des espèces nitrates adsorbées et favorise leur désorption sous forme de NO. La présence de baryum dans la composition du catalyseur permet d'augmenter la stabilité des espèces adsorbées, en plus d'augmenter la capacité d'adsorption des NO_x, comme mentionné au paragraphe I.1.

En présence de NC dans le lit catalytique, le bilan azote entre les quantités de NO_x considérées comme adsorbées à la surface du catalyseur lors de la phase de stockage (équivalent à la quantité de NO_x non émise en phase gazeuse) et celle émise lors des TPD, n'est pas vérifié. Cette « non vérification » du bilan azote semble indiquer une réduction des NO_x en N₂O et/ou N₂ lors de la TPD.

Les émissions de NO_x observées au cours de la TPD semble indiquer que la présence de NC dans le lit catalytique inhibe particulièrement la formation des espèces nitrates de surface les plus stables. En effet, en présence du catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃, aucune émission de NO_x n'est observée en présence de NC au-delà de 560°C.

Enfin, les profils d'émissions de NO et NO₂, mesurés lors des TPD réalisées sur les échantillons stabilisés ayant été ou non en contact avec du NC (« Normal 1 » et « Normal 2 »), sont similaires. La perte de capacité d'adsorption des NO_x observée au paragraphe I.3, après que le catalyseur ait été mis en contact avec du NC (« Normal 2 »), ne semble donc pas être due à une modification de la nature des espèces adsorbées.

III CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Les modifications, en termes d'activité catalytique vis-à-vis de l'adsorption des NO_x, des matériaux étudiés entre les essais « Normal 1 » et « Normal 2 » suggèrent que leur mise en contact avec du noir de carbone a entraîné une modification de leur structure. La caractérisation de celle-ci par BET et MET a donc été réalisée à deux états de vieillissement des matériaux différents : à la suite des essais « Normal 1 » et à la suite des essais « Normal 2 ».

III.1 *Mesure de la surface spécifique et volume poreux*

Le Tableau 22 présente la taille et le volume moyens des pores ainsi que les surfaces spécifiques, mesurés pour chaque échantillon.

		Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille des pores (Å)
Al ₂ O ₃	<i>Normal 1</i>	188,20	0,59758	123,89
	<i>Normal 2</i>	183,75	0,58246	124,02
Pt/Al ₂ O ₃	<i>Normal 1</i>	189,53	0,57454	118,00
	<i>Normal 2</i>	186,71	0,57620	121,11
Ba/Al ₂ O ₃	<i>Normal 1</i>	147,58	0,42663	113,12
	<i>Normal 2</i>	134,89	0,40643	118,24
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	<i>Normal 1</i>	142,56	0,41472	114,08
	<i>Normal 2</i>	136,11	0,40753	117,78

Tableau 22: Résultats obtenus par la méthode BET sur les 4 catalyseurs étudiés avant et après vieillissement pas le NC

Nous pouvons remarquer que la surface spécifique, le volume poreux moyen et la taille moyenne des pores des matériaux diminuent légèrement après que ceux-ci aient été mis en contact avec le noir de carbone sous flux réactionnel (NO/O₂ ou NO₂/O₂ à 300°C).

III.2 Microscopie électronique à transmission

III.2.1 Al_2O_3

Les clichés MET obtenus pour Al_2O_3 avant et après mise en contact avec du NC sont présentés dans la Figure 45. Nous rappelons que, entre les essais « Normal 1 » et « Normal 2 », l'alumine a perdu 15% de sa capacité de stockage des NO_x .

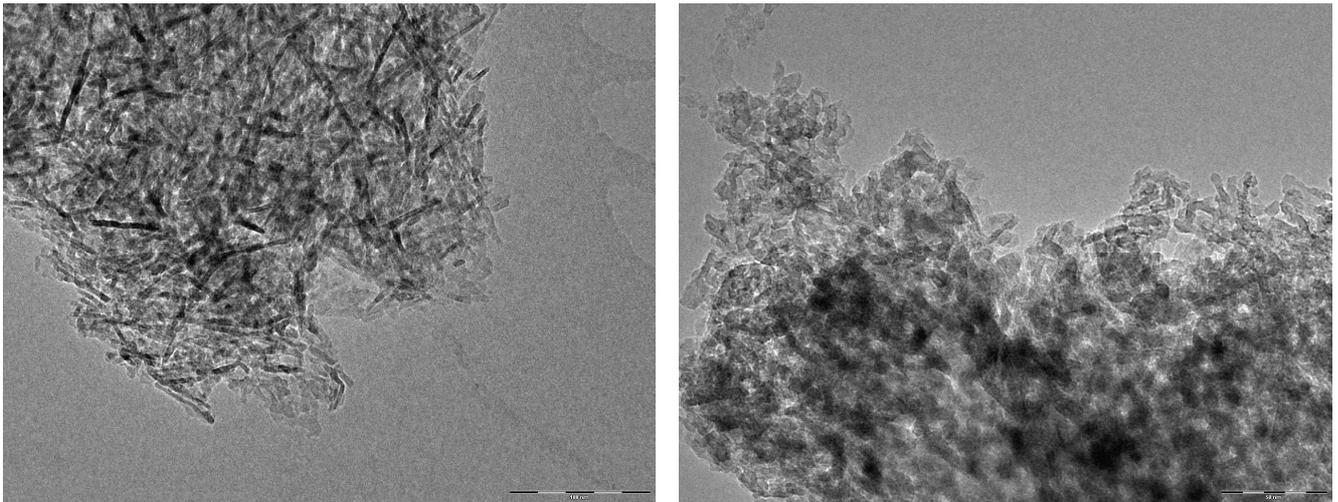


Figure 45 : Clichés MET de Al_2O_3 suite à Normal 1 (gauche) et Normal 2 (droite) ; les échelles (en bas à droite de chaque cliché) correspondent à 100 nm pour Normal 1 et 50 nm pour Normal 2

Nous pouvons observer que, à l'état initial, la structure de l'alumine est sous forme de nanofilaments, qui semblent avoir une section commune (2 à 4 nm de diamètre) mais de longueur variable (10 à 50 nm). Après contact avec le NC (Normal 2), la structure de Al_2O_3 est encore filamenteuse, néanmoins les filaments sont d'une taille différente. Bien que la section des filaments ne semble pas varier, leur longueur maximale est de 25 nm. Avec un agrandissement plus important des clichés, nous pouvons voir que les plans cristallins de l'alumine ne semblent pas affectés par la modification de structure du matériau.

III.2.2 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Dans le cas du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, les clichés obtenus avant et après contact avec le NC sont présentés dans la Figure 46.

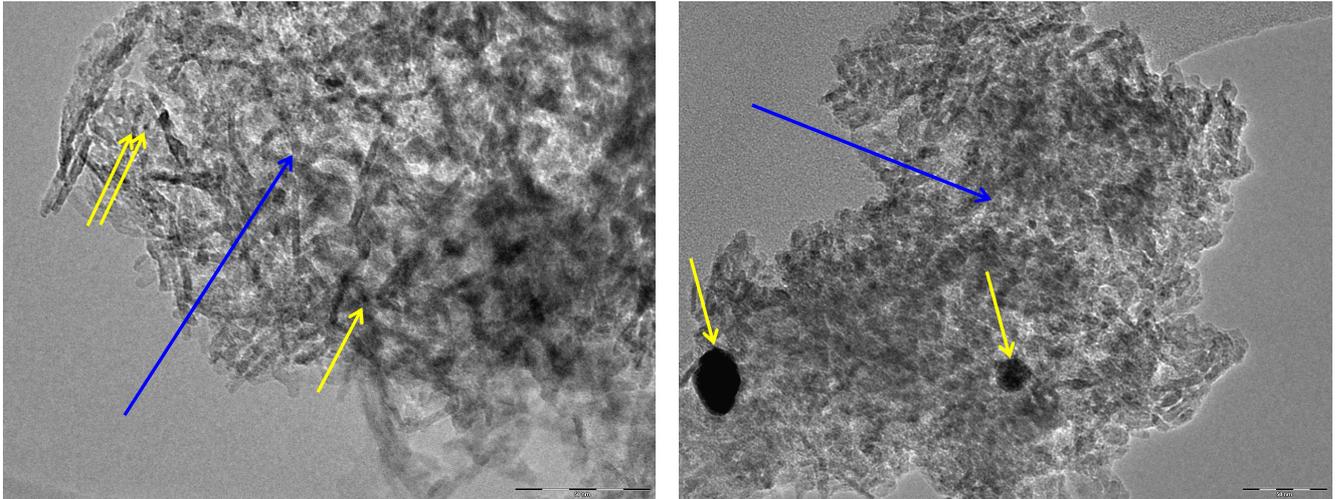


Figure 46 : Clichés MET du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ suite à Normal 1 (gauche) et Normal 2 (droite), les particules de platine sont fléchées en jaune et l'alumine en bleu ; les échelles (en bas à droite de chaque cliché) correspondent à 50 nm

Avant contact avec NC, le diamètre moyen des particules de platine est de 2 nm. La structure de l'alumine support est observée (nanofilaments). Nous pouvons noter qu'une structure similaire de l'alumine est observée par Malpartida et *al* [61], lors de l'étude d'un catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De même Yang et *al* [79] identifient un diamètre moyen des particules de platine inférieur à 3 nm sur un catalyseur 1,6% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ non vieilli. Les clichés MET que nous avons obtenus après que le catalyseur ait été mis en contact avec le NC révèlent une augmentation de la taille des particules de platine. Celles-ci peuvent atteindre 40 nm de diamètre. Le support a également subi une légère modification de structure, de manière identique à celle observée pour l'alumine seule. Il est remarquable de noter que la taille des particules atteinte est nettement supérieure à celle mesurée par Yang et *al* après un vieillissement thermique du catalyseur 1,6% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3 à 15 nm après 16 heures de vieillissement à 600°C sous 7% O_2).

III.2.3 $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les clichés MET obtenus avant et après contact avec le NC pour le matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont présentés dans la Figure 47.

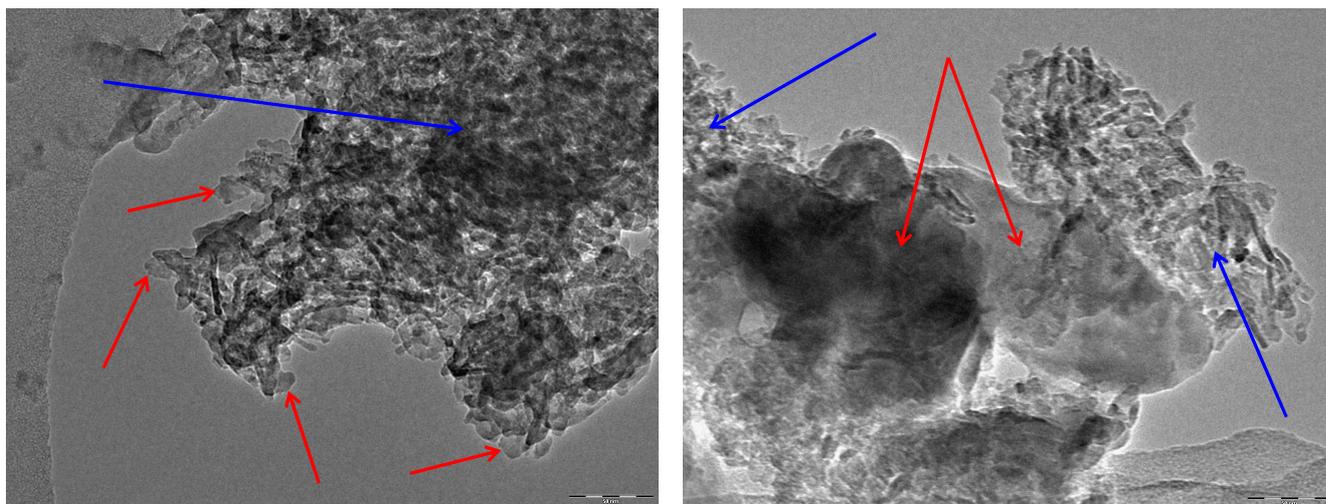


Figure 47 : Clichés MET du catalyseur $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ suite à Normal 1 (gauche) et Normal 2 (droite), les particules de baryum sont fléchées en rouge et l'alumine en bleu ; les échelles (en bas à droite de chaque cliché) correspondent à 50 nm

Avant mise en contact avec le NC, la structure de l'alumine se distingue aisément et les particules de baryum ne se localisent que sur les bords du catalyseur. Le diamètre de celles-ci est d'environ 20 nm. Leur apparence plutôt claire sur les clichés explique qu'il soit difficile d'observer le baryum superposé à Al_2O_3 . Après mise en contact du matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec le NC, les clichés MET révèlent des particules de baryum nettement agglomérées. L'agglomérat de baryum que nous pouvons voir sur le cliché de droite dans la Figure 47 atteint une largeur de 300 nm. Il est difficile, dans le cas présent, de voir si l'alumine a été altérée par la mise en contact du matériau avec le NC.

III.2.4 Pt/Ba/Al₂O₃

Les clichés MET obtenus pour le catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avant et après les essais réalisés en présence de NC sont présentés dans la Figure 48.

A la suite des essais « Normal 1 », la structure du support du catalyseur n'est pas visible. Les particules de baryum semblent en effet complètement recouvrir l'alumine. Le diamètre de celles-ci varie de 40 à 80 nm. Les particules de platine se distinguent nettement mieux que dans le cas du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en effet, elles sont de tailles plus importantes (3 à 9 nm de diamètre). Nous pouvons remarquer que la structure du catalyseur avant contact

avec NC est proche de celle observée par Piacentini et *al* [60], lors de l'étude d'un catalyseur 0,66% Pt / 33% Ba/ Al_2O_3 préparé par pyrolyse sur flamme.

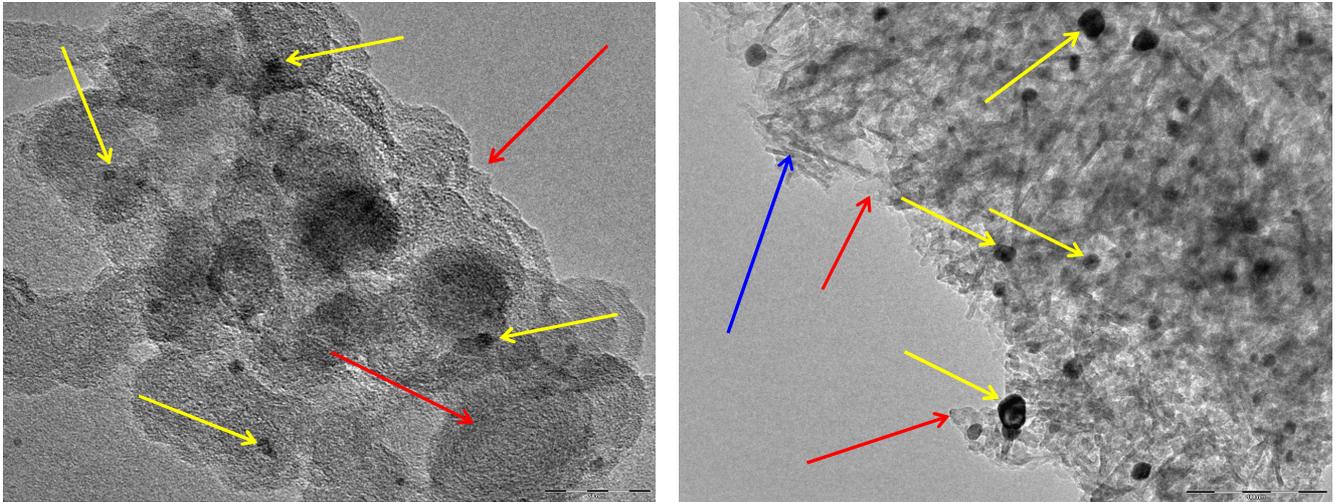


Figure 48 : Clichés MET du catalyseur Pt/Ba/ Al_2O_3 suite à Normal 1 (gauche) et Normal 2 (droite), les particules de platine sont fléchées en jaune, celles de baryum en rouge et l'alumine en bleu ; les échelles (en bas à droite de chaque cliché) correspondent à 50 nm pour Normal 1 et 100 nm pour Normal 2

A la suite des essais « Normal 2 », la structure globale du catalyseur est très différente. La structure du support Al_2O_3 apparaît nettement. Les particules de baryum ne se distinguent qu'au bord de la particule de catalyseur. Un frittage des particules de platine est également observé, avec un diamètre maximal de 25 nm. Il est intéressant de remarquer que la présence de platine semble limiter l'agglomération du baryum et que, réciproquement, cette plus faible agglomération permet de réduire le phénomène de frittage du platine ainsi que la modification structurale de l'alumine.

III.3 Conclusion

La caractérisation des échantillons avant et après leur mise en contact avec du NC, respectivement lors des essais « Normal 1 » et « Normal 2 », a montré que :

- Il y a peu de modification de la taille et du volume moyens des pores des matériaux ainsi que de leur surface spécifique.
- Les particules de platine ont subi un important frittage.
- Les particules de baryum se sont agglomérées.

IV DISCUSSION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats obtenus ont mis en évidence les phénomènes cités dans les trois conclusions présentées précédemment (Chapitre III § I.4, II.4 et III.3). Ces phénomènes nous ont amenés aux réflexions suivantes, auxquelles nous allons chercher à répondre à travers cette discussion :

- Quelles sont les causes de la diminution de la capacité d'adsorption des NO_x des catalyseurs lorsqu'ils sont mis en contact avec du NC ?
- Quelles sont les causes de l'irréversibilité du phénomène ?
- Le matériau adsorbant intervient-il dans l'oxydation du NC ?

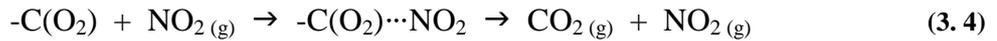
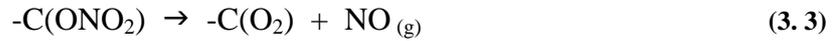
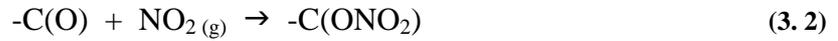
Les résultats obtenus, présentés dans les paragraphes I et II de ce chapitre, ont montré une diminution de la capacité de stockage des NO_x des matériaux lorsque ces derniers sont mis en contact avec du noir de carbone, et ce quel que soit le matériau étudié. Nous avons observé que cette diminution est plus importante si NO₂ est utilisé dans le flux réactionnel et que celle-ci est également plus marquée si le matériau étudié est dépourvu de platine. De plus, après combustion complète du NC présent dans le lit catalytique, le rapport NO₂/NO obtenu lors de l'essai « Normal 2 » à saturation du matériau en NO_x est identique à celui obtenu lors de l'essai « Normal 1 ».

Ces résultats nous permettent de conclure, dans un premier temps, que la fonction oxydante du platine ($2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$) n'est pas affectée par la présence de NC dans le lit catalytique.

IV.1 Etude de l'oxydation du noir de carbone durant la phase d'adsorption des NO_x

De nombreuses études [43, 44, 46, 48] ont montré que l'introduction de NO₂ dans le mélange réactionnel contenant O₂ permet, à 300°C, d'augmenter significativement la cinétique d'oxydation des suies, via les réactions directes et coopératives mentionnées dans le chapitre I (§ II.3.1.). Jeguirim et al [44] ont montré que NO₂ joue le rôle de « déstabilisateur »

des complexes oxygénés de surface -C(O), issus de l'adsorption de O₂ sur les sites actifs de carbones -C selon :



Lorsque la suie est en contact avec un catalyseur à base de platine, ce dernier dissocie l'oxygène sur les sites actifs (*), oxygène qui est ensuite transféré vers les sites de carbone, ce qui augmente la concentration des complexes -C(O) de surface, et ainsi la cinétique de combustion de la suie [43] :



La Figure 49 présente les émissions de CO et CO₂ mesurées au début de la phase d'adsorption des NO_x lors des essais NC1 réalisés sur les matériaux étudiés.

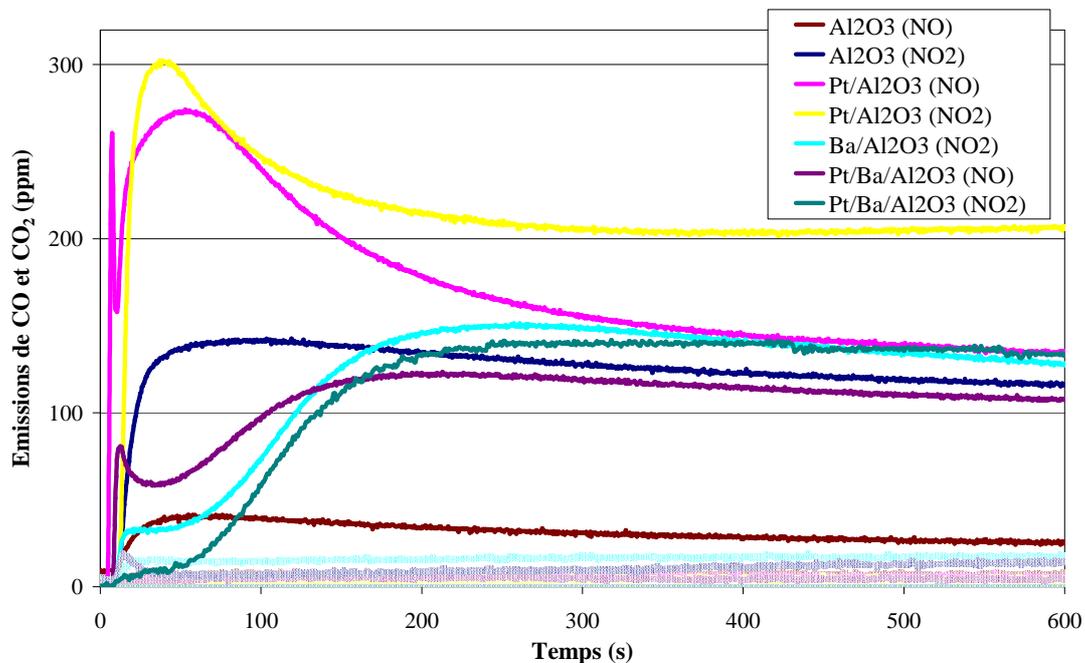


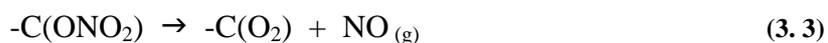
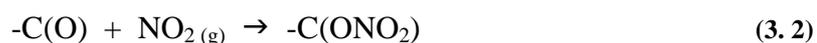
Figure 49: Emissions de CO et CO₂ mesurées au cours des 10 premières minutes de la phase d'adsorption des NO_x sur les matériaux étudiés au cours de l'essai NC1 en présence de 300 ppm NO / 10% O₂ (NO) ou 300 ppm NO₂ / 10% O₂ (NO₂)

Les émissions de CO_2 obtenues durant les premières minutes de la phase d'adsorption pour des catalyseurs ne contenant pas de baryum, sont en accord avec celles mentionnées par Jeguirim [43]. En présence de baryum, les émissions de CO_2 obtenues au début de la phase d'adsorption sont inférieures à celles mesurées en présence d'un catalyseur équivalent sans baryum (Tableau 23).

Quantité de CO_2 émis à 180 s d'adsorption ($\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$)		
Al_2O_3	NO/O_2	3,8
	NO_2/O_2	13,4
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	24,4
	NO_2/O_2	25,0
$\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO_2/O_2	7,7
$\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NO/O_2	9,4
	NO_2/O_2	5,9

Tableau 23: Quantité de CO_2 émis après 180 s d'adsorption (en $\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$) lors de l'essai « NC1 »

Le profil d'émissions de CO_2 observé en présence des matériaux contenant du baryum suggère qu'une réaction impliquant la formation de carbonate de baryum a lieu au début de la phase d'adsorption des NO_x . Néanmoins, il est connu, d'après la bibliographie [60, 61, 62], que la présence de CO_2 en phase gazeuse dans le mélange réactionnel NO/O_2 n'influence ni la capacité de stockage des NO_x des matériaux, ni la décomposition des nitrates formés. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la formation de carbonates observée au cours de nos expériences menées en présence de NC dans le lit catalytique est due à une réaction de surface entre les complexes de surfaces $-\text{C}(\text{O}_2)$ (formés selon (3.3)) et les sites Ba selon :



Les sites de baryum en contact avec une particule de NC pourraient donc donner lieu à la formation de carbonates, au détriment de la formation de nitrates. Néanmoins, quel que soit le catalyseur contenant du baryum, cette quantité de BaCO₃ formée n'explique pas, à elle seule, la diminution des capacités de stockage des NO_x de ces matériaux lorsqu'ils sont en mélange avec le NC dans le réacteur. En effet, un calcul de la quantité de BaCO₃ formée peut être réalisé à partir de la différence entre les quantités de CO₂ émises en présence d'un matériau contenant du baryum et de son équivalent dépourvu de baryum. Cette approche, présentée dans le Tableau 24, révèle que la quantité de sites Ba affectés par la formation de BaCO₃ n'excède pas 30% de la perte de CSN mesurée. De plus, les catalyseurs dépourvus de baryum voient également leur CSN diminuer, alors qu'il ne semble pas y avoir formation de carbonates dans ce cas ci.

	Δ_{CO_2}	$\% \Delta_{CSN}$
Ba/Al₂O₃ (NO₂/O₂)		
	$CO_2 (Al_2O_3 (NO_2)) - CO_2 (Ba/Al_2O_3 (NO_2)) = 5,7 \mu mol/g_{cata}$	$\Rightarrow 2,4\%$
Pt/Ba/Al₂O₃ (NO/O₂)		
	$CO_2 (Pt/Al_2O_3 (NO)) - CO_2 (Pt/Ba/Al_2O_3 (NO)) = 15,0 \mu mol/g_{cata}$	$\Rightarrow 21,4\%$
Pt/Ba/Al₂O₃ (NO₂/O₂)		
	$CO_2 (Pt/Al_2O_3 (NO_2)) - CO_2 (Pt/Ba/Al_2O_3 (NO_2)) = 19,1 \mu mol/g_{cata}$	$\Rightarrow 31,8\%$

Tableau 24: Différence entre les quantités de CO₂ émis durant les 150 premières secondes de la phase d'adsorption entre un catalyseur contenant Ba et son équivalent sans Ba (Δ_{CO_2}) et rapport $\Delta_{CO_2} / (CSN_{Normal 1} - CSN_{NC1}) \times 100$ (% Δ_{CSN})

Les vitesses d'oxydation du NC mesurées durant la phase d'adsorption des NO_x, lorsque le matériau atteint la saturation, sont présentées dans le Tableau 25. Il apparaît nettement que la présence d'un matériau adsorbant n'influence aucunement la combustion du noir de carbone.

Vitesse d'oxydation du NC à saturation en NO_x (μg/s/g_{Cinitial})

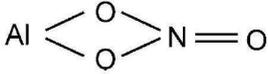
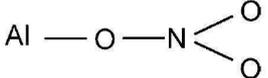
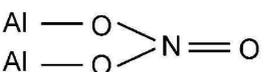
Al ₂ O ₃	NO/O ₂	négligeable
	NO ₂ /O ₂	7,4
Pt/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	6,5
	NO ₂ /O ₂	10,8
Ba/Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	6,2
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	6,7
	NO ₂ /O ₂	6,8

Tableau 25 : Vitesses d'oxydation spécifiques du NC (μg/s/g_{Cinitial}) calculée à saturation du matériau en NO_x

IV.2 Etude de l'adsorption des NO_x sur les matériaux Al₂O₃ et Ba/Al₂O₃

IV.2.1 Adsorption des NO_x sur l'alumine

Les études présentées dans la littérature sur l'adsorption, la désorption ou la réduction des NO_x sur l'alumine sont peu nombreuses. Néanmoins, les essais réalisés dans notre étude ont mis en évidence une certaine capacité de stockage des NO_x de ce composé en présence de NO₂ et O₂ dans la phase gazeuse. Toops et *al* [80] ont étudié le comportement de γ-Al₂O₃ vis-à-vis du stockage des NO_x en présence de 500 ppm NO, 500 ppm NO / 5% O₂ et 500 ppm NO₂ à 250°C. Ces auteurs proposent que les espèces nitrates formées à la surface de l'alumine les plus stables sont sous la forme suivante :

- Nitrate de chélation bidenté (majoritaire) : 
- Nitrate monodenté (majoritaire) : 
- Nitrate de liaison bidenté (minoritaire) : 

Selon ces auteurs les NO_x stockés sur l'alumine seraient majoritairement sous forme de AlNO₃ et minoritairement sous forme de Al₂NO₃.

Dans notre étude, lors des essais réalisés sur Al₂O₃ non vieilli en absence de NC (Normal 1), nous avons obtenu un rapport entre la quantité de NO émise durant l'ensemble de la phase d'adsorption (NO_{émis}) et la quantité de NO_x adsorbée (NO_{x ads}) de :

$$\text{NO}_{\text{émis}} / \text{NO}_{\text{x ads}} = 0,55$$

Sur la base des résultats de Toops et al 2005 [80], nous pouvons proposer que les réactions intervenant dans le stockage des NO_x sur Al₂O₃ sont les suivantes :



La réaction de formation de AlNO₃ serait majoritaire et représenterait 90% de la quantité de NO_x adsorbée. D'autres études mettent également en évidence le stockage des NO_x sur Al₂O₃ [81-83].

IV.2.2 Adsorption des NO_x sur le baryum

Les réactions intervenant dans le stockage des NO_x sur le baryum sont largement étudiées dans la littérature et ont été présentées dans le chapitre « Etude bibliographique » (Chapitre I § II.2.3). Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude sur le matériau Ba/Al₂O₃, en présence de NO₂/O₂, ont montré une importante capacité de stockage de ce matériau (430 μmol/g_{cata}). Néanmoins, nous avons pu observer que l'alumine, utilisée comme support, présente également une capacité à stocker les NO_x dans des conditions similaires, et est certainement à l'origine d'une part non négligeable de l'adsorption des NO_x sur le matériau Ba/Al₂O₃. Il est, de plus, fort probable que la présence de baryum dans le matériau entraîne le recouvrement d'une partie des sites actifs de Al₂O₃ et diminue ainsi la capacité d'adsorption de celle-ci. Néanmoins, les clichés MET obtenus pour le matériau Ba/Al₂O₃ (§ III.2.3) ne permettent pas de quantifier cette part de recouvrement.

Une comparaison des profils d'émission de NO_x observés durant la TPD révèle que les émissions de NO₂ mesurées en dessous de 425°C en présence du matériau Ba/Al₂O₃ (NO₂/O₂) correspondent aux émissions de NO₂ obtenues en présence de Al₂O₃ (NO₂/O₂). La Figure 50 illustre la déconvolution du profil d'émissions de NO_x observé en présence du catalyseur Ba/Al₂O₃.

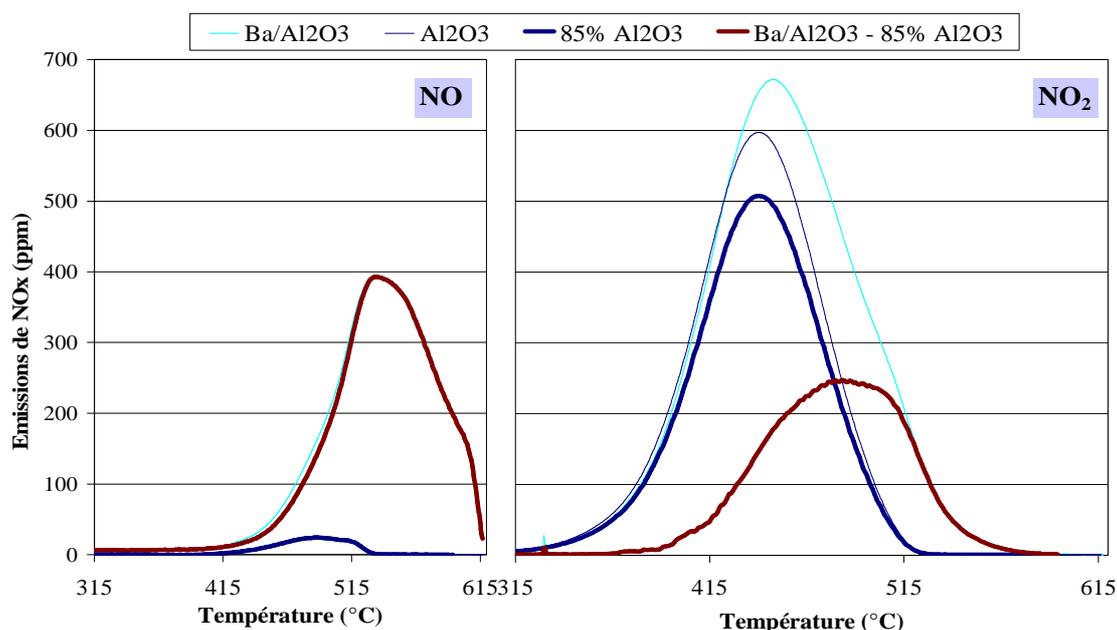


Figure 50: Déconvolution des profils d'émission de NO et NO₂ obtenus lors de la TPD en présence du matériau Ba/Al₂O₃

Cette déconvolution met en évidence la participation des différents sites de stockage : Al et Ba. 85% des sites de stockage mesurés sur l'alumine, dans le cas de l'essai Al₂O₃ (NO₂/O₂), correspondant au pourcentage molaire (équivalent en NO_x) représenté par une teneur de 80% massique d'alumine dans le matériau Ba/Al₂O₃. La différence entre les émissions de NO₂ totales issues du matériau Ba/Al₂O₃ et 85% des émissions de NO₂ obtenues en présence de Al₂O₃ sous flux NO₂/O₂ (schématisé par la courbe bordeaux à droite de la Figure 50), correspond alors aux espèces nitrates stockées uniquement sur des sites baryum, se désorbant en NO₂. Le même raisonnement est suivi pour estimer les émissions de NO issues de la désorption des NO_x stockés sur le baryum (courbe bordeaux à gauche de la Figure 50).

La Figure 51 illustre la même déconvolution, en présentant les profils d'émission de NO_x (NO+NO₂) obtenus lors de la TPD réalisée en présence du matériau Ba/Al₂O₃. La CSN du matériau Ba/Al₂O₃ étant de 430 μmol/g_{cata}, il semble que 168 μmol/g_{cata} de NO_x soit adsorbées sur les sites d'alumine (0,85 x 210 = 168 μmol/g_{cata}). Ainsi, 61% des NO_x stockées sur le catalyseur Ba/Al₂O₃ le serait donc sur des sites de baryum ((430-168)x100 / 430 = 61%).

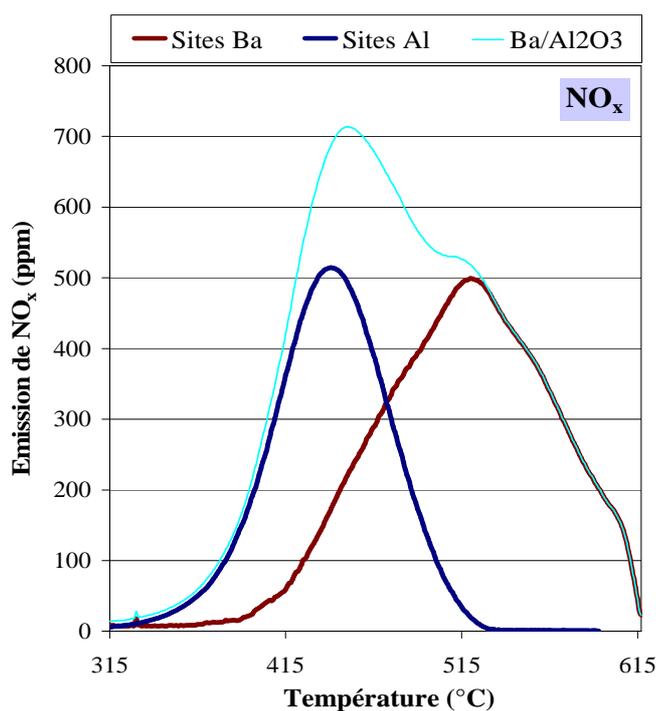


Figure 51 : Déconvolution des profils d'émission de NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$) obtenus lors de TPD en présence du matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$

IV.3 Influence du contact entre le carbone et les matériaux dépourvus de platine sur la capacité de stockage des NO_x

IV.3.1 Effet de la présence de noir de carbone sur l'activité des sites d'adsorption du matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En présence de NC, la capacité de stockage des matériaux dépourvus de platine chute de 43% et 55%, respectivement pour Al_2O_3 et le matériau $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nous avons également observé, lors des TPD réalisées en présence de NC, une déstabilisation des espèces nitrates stockées, ainsi qu'une différence de distributions entre produits obtenus (diminution du rapport NO_2/NO_x).

De même qu'en absence de NC, nous avons cherché à déconvoluer le profil d'émission de NO_x obtenu au cours de la TPD réalisée en présence du mélange (NC - $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$). 85% du profil d'émissions obtenu en présence du mélange (NC - Al_2O_3) a donc été retranché du profil du mélange (NC - $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$). La Figure 52 met en évidence les

émissions de NO_x ainsi estimées comme provenant des sites de baryum et des sites d'alumine, lors de la TPD effectuée en présence du mélange (NC - Ba/Al₂O₃).

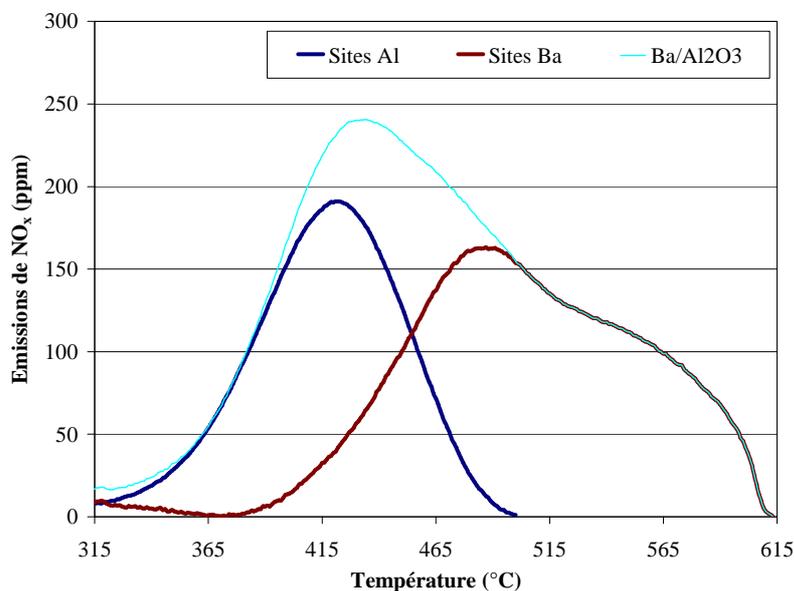


Figure 52: Déconvolution du profil d'émission de NO_x (NO+NO₂) obtenu lors de la TPD en présence du mélange NC - Ba/Al₂O₃

Les quantités de NO_x stockées sur les sites Ba et les sites Al, selon la déconvolution proposée, sont présentées dans le Tableau 26. Nous pouvons constater que la présence de NC inhibe la capacité de stockage des NO_x sur les sites Al comme sur les sites Ba du matériau Ba/Al₂O₃. Les sites Ba présentent une diminution de CSN plus marquée que les sites Al.

	Sites Al	Sites Ba	Ba/Al ₂ O ₃
<u>En absence de NC</u>			
CSN (μmol/g _{cata})	168	262	430
Part de la CSN totale	39%	61%	
<u>En présence de NC</u>			
CSN (μmol/g _{cata})	96	99	195
Part de la CSN totale	49%	51%	
Diminution de CSN	43%	62%	55%

Tableau 26: Quantités de NO_x stockées sur Ba et/ou Al (en μmol/g_{cata}) en présence et en absence de NC ainsi que la diminution de CSN associée à la présence de NC

IV.3.2 Etude des émissions de CO/CO₂ en TPD obtenues pour les matériaux Al₂O₃ et Ba/Al₂O₃

Comme nous avons pu le voir précédemment, la formation de carbonates de baryum, concurrentielle à la formation de nitrates, ayant lieu au début de la phase d'adsorption (Figure 49), n'explique pas à elle seule la diminution de la capacité d'adsorption des NO_x des matériaux lorsque ceux-ci sont étudiés présence de NC.

Lors des TPD réalisées sous N₂, en présence des mélanges (NC - Al₂O₃) et (NC - Ba/Al₂O₃), nous avons observé des émissions de CO et CO₂ (Tableau 27). La Figure 53 présente l'allure de ces émissions de CO et CO₂ obtenues lors des TPD en fonction de la température. Ces émissions peuvent provenir de diverses sources d'oxygène présentes dans le mélange (NC - matériau) à la fin de la phase d'adsorption des NO_x.

Quantités émises durant la TPD (μmol/g_{cata})

		CO	CO ₂	Equivalent en O
Al ₂ O ₃	NO/O ₂	85	70	225
	NO ₂ /O ₂	170	180	530
Ba/Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	180	340	860

Tableau 27: Quantités de CO et CO₂ émises (μmol/g_{cata}) et équivalent en émissions d'oxygène (μmol/g_{cata}) durant les TPD réalisées en présence de NC (essai NC1) sur les matériaux Al₂O₃ et Ba/Al₂O₃

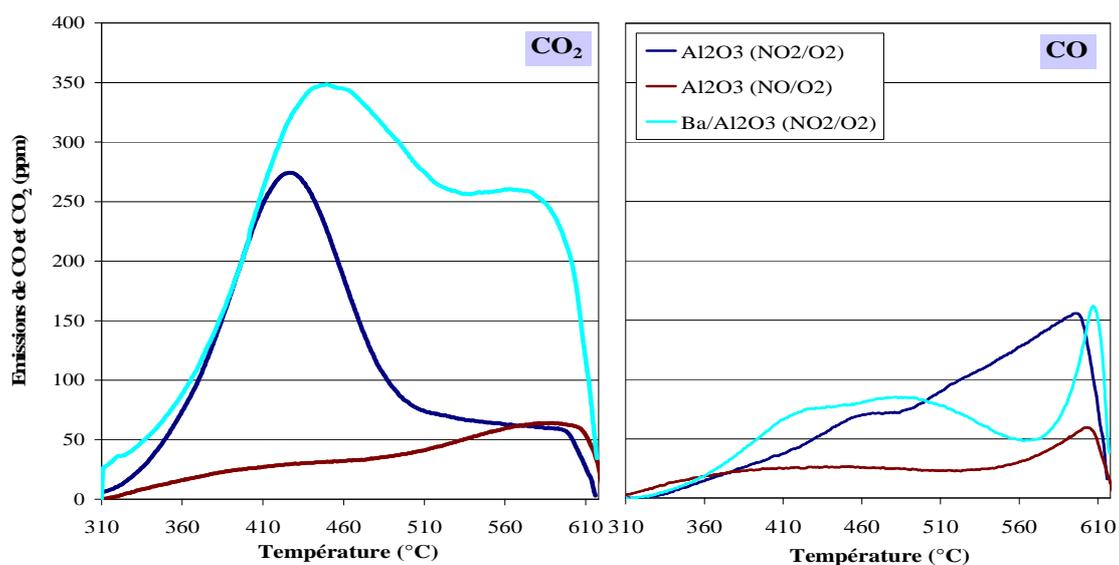


Figure 53: Emissions de CO et CO₂ obtenues lors des TPD réalisées en présence de NC (essai NC1) sur les matériaux Al₂O₃ et Ba/Al₂O₃ en fonction de la température

IV.3.2.1 TPD en présence du matériau Al_2O_3

En présence du mélange (NC - Al_2O_3), les quantités de CO et CO_2 émises lors de la TPD réalisées sous N_2 peuvent provenir de plusieurs sources d'oxygène distinctes dans le mélange, dont les principales sont énumérées ci-dessous :

(1) Oxygène adsorbé sur le carbone

Le noir de carbone, comme l'a montré entre autre Jeguirim [42], présente une capacité d'adsorption de l'oxygène de $650 \mu\text{mol/g}_C$ dans des conditions similaires aux nôtres, par la formation de complexes de surface $-\text{C}(\text{O})$ et $-\text{C}(\text{O}_2)$ (flux gazeux contenant 10% O_2 à 300°C). La masse de NC se trouvant dans le lit catalytique au début de la TPD étant de 180 mg, l'oxygène pouvant être émis par cette source est de $(650 \times 0,18) / 1,24 = \mathbf{95} \mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$.

(2) Oxygène adsorbé sur le matériau

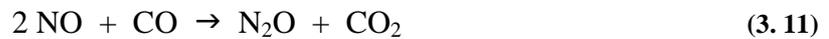
Il est probable que l'alumine présente, comme le carbone, une capacité à stocker l'oxygène. Il est possible de quantifier l'oxygène adsorbé sur l'alumine au regard de l'essai réalisé en présence du mélange (NC - Al_2O_3) sous flux NO/O_2 . En tenant compte de la source (1), l'oxygène stocké sur l'alumine peut être estimé à $225 - 95 = \mathbf{130} \mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$.

(3) Combustion du NC par NO_2 libéré

La désorption des nitrates stockés sur Al_2O_3 en absence de NC se fait sous forme NO_2 . En présence de NC, NO est majoritairement émis. Nous pouvons donc supposer que, lors de la TPD, NO_2 issu de la désorption des nitrates réagit avec le NC pour former NO. Quelle que soit la réaction de combustion intervenant (directe ou coopérative), une mole de NO_2 désorbée permet de fournir une mole de O. En effet, dans le cas où la réaction coopérative de combustion du carbone a lieu (réaction 1.51), l'oxygène intervenant en tant que réactif doit être présent dans le mélange (NC – matériau) et est donc implicitement compris en (1) et/ou en (2). L'oxygène disponible par la combustion du NC par NO_2 peut donc être estimé à $\mathbf{85} \mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$, valeur correspondant à la quantité de NO_x désorbée au cours de la TPD en présence du mélange (NC - Al_2O_3).

(4) Oxygène disponible par la réduction des NO_x non retrouvés

Le déficit en N observé entre la quantité de NO_x considérée comme adsorbée et celle réellement désorbée est probablement la conséquence de la réduction d'une partie des NO_x émis lors de la TPD. Cette réduction de NO par CO est possible à haute température et peut entraîner la formation de N₂O ou de N₂. La formation de N₂O est toutefois peu probable étant donné sa réduction par le carbone dans une large gamme de température, selon les réactions (3. 12) à (3. 13) [8, 84-87]. 35 μmol/g_{cata} ne sont pas retrouvés entre la phase d'adsorption et celle de désorption, ainsi, la quantité d'oxygène pouvant être disponible par la réduction des NO_x non retrouvés peut être estimé à 35 x 2 = **70** μmol/g_{cata}.



Ces quatre sources possibles d'oxygène dans le mélange (NC – Al₂O₃), disponibles lors de la TPD réalisée sous N₂, permettent d'expliquer l'émission de 380 μmol/g_{cata} de O sous forme de CO et CO₂, soit 72% de la quantité totale émise.

Il est donc fort probable que d'autres sources d'oxygène soient présentes dans le mélange (NC – Al₂O₃) étudié sous flux de NO₂/O₂ :

(5) *Oxygène libéré lors de la désorption des nitrates*

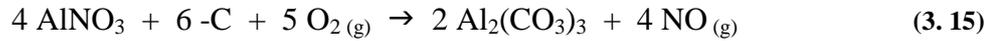
Lors de la désorption des nitrates stockés sur Al₂O₃, il est possible que de l'oxygène soit libéré. Il est néanmoins difficile d'estimer cette valeur étant donné que les réactions d'adsorption et de désorption des NO_x sur Al₂O₃ sont peu étudiées.

(6) *Oxygène libéré lors de la désorption des carbonates*

La diminution de la CSN des matériaux étudiés peut être liée à la formation de carbonate d'aluminium à la surface du matériau, concurrentielle à la formation des nitrates. La désorption de ces carbonates entraînerait alors, en TPD, l'émission de CO et de CO₂ selon la réaction :



Ainsi, nous pouvons proposer que la diminution de la capacité de stockage de Al₂O₃ en présence de NC est liée à la formation de carbonates d'aluminium. Cette formation de carbonates n'a cependant lieu que si des nitrates sont préalablement adsorbés. Nous proposons donc la participation d'une réaction de surface entre les nitrates et le carbone selon :



Cette réaction, faisant intervenir les espèces nitrates adsorbées, peut également avoir lieu au cours de la TPD. La diminution de la stabilité des espèces NO_x stockées sur Al₂O₃ en présence de NC peut d'ailleurs en être la principale conséquence.

IV.3.2.2 TPD en présence du matériau Ba/Al₂O₃

En présence du matériau Ba/Al₂O₃, le même raisonnement quant aux sources d'oxygène disponible peut être suivi. Les quantités d'oxygène émises lors de la TPD, sous forme de CO et CO₂, sont très importantes et peuvent provenir du même type de sources proposées dans le cas de l'alumine. Toutefois, les sources (2), (5) et (6) permettent, en plus, de libérer de l'oxygène via, respectivement, les espèces BaO, Ba(NO₃)₂ et BaCO₃.

Nous avons pu voir que l'alumine et le baryum présentent un comportement vis-à-vis du stockage des NO_x proche. Nous pouvons donc supposer que leur comportement vis-à-vis du stockage des carbonates, concurrentiel à celui des nitrates, l'est également. A ce titre, la diminution de la capacité de stockage du matériau Ba/Al₂O₃ en présence de NC serait, comme dans le cas de Al₂O₃, liée une formation de carbonates de baryum à partir de nitrates préalablement adsorbés. La réaction intervenant serait ;



Cette réaction a également été proposée par Artioli et al [5], comme nous avons pu le mentionné dans le chapitre "Etude Bibliographique". Ces auteurs proposent que le carbone, jouant le rôle de centre réducteur, favorise la déstabilisation des nitrates adsorbés via cette réaction.

IV.4 Influence du contact carbone - catalyseur « piège à NO_x » sur la capacité de stockage des NO_x

IV.4.1 Effet du contact carbone - catalyseur lors la phase d'adsorption

Les résultats obtenus pour les essais réalisés en présence de NC sur les catalyseurs contenant du platine ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$) nous ont permis de montrer que la diminution de la capacité de stockage des NO_x des matériaux, observée lors d'un contact avec NC, est moins marquée que lors des essais réalisés en présence des matériaux Al_2O_3 et $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La présence de platine limite, de plus, la diminution des températures de désorption maximale, ainsi que la modification de la distribution des produits (NO et NO_2) obtenue en TPD en présence de NC, par rapport aux résultats obtenus en présence des matériaux Al_2O_3 et $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nous avons observé que les vitesses initiales de stockage des NO_x sont similaires durant les premières minutes de la phase d'adsorption entre les essais réalisés en absence de NC et ceux réalisés en présence de NC (Tableau 16). Cet élément nous laisse supposer que la diminution de la capacité de stockage des NO_x des matériaux est due à une déstabilisation d'une partie des espèces nitrates, après qu'ils aient été formés, en accord avec la proposition faite dans le paragraphe précédent (§ IV.3.2, réactions (3. 15) et (3. 16)).

Dans le chapitre bibliographique nous avons vu que l'adsorption des NO_x sur les sites de baryum a lieu par deux voies réactionnelles principales, appelés les routes « nitrate » et « nitrite ». La route « nitrite » a lieu sur les sites d'adsorption suffisamment proches des sites platine, avec la participation des espèces adsorbées et/ou dissociées par ce dernier, telles que NO^* , NO_2^* et O^* . Cette voie réactionnelle entraîne la formation de nitrites de baryum $\text{BaO}-\text{NO}_2$ puis de nitrates $\text{BaO}-\text{NO}_3$, avant de former des nitrates de cœur $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. La route « nitrate » ne nécessite, quant à elle, pas la présence d'espèces adsorbées sur le platine à proximité et peut donc avoir lieu sur des sites d'adsorption isolés, en présence de NO_2 en phase gazeuse.

Nous avons montré précédemment que les matériaux étudiés, Al_2O_3 et $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, présentent deux types distincts de sites de stockages des NO_x , les sites Al et les sites Ba. En présence de NC dans le lit catalytique nous pouvons estimer plusieurs types de sites

d'adsorption des NO_x : les sites situés à proximité d'une particule de carbone, ceux à proximité d'une particule de platine et ceux isolés.

Il a été montré par Jeguirim [43] que la présence de platine au contact du carbone favorise la formation de complexes oxygénés de surface (-C(O)) par la dissociation de l'oxygène sur Pt, puis par le transfert de cet oxygène du platine au carbone, améliorant ainsi la vitesse d'oxydation du NC par les réactions coopératives. L'augmentation, à proximité des sites Pt, de la concentration de ces complexes -C(O) permet d'expliquer le fait que la diminution de la CSN due au contact carbone / matériau est moins importante lorsque le catalyseur contient du platine. En effet, dans ce cas le caractère réducteur du carbone est moins important. Les réactions (3. 15) et (3. 16) n'ont alors pas lieu.

Ainsi, nous proposons que l'influence de la présence de NC dans le lit catalytique sur la formation des nitrates de baryum ou d'alumine est fonction de la proximité entre les sites d'adsorption (Al et Ba) et les sites de platine et de carbone :

- A proximité des sites de platine, les nitrates formés sont stables malgré la présence de sites de carbone dans leur environnement proche. Ces nitrates ne sont pas sujets à la réduction par le carbone situé à proximité (selon (3. 15) et (3. 16)) puisque ce dernier est essentiellement sous la forme de complexes -C(O).
- Les nitrates formés sur des sites d'adsorption éloignés des sites de platine, mais à proximité d'un site de carbone, sont en partie réduits pour former des carbonates selon les réactions (3. 15) et (3. 16).
- Les nitrates formés sur des sites d'adsorption éloignés des sites de platine et de carbone ne sont pas déstabilisés par la présence de NC.

Ces éléments expliquent le fait que, lorsque NO₂ est mis en œuvre dans le mélange gazeux réactionnel, la capacité de stockage des NO_x du catalyseur Pt/Al₂O₃ soit plus affectée par le contact carbone - matériau que lorsque NO est utilisé.

La Figure 54 schématise cette accessibilité aux sites d'adsorption, en prenant pour exemple le catalyseur Pt/Al₂O₃, étudié en présence ou non de NC et des flux gazeux NO/O₂ (fléchés en rouge) et NO₂/O₂ (fléchés en vert). Les zones appelées « Ba(NO₃)₂ et AlNO₃ (par Pt) » correspondent aux sites d'adsorption en contact avec le platine.

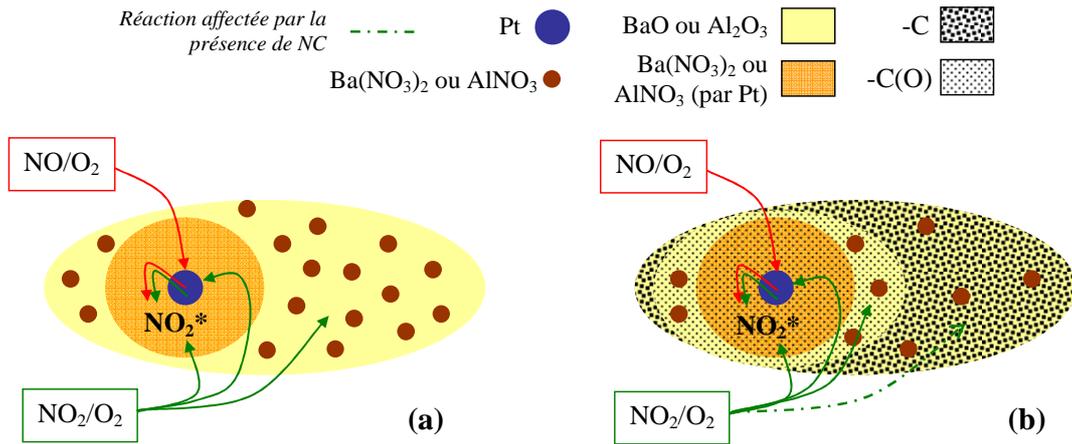


Figure 54: Accessibilité des sites de stockage de l'alumine en absence (a) ou en présence (b) de NC sur le catalyseur Pt/ Al_2O_3

IV.4.2 Effet du contact carbone - catalyseur durant la TPD

La Figure 55 met en évidence la différence entre les profils d'émissions de NO_x obtenus pour le catalyseur Pt/Ba/ Al_2O_3 en absence de NC (Normal 1) et en présence de NC (NC1), différence schématisée par les aires hachurées sur la figure.

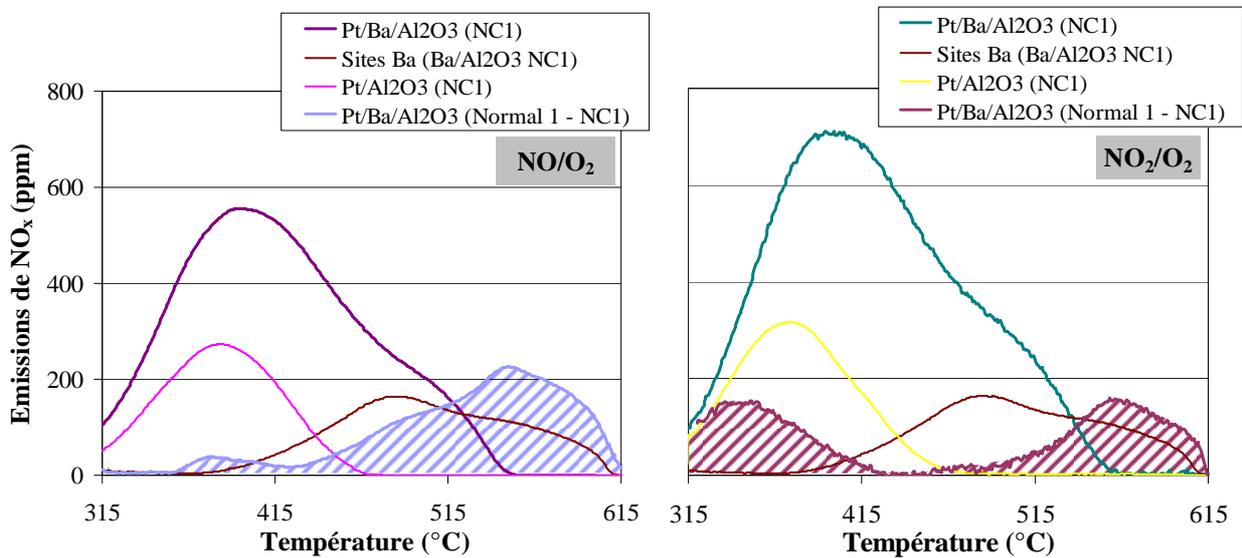


Figure 55: Mise en évidence de la différence entre les espèces nitrates stockées sur le catalyseur Pt/Ba/ Al_2O_3 en absence et en présence de NC (aire hachurées correspondant à la différence entre les émissions mesurées en Normal 1 et NC1), comparées aux émissions mesurées en présence de Pt/ Al_2O_3 et à celles attribuées aux espèces nitrates stockées sur les sites Ba lors de l'essai NC1 sur le catalyseur Ba/ Al_2O_3 (NO_2/O_2) (Figure 52)

Les zones de température où ces aires hachurées apparaissent diffèrent selon que NO ou NO₂ soit présent dans le mélange réactionnel lors de la phase d'adsorption. En effet, lorsque l'adsorption est effectuée sous flux NO/O₂ en présence de NC, les émissions de NO_x au delà de 500°C sont faibles. En revanche, sous le flux NO₂/O₂, deux types d'espèces nitrates semblent être affectés par la présence de NC, d'une part à faible température (inférieure à 430°C) et d'autre part à haute température (supérieure à 500°C).

Nous avons vu précédemment, lors de l'étude par déconvolution des profils d'émission de NO_x obtenus pour le matériau Ba/Al₂O₃, que les espèces nitrates stockées sur les sites Al et Ba ne se désorbent pas aux mêmes températures. En présence de platine dans le matériau, ces températures de désorption sont globalement diminuées. Il est néanmoins fort probable que les nitrates adsorbés sur l'alumine conservent une température de désorption plus faible que ceux adsorbés sur le baryum. Les plus faibles émissions de NO_x observées en dessous de 430°C, lors de la TPD effectuée en présence de NC à l'issue de la phase d'adsorption sous flux NO₂/O₂, semble donc indiquer que la présence de NC dans le lit catalytique affecte les sites de stockage Al.

D'autre part, quel que soit le mélange réactionnel utilisé, la présence de NC affecte les espèces nitrates et nitrites les plus stables. Nous pouvons rappeler qu'en présence de NC dans le lit catalytique, le bilan azote entre la phase d'adsorption et la TPD n'est pas vérifié. Les résultats présentés par la Figure 55 nous permettent de proposer que les émissions de NO_x non observées en TPD en présence de NC sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ sous flux NO/O₂, ainsi qu'au dessus de 500°C sous flux NO₂/O₂, sont liées d'une part à une inhibition du stockage des NO_x sur des sites Ba, et d'autre part, à une réduction en N₂ des NO_x désorbés au-delà de 500°C selon la réaction ci-dessous. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse établie au § IV.3.2 (réactions (3. 10) à (3. 13)).



IV.5 Vieillessement des catalyseurs suite à leur contact avec NC

Les capacités de stockage des NO_x des matériaux Al₂O₃ et Ba/Al₂O₃ mesurées lors de l'essai « Normal 2 » sont inférieures aux CSN de ces mêmes matériaux avant leur mise en contact avec NC, calculées lors de l'essai « Normal 1 ». Cependant les profils d'émissions de

NO_x obtenus en TPD sont similaires. Les clichés obtenus en microscopie en transmission électronique montrent quant à eux une modification structurale de ces matériaux, particulièrement du baryum, qui s'agglomère. La diminution de leur activité vis-à-vis du stockage des NO_x semble donc liée à une diminution du nombre des sites d'adsorption accessibles au NO₂ en phase gazeuse.

En présence de platine dans les catalyseurs, la diminution de CSN mesurée entre les essais « Normal 1 » et « Normal 2 » est nettement plus importante. Les clichés MET ont mis en évidence un important frittage des particules de platine. Un tel frittage entraîne une diminution de la proximité entre les sites d'adsorption et les sites de platine. En présence de baryum, le stockage des NO_x par la route « nitrite » se voit très affecté par le frittage du platine.

Aux vues de la désactivation des catalyseurs étudiés, la question pouvant être posée est à quel moment de la séquence d'essais réalisée en présence de NC ce vieillissement intervient-il. Il apparaît que la désactivation des catalyseurs contenant du platine est progressive au cours des essais « NC1 » à « Normal 2 », avec généralement une variation de comportement plus marquée entre « NC1 » et « NC2 ». Le frittage du platine ne semble donc pas être plus important lors de la combustion complète du NC à la fin de l'essai « NC4 » que lors des TPD sous N₂ réalisées en présence de NC lors des essais qui précèdent.

En revanche, le matériau Ba/Al₂O₃ est très affecté par la première mise en contact avec NC, puisque la CSN décroît fortement entre « Normal 1 » et « NC1 » mais augmente entre « NC1 » et « NC2 », pour se stabiliser ensuite. L'agglomération du baryum observé sur les clichés MET a donc lieu lors du premier essai en présence de NC (NC1), certainement durant la TPD.

V CONCLUSION

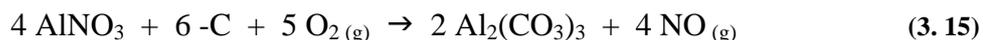
Dans ce chapitre, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de la présence de noir de carbone sur les mécanismes d'adsorption des NO_x par des catalyseurs modèles constitués de platine et/ou baryum supporté sur Al₂O₃.

Il est apparu que la présence de noir de carbone entraîne une diminution de la capacité de stockage des NO_x des matériaux étudiés. Il a été proposé que cette diminution de CSN est due à la formation de carbonates de baryum ou d'aluminium. Deux processus de formation de carbonates ont été mis en évidence :

➤ Lors de la mise en contact d'un matériau contenant du platine avec le mélange réactionnel (NO₂/O₂ ou NO/O₂), l'oxydation du carbone par NO₂ et O₂ conduit à la formation de complexes oxygénés de surface -C(O₂) qui réagissent, lors des premiers instants de la phase d'adsorption des NO_x, avec les sites Ba situés à proximité selon :



➤ Une réaction entre les nitrates formés à la surface du matériau sur les sites Al ou Ba et les sites de carbone situés à proximité s'opère selon :



La présence de platine dans le matériau augmente localement la concentration en complexes oxygénés de surface -C(O). Le carbone sous cette forme est moins réducteur, ce qui favorise la stabilité des espèces nitrates stockées. Les réactions (3. 15) et (3. 15) sont inhibées. Le Tableau 29 récapitule les réactions de stockage des NO_x affectées ou non par la présence de NC, selon le type de site concerné.

Matériau	Stockage sur les sites Al	Stockage sur Les sites Ba	Combustion du carbone par les réactions directes et coopératives
Al ₂ O ₃	Affecté		×
Pt/Al ₂ O ₃	Peu affecté		×
Ba/Al ₂ O ₃	Affecté	Affecté	×
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	Peu affecté	Peu affecté	×

Tableau 29: Récapitulation des réactions affectées par la présence de NC, selon le type de sites où les composés sont à proximité

Il a été montré que cette diminution de capacité de stockage des NO_x en présence de NC est irréversible lorsque la totalité du NC a été éliminée par combustion ménagée. La présence de NC entraîne effectivement le frittage progressif des particules de platine, ainsi qu'une agglomération du baryum, intervenant lors de la première montée en température sous azote en présence de NC. Ces deux phénomènes de vieillissement des catalyseurs, étudiés en présence de NC, entraînent une diminution de la proximité entre les sites de platine et les sites de baryum, condition essentielle au stockage des NO_x par la route « nitrite ».

La présence d'un matériau adsorbant dans le catalyseur n'a que peu d'effet sur la combustion du carbone lors des phases d'adsorption des NO_x à 300°C. Néanmoins, lors des TPD réalisées sous azote de 300°C à 600°C, des phénomènes permettant de stocker de l'oxygène de diverses manières dans le mélange NC / matériau permet d'apporter une source d'oxygène importante, disponible pour oxyder le noir de carbone.

CHAPITRE IV

*« Etude de l'influence de la présence
de noir de carbone sur le
fonctionnement du DPNR »*

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NOIR DE CARBONE SUR LE FONCTIONNEMENT DU DPNR	125
I ETUDE DU DPNR EN MODE « NORMAL »	126
I.1 PHASE D'ADSORPTION DES NO _x	126
I.1.1 Comportement en absence de noir de carbone	126
I.1.2 Comportement en présence de noir de carbone	128
I.2 PHASE DE DESORPTION DES NO _x	129
I.2.1 Comportement en absence de noir de carbone	129
I.2.2 Comportement en présence de noir de carbone	131
I.3 VIEILLISSEMENT DU DPNR SUITE AU CONTACT CARBONE / CATALYSEUR	133
I.3.1 Phase d'adsorption des NO _x	133
I.3.1.1 Influence de la masse de NC introduite	135
I.3.2 Phase de désorption des NO _x	137
I.3.2.1 Influence de la masse de NC introduite	139
I.4 DISCUSSION	140
I.4.1 Phase d'adsorption	140
I.4.2 Phase de désorption	142
I.4.3 Vieillissement du DPNR suite au contact carbone – catalyseur	143
II ETUDE DU DPNR EN MODE « CYCLE »	144
II.1 ETUDE EN ABSENCE DE NOIR DE CARBONE	144
II.1.1 Conditions initiales	144
II.1.2 Variation des durées de phase pauvres et riches	147
II.2 ETUDE EN PRESENCE DE NOIR DE CARBONE	148
II.3 VIEILLISSEMENT DU DPNR SUITE AU CONTACT CARBONE / CATALYSEUR	150
II.4 DISCUSSION	152
II.4.1 Fonctionnement en absence de NC	152
II.4.2 Fonctionnement en présence de NC	154
II.4.3 Vieillissement du DPNR suite au contact carbone / catalyseur	156
III CONCLUSION	157

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NOIR DE CARBONE SUR LE FONCTIONNEMENT DU DPNR

Le système catalytique commercialisé par Toyota étudié dans ce travail, le DPNR (Diesel Particulates NO_x Reduction), possède une fonction filtre à particules, liée à la structure du monolithe, couplé à une fonction de stockage et de réduction des NO_x. Nous avons montré, dans le chapitre III, que les fonctions oxydation des suies et « piège à NO_x » interagissent entre elles. En effet, il a été observé, d'une part, que la présence d'un matériau adsorbant ne favorise pas l'oxydation des suies durant la phase d'adsorption et, d'autre part, que la combustion des suies a un effet inhibiteur sur le stockage des NO_x.

L'intérêt de ce chapitre est de vérifier si l'effet du contact carbone - matériau, observé lors de l'étude des catalyseurs modèles (Chapitre III), est observé dans le cas d'un catalyseur quatre voies commercial. Pour cela, le comportement du catalyseur DPNR vis-à-vis du stockage et de la désorption des NO_x est étudié en présence et en absence de NC. Les essais ont été mis en œuvre en mode « normal » ainsi qu'en mode « cyclé », afin de se rapprocher au mieux des conditions de fonctionnement réelles. De même que lors de l'étude des catalyseurs modèles, des séquences d'essais, visant à vérifier si l'effet inhibiteur du contact carbone - DPNR est réversible ou non une fois la totalité du noir de carbone initialement introduit éliminé, ont été réalisées.

I ETUDE DU DPNR EN MODE « NORMAL »

Le DPNR a été étudié dans un premier temps en mode « normal ». Nous rappelons que le mode appelé « normal » (Chapitre II § IV.4) comprend une phase d'adsorption des NO_x , en présence d'un mélange simple à 300°C , jusqu'à atteindre la saturation du matériau. Cette phase est suivie d'une thermodésorption programmée (TPD) sous azote de 300°C à 490°C ou 600°C . Ces tests ont été réalisés en absence et en présence de 200 mg de NC, mélangés en loose contact avec 1,12 g de DPNR broyé et tamisé.

Six mélanges gazeux sont en mis en œuvre dans les essais en mode « normal ». A noter qu'en présence de NC, seuls les 4 premiers ont été utilisés :

- 300 ppm NO / 10% O_2 (noté NO/ O_2)
- 300 ppm NO_2 / 10% O_2 (noté NO_2/O_2)
- 300 ppm NO / 10% O_2 / 8 % H_2O (noté NO/ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)
- 300 ppm NO_2 / 10% O_2 / 8 % H_2O (noté $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)
- 300 ppm NO / 10% O_2 / 8 % H_2O / 4% CO_2 (noté NO/ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$)
- Mélange Pauvre (tel que détaillé dans le chapitre II § IV.3 p. 60)

1.1 Phase d'adsorption des NO_x

I.1.1 Comportement en absence de noir de carbone

Le Tableau 30 présente les capacités de stockages des NO_x (CSN) du catalyseur DPNR, mesuré en présence des différents mélanges réactionnels étudiés.

Nous pouvons remarquer, tout d'abord, que les valeurs de CSN atteintes en présence du DPNR sont très faibles et nettement inférieures à celles observées pour les catalyseurs modèles, présentées dans le chapitre précédent (Chapitre III § I.1). Ceci n'est pas surprenant étant donné que la caractérisation par fluorescence X a montré une faible teneur en BaO dans le DPNR (2,9%, contre 20% dans les catalyseurs modèles étudiés). Les recherches menées par Millet et al 2009 [58] sur le DPNR confortent nos résultats. En effet, ces auteurs ont mesuré des capacités de stockages des NO_x sur des carottes de DPNR du même ordre de grandeur (16

$\text{mol/m}^3_{\text{monolithe}}$, équivalent à $19 \mu\text{mol/g}_{\text{DPNR}}$, à 300°C sous 350 ppm NO / 900 ppmC HC / 700 ppm CO / 4 % CO_2 / 15% O_2).

Mélange gazeux	CSN ($\mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$)
NO/ O_2	31
NO ₂ / O_2	52
NO/ O_2 / H_2O	30
NO ₂ / O_2 / H_2O	46
NO/ O_2 / H_2O / CO_2	30
Mélange Pauvre	25

Tableau 30: Capacités de stockage des NO_x du DPNR en absence de NC sous les 6 flux gazeux étudiés

La Figure 56 présente l'évolution au cours du temps des quantités de NO_x adsorbées par le DPNR sous les différents mélanges réactionnels durant les 25 premières minutes de l'adsorption. Nous pouvons constater que la présence de NO₂ dans le mélange gazeux, en plus d'augmenter la CSN du matériau étudié, entraîne une importante augmentation de la durée nécessaire à atteindre la saturation du DPNR (plus de 30 minutes sont nécessaires contre environ 10 en présence de NO). La présence d'eau dans le mélange réactionnel entraîne une légère inhibition de la capacité de stockage du DPNR, de 6 à 12% en présence, respectivement, des mélanges NO/ O_2 / H_2O et NO₂/ O_2 / H_2O .

Il est intéressant de remarquer que la présence de CO₂ dans le mélange réactionnel (NO/ O_2 / H_2O / CO_2) n'a pas d'influence sur la CSN du DPNR. Ce résultat est en accord avec les observations et propositions faites au cours du chapitre III. Il n'y a pas de réactions en phase gazeuse entre le CO₂ et la surface du catalyseur pour former des carbonates de baryum ou d'aluminium lorsque ce dernier est dans une atmosphère contenant des NO_x.

L'étude de l'adsorption des NO_x sur le DPNR en présence du mélange pauvre complet met en évidence une CSN plus faible qu'en présence des 5 autres mélanges gazeux étudiés. De plus, la durée nécessaire à atteindre la saturation est très faible (moins de 6 minutes). Un des constituants du mélange gazeux, autre que H₂O et CO₂, contribue donc à diminuer la CSN du DPNR. Aux vues des résultats de Millet et *al*, la présence d'hydrocarbures dans le mélange

gazeux défavorise l'adsorption des NO_x sur le DPNR et peut expliquer en partie, dans notre cas, la diminution de CSN en présence du mélange gazeux pauvre.

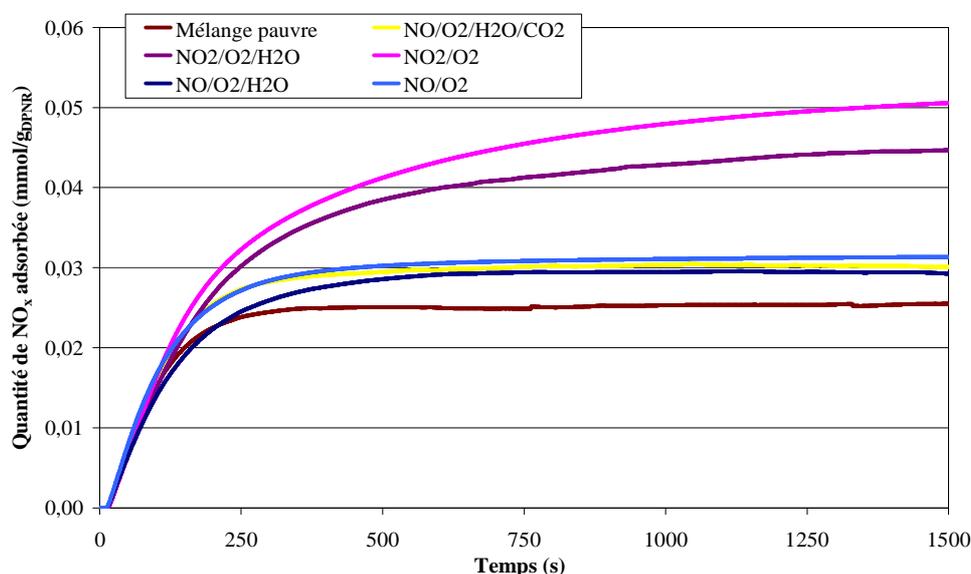


Figure 56: Evolution des quantités de NO_x stockées au cours de la phase d'adsorption en absence de NC sur le DPNR en présence des 6 mélanges gazeux étudiés

I.1.2 Comportement en présence de noir de carbone

En présence de 200 mg de NC, mélangés en « loose contact » avec 1,12 g de DPNR, seuls les mélanges simples NO/O₂ et NO₂/O₂, en présence ou non d'eau, ont été étudiés. Le Tableau 31 présente les capacités de stockage des NO_x du DPNR en présence de NC pour les quatre flux gazeux étudiés. Tout comme nous l'avons observé lors de l'étude des catalyseurs modèles (Chapitre III § I.2), la présence de NC inhibe la capacité d'adsorption des NO_x du DPNR. En effet, la diminution de la CSN mesurée, liée à la présence de NC, atteint 70% en présence du flux NO₂/O₂/H₂O.

Mélange gazeux	CSN (μmol/g _{cata})	Δ _{NOx}
NO/O ₂	28	↘ 10%
NO ₂ /O ₂	26	↘ 50%
NO/O ₂ /H ₂ O	17	↘ 43%
NO ₂ /O ₂ /H ₂ O	14	↘ 70%

Tableau 31: Capacité de stockage des NO_x (CSN en μmol/g_{cata}) du DPNR en présence de NC et variation de la capacité de stockage des NO_x liée à la présence de NC (Δ_{NOx})

Nous pouvons remarquer que l'effet du contact carbone - catalyseur sur la CSN du DPNR est plus marqué lorsque le mélange réactionnel contient H₂O. La Figure 57 présente l'évolution des quantités de NO_x stockées sur le DPNR en présence de NC au cours des 2000 premières secondes de la phase d'adsorption.

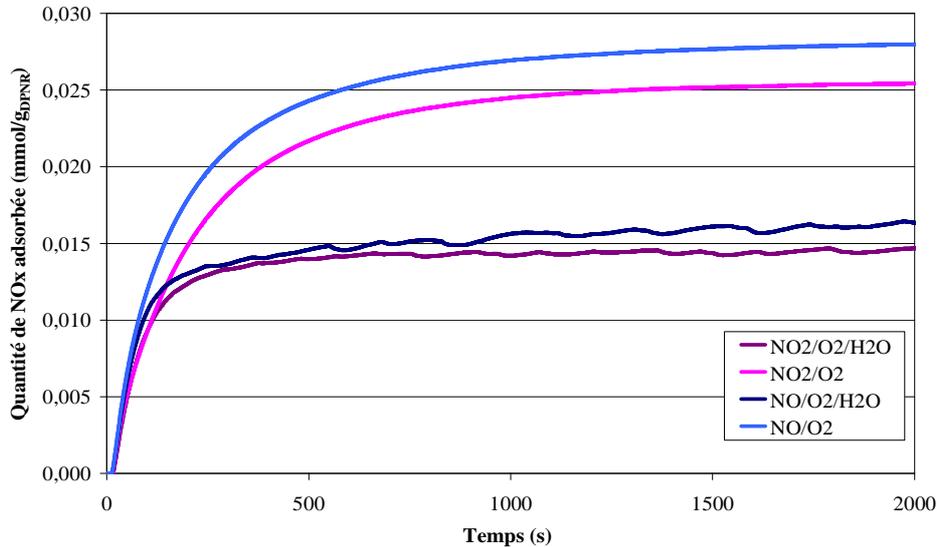


Figure 57: Evolution des quantités de NO_x stockées au cours de la phase d'adsorption en présence de NC sur le DPNR et des 4 mélanges gazeux étudiés

1.2 Phase de désorption des NO_x

1.2.1 Comportement en absence de noir de carbone

Les émissions de NO et NO₂ mesurées lors de la TPD réalisée sous N₂, à la suite de la phase d'adsorption des NO_x sur le DPNR en absence de NC, sont présentées dans la Figure 58, en fonction de la température mesurée dans le lit de matériau. Le Tableau 32 présente, quant à lui, les parts de NO_x désorbés sous forme de NO ou NO₂ ainsi que les températures auxquelles les émissions mesurées en TPD sont maximales.

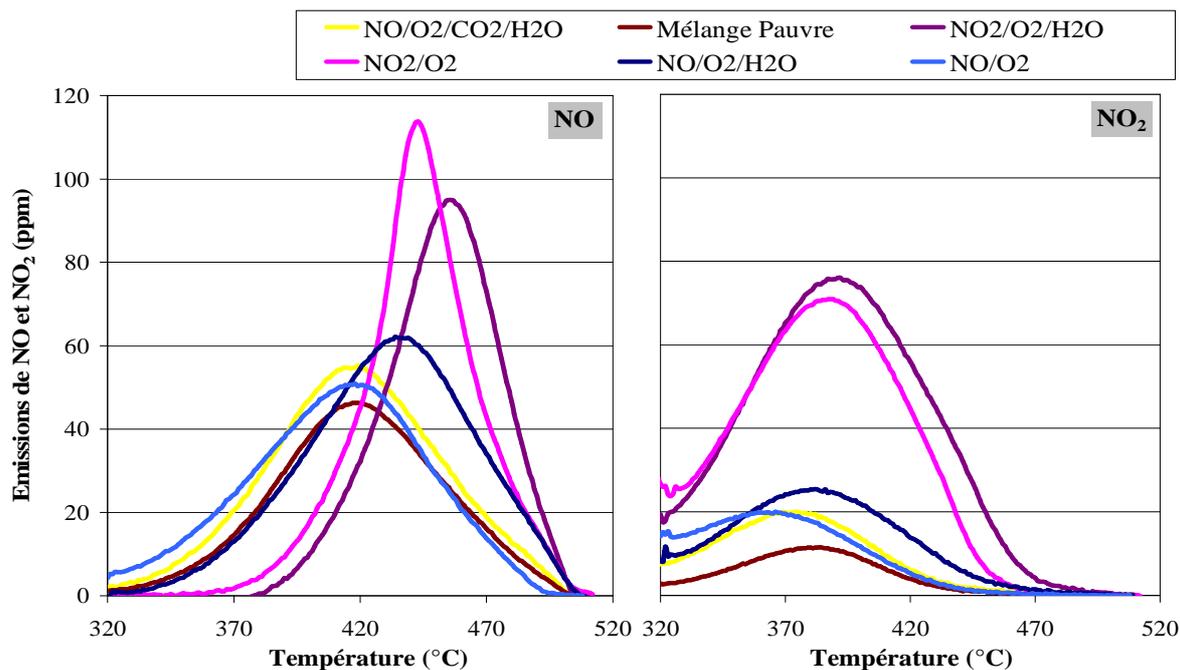


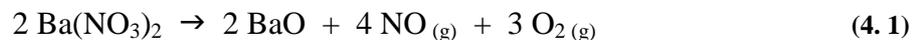
Figure 58: Emissions de NO et NO₂ mesurées lors de la TPD sous N₂, réalisée sur le DPNR saturé en NO_x en absence de NC, en fonction de la température pour les 6 mélanges gazeux mis en œuvre

Mélange gazeux	Désorption sous forme de NO		Désorption sous forme de NO ₂	
	Part de NO _x désorbée	T°C de désorption maximale	Part de NO _x désorbée	T°C de désorption maximale
NO/O ₂	76%	419°C	24%	367°C
NO ₂ /O ₂	49%	445°C	51%	388°C
NO/O ₂ /H ₂ O	82%	437°C	18%	383°C
NO ₂ /O ₂ /H ₂ O	45%	456°C	55%	393°C
NO/O ₂ /H ₂ O/CO ₂	81%	419°C	19%	374°C
Mélange Pauvre	81%	420°C	19%	382°C

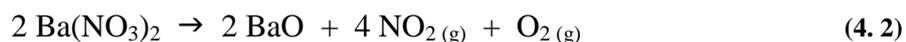
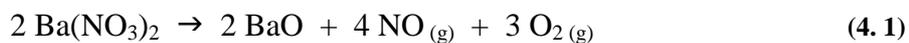
Tableau 32: Parts de NO et NO₂ désorbés durant la TPD, ainsi que leurs températures de désorption maximale pour le DPNR en absence de NC sous les 6 flux gazeux étudiés

Dans un premier temps, nous pouvons constater que la désorption sous forme de NO₂ des nitrates formés lors de la phase d'adsorption, se fait à des températures inférieures à celles observées pour la désorption sous la forme de NO. Cette tendance était déjà observée lors de l'étude des catalyseurs modèles (Chapitre III § II.1). En présence de NO dans le mélange

gazeux utilisé lors de la phase d'adsorption, la désorption des NO_x sous forme de NO est prédominante (76 à 82%). Ainsi, en accord avec la littérature [5, 8], la décomposition des nitrates adsorbés s'opère essentiellement selon :



Lorsque NO₂ est introduit dans le mélange réactionnel, la température de désorption maximale des espèces sous forme de NO est augmentée d'environ 20°C. De plus, la désorption sous la forme NO₂ est plus importante puisque les émissions de NO₂ durant la TPD représentent environ la moitié des NO_x désorbés. Il semble donc dans ce cas que les espèces nitrates adsorbées se décomposent selon les deux réactions proposées dans la littérature :



Ces différences de profils d'émissions des NO_x au cours des TPD, en fonction du mélange réactionnel, semblent indiquer que la nature des espèces nitrates stockées à la surface du catalyseur est partiellement différente selon les mélanges gazeux mis en œuvre.

La présence d'eau dans le mélange gazeux utilisé lors de la phase d'adsorption entraîne la formation d'espèces nitrates plus stables. En effet les températures de désorption maximales des NO_x pour les mélanges NO/O₂ et NO₂/O₂ sont augmentées respectivement de 18 et 11°C en présence d'eau. Les températures observées pour la désorption sous forme de NO₂ augmentent, quant à elles, de 17 et 5°C. L'utilisation des mélanges NO/O₂/H₂O/CO₂ et pauvre entraîne des émissions en TPD proches de celles obtenues pour le mélange NO/O₂.

I.2.2 Comportement en présence de noir de carbone

La Figure 59 et le Tableau 33 présentent les résultats obtenus lors des TPD réalisées à l'issue des phases d'adsorption des NO_x sur le DPNR en présence de NC pour les différentes conditions expérimentales étudiées.

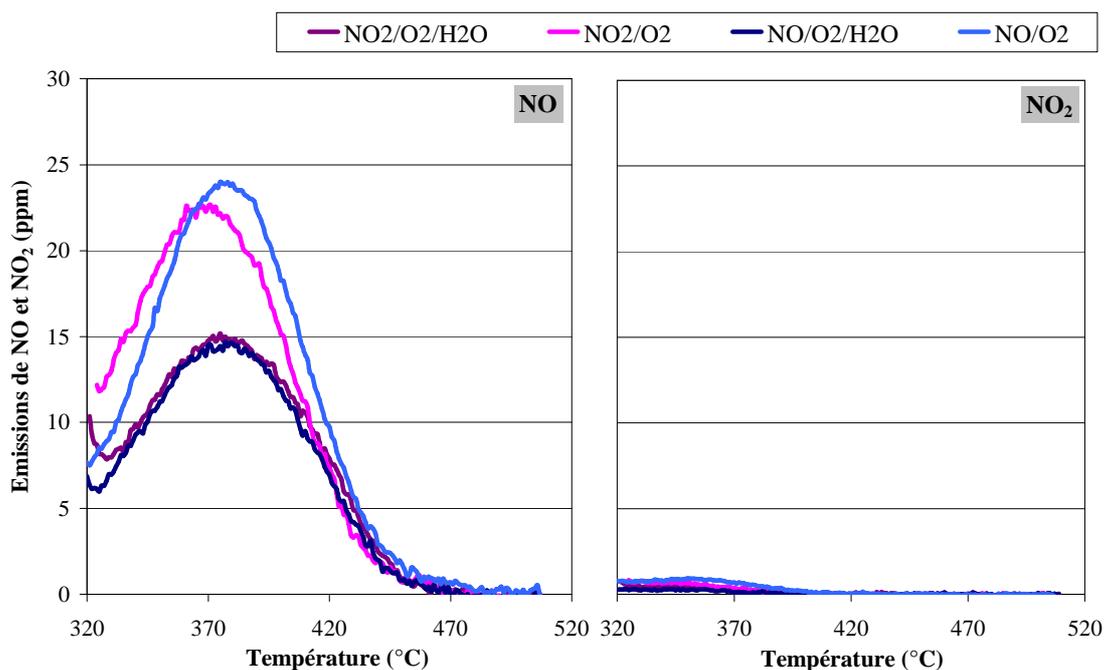


Figure 59: Emissions de NO et NO₂ mesurées lors de la TPD sous N₂, réalisée sur le DPNR saturé en NO_x en présence de NC, en fonction de la température pour les 4 mélanges gazeux mis en œuvre

Mélange gazeux	Quantité de NO _x désorbées (μmol/g _{cata})	Part de NO _x émis sous forme de		Déficit en N dans le bilan entre phase d'adsorption et la TPD
		NO	NO ₂	
NO/O ₂	16	90%	10%	-
NO ₂ /O ₂	14	94%	6%	17%
NO/O ₂ /H ₂ O	10	95%	5%	41%
NO ₂ /O ₂ /H ₂ O	10	92%	8%	33%

Tableau 33: Quantités de NO_x émises durant la TPD sous N₂ en présence de NC et déficit observé par rapport à la quantité de NO_x adsorbée pour le DPNR en absence de NC sous les 4 flux gazeux étudiés

En présence de NC dans le lit catalytique, les émissions de NO sont largement majoritaires au cours de la TPD. NO₂ émis par la décomposition des nitrates, tels que observées lors des essais réalisés en absence de NC, peut être utilisé pour la combustion du NC selon les réactions directes et coopératives. Ceci explique cette différence de distribution entre les produits obtenus. En présence d'eau dans le mélange réactionnel utilisé lors de la phase d'adsorption, le profil d'émissions de NO est identique, que NO ou NO₂ soit utilisé.

Tout comme il a été observé en présence des catalyseurs modèles (Chapitre III § II.2) et contrairement aux essais effectués en absence de NC, le bilan azote entre la phase d'adsorption et la TPD n'est pas vérifié, sauf dans le cas de l'essai réalisé sous NO/O₂ lors de la phase d'adsorption. La présence d'eau dans le mélange initial semble augmenter ce déficit en N. De plus, il apparaît qu'au dessus de 470°C, les émissions de NO_x sont quasiment nulles en présence de NC. Il semble donc que, au cours de la TPD, la réduction des nitrates formés au cours de la phase d'adsorption selon la réaction ci-dessous, s'opère comme cela a été proposé lors de l'étude des catalyseurs modèles :



1.3 Vieillessement du DPNR suite au contact Carbone - Catalyseur

Nous avons cherché à savoir si l'effet inhibiteur de la présence de carbone au sein du lit catalytique sur la capacité de stockage des NO_x, inhibition observée en mode « normal » sur le DPNR ainsi que sur les catalyseurs modèles, était réversible ou non, une fois la totalité du NC présent dans lit catalytique oxydé. A cette fin, la séquence d'essais initialement appliquée aux catalyseurs modèles, détaillée dans le chapitre III (§ I.3 p. 84), a été appliquée au DPNR. Cette séquence, nous le rappelons, est constituée de deux essais, en tant que premier et dernier essais de la séquence, en mode « normal » en absence de NC et en présence des flux gazeux 300 ppm NO ou NO₂ / 10% O₂ (Normal 1 et Normal 2). Entre ces deux essais, quatre essais en mode « normal » sont réalisés en présence de NC (200 mg mélangé en loose contact avec 1,12g de DPNR). Pour les trois premiers, la TPD est réalisée uniquement sous N₂ (NC1, NC2 et NC3) et dans le cas du dernier, celle-ci est complétée par une combustion ménagée complète du NC restant (NC4).

I.3.1 Phase d'adsorption des NO_x

La Figure 60 présente les quantités de NO_x stockées sur le DPNR durant les premières minutes de la phase d'adsorption, pour les 6 essais constituant la séquence, en présence des deux flux gazeux étudiés. Nous pouvons aisément remarquer une diminution de la CSN progressive au cours des essais successifs. Comme en présence du catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃, la

capacité de stockage observée lors de l'essai NC1 est plus importante que lors des trois autres essais en présence de NC qui suivent. La première TPD réalisée sous N_2 en présence de NC semble donc avoir un impact sur le matériau. L'essai « Normal 2 » montre une diminution de la CSN par rapport à l'essai « Normal 1 » bien plus importante que dans le cas des catalyseurs modèles, de 64% et 76% respectivement en présence des mélanges gazeux NO/O_2 et NO_2/O_2 . Il est intéressant de remarquer que la CSN du DPNR diminue entre les essais « NC4 » et « Normal 2 ». En effet, en présence du catalyseur Pt/Ba/ Al_2O_3 , la CSN mesurée lors de l'essai « NC4 » est peu différente de celle mesurée pour « Normal 2 ».

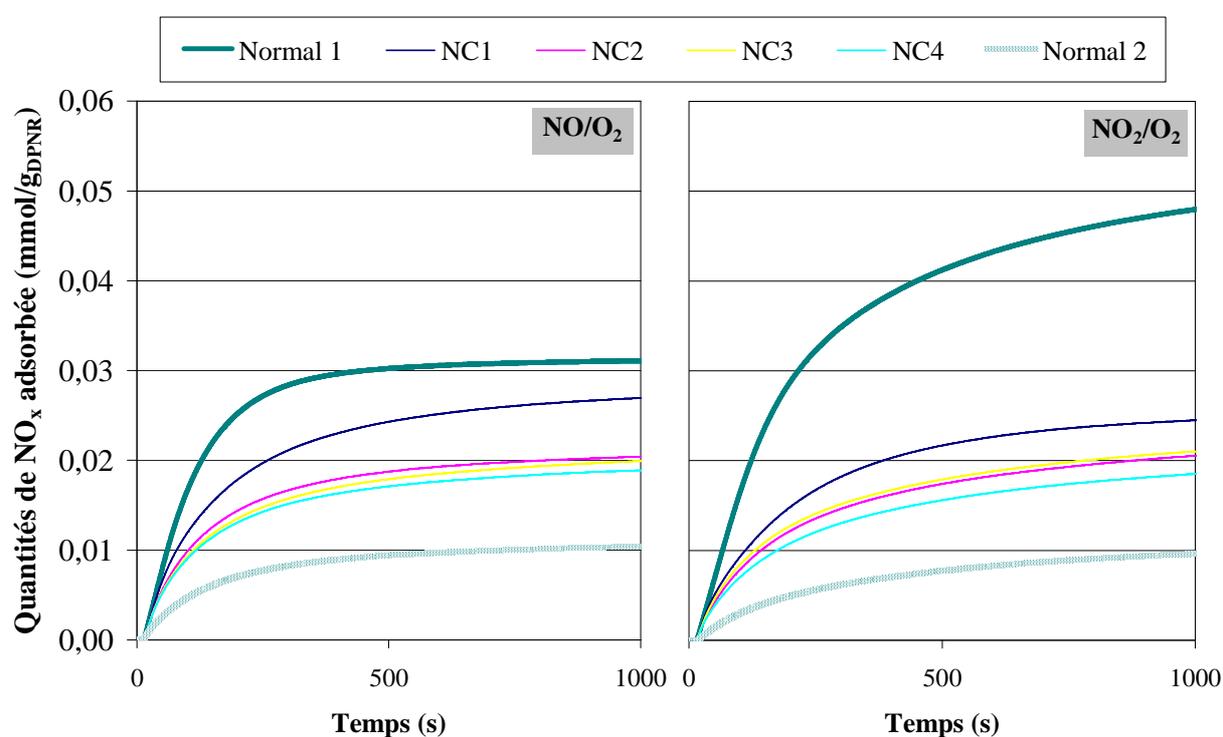


Figure 60 : Evolution des quantités de NO_x stockées sur le DPNR au cours de la phase d'adsorption des essais Normal 1, NC1, NC2, NC3, NC4 et Normal 2 en présence des flux gazeux NO/O_2 et NO_2/O_2

Les résultats obtenus en présence du DPNR, dans des conditions similaires à la séquence d'essai appliquée aux catalyseurs modèles, mettent en évidence une sensibilité plus importante du DPNR à la présence de NC. La première montée en température sous N_2 ainsi que la combustion du NC sous 10% O_2 entraînent une diminution supplémentaire de la capacité de stockage des NO_x du DPNR. La caractérisation par fluorescence X du DPNR (Chapitre II § II.1 p. 53) a mis en évidence un grand nombre de constituants. Il est donc fort

probable que l'un d'eux, jouant un rôle non négligeable dans l'adsorption des NO_x , soit affecté par la présence du NC, particulièrement lors des montées en température.

Lors de l'étude de catalyseurs modèles contenant du platine, du baryum et de l'alumine, ces trois constituants ont montré un vieillissement prématuré suite à leur contact avec du carbone, se caractérisant par des modifications structurales. Il est très probable qu'une grande majorité des composants du DPNR soient eux aussi très impactés par leur contact avec du NC. Néanmoins, l'étude par MET du DPNR, avant et après son vieillissement suite au contact carbone - DPNR, a été réalisée, mais la complexité de la composition de celui-ci rend l'exploitation des clichés obtenus difficile, bien que des modifications de structures aient été observées (Annexe).

1.3.1.1 Influence de la masse de NC introduite

La masse de NC mise en jeu dans la séquence de vieillissement du DPNR a été variée de manière à mettre en évidence l'effet que peut avoir celle-ci sur la diminution de CSN du DPNR en présence de NC ainsi qu'après combustion du NC. Au cours de cette séquence de vieillissement, le mélange gazeux utilisé contient de l'eau ($\text{NO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et met en œuvre un seul essai en présence de NC (noté « NC »).

La Figure 61 présente l'évolution des quantités de NO_x adsorbées en fonction du temps pendant les 30 premières minutes de l'adsorption pour les 3 essais successifs « Normal 1 », « NC » et « Normal 2 » pour une masse de NC introduite lors de l'essai « NC » de 200 mg. Nous pouvons remarquer que la CSN du DPNR lors de l'essai « Normal 2 » ne représente que 27% de celle mesurée sur un catalyseur frais, lors de l'essai « Normal 1 ». Les résultats présentés ici diffèrent de ceux obtenus lors de la séquence d'essais appliquée initialement aux catalyseurs modèles, présentés Figure 60, ceci dû au fait que les mélanges réactionnels mis en œuvre ne sont pas identiques. Dans le cas présenté ici, l'eau semble avoir un effet non négligeable dans le phénomène de vieillissement par NC, puisque la CSN du matériau observée lors de l'essai « Normal 2 » est inférieure de 20% à celle mesurée en présence d'un flux NO/O_2 après la combustion totale du NC présent dans le lit catalytique.

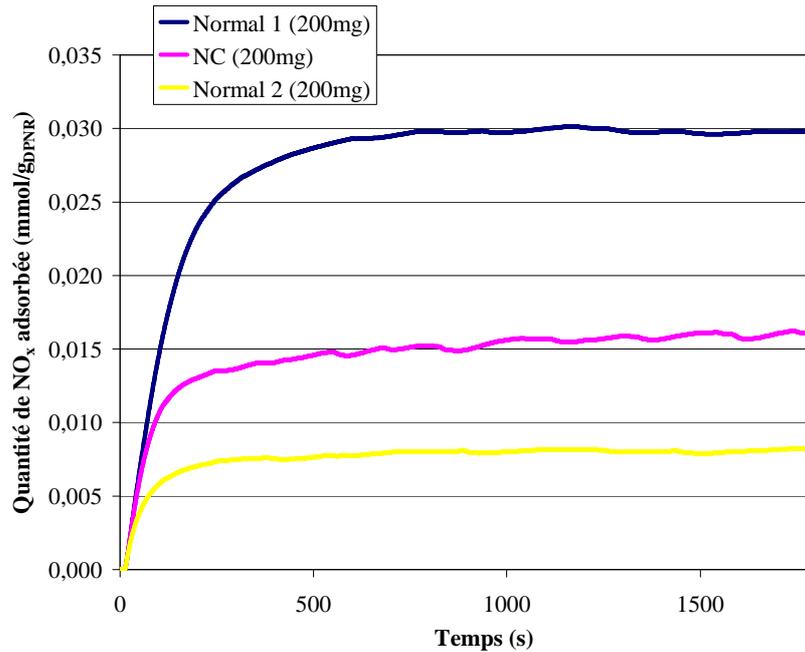


Figure 61: Evolution des quantités de NO_x stockées sur le DPNR en fonction du temps lors des 3 essais « Normal 1 », « Normal 2 » et « NC » en présence de 200 mg de NC

La masse de NC mise en jeu lors de la séquence d'essais présentée ci-dessus a été variée à 12 et 87 mg, afin de vérifier si la diminution irréversible de la CSN du DPNR est liée ou non à la masse de NC en présence. La Figure 62 présente les quantités de NO_x stockées lors des essais successifs « Normal 1 », « NC » et « Normal 2 » en présence de 12, 87 et 200 mg de NC engagés lors de l'essai « NC ». Il apparaît clairement qu'en présence de NC lors de ce dernier, la masse introduite influence la CSN obtenue. En effet, en présence de 12, 87 et 200 mg de NC, les diminutions de CSN mesurées lors des essais « NC » sont de, respectivement, de 20%, 30% et 43%. Il en est de même pour les CSN mesurées lors de l'essai « Normal 2 », où les diminutions de CSN irréversibles respectives par rapport à « Normal 1 » sont de 37%, 60% et 73%.

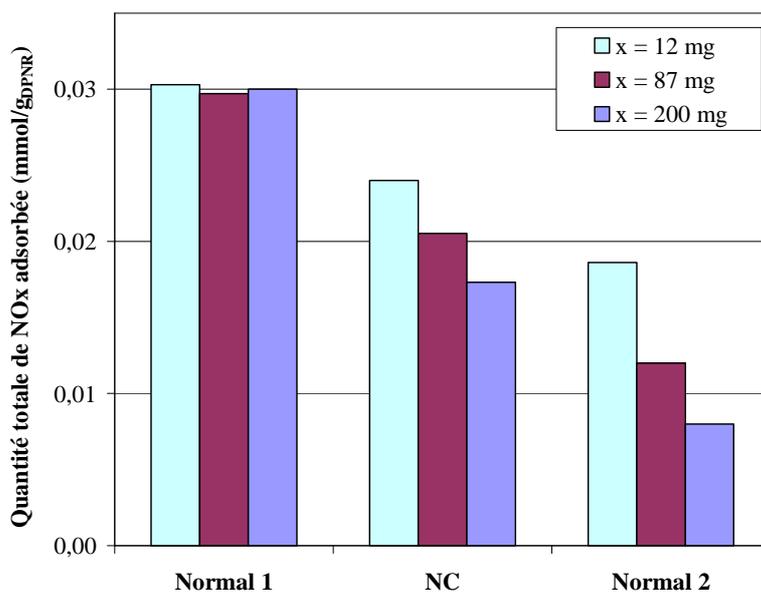


Figure 62: Capacités de stockage des NO_x du DPNR pour les essais Normal 1, NC et Normal 2 en présence de 3 masses x de NC différentes introduites lors de l'essai NC

I.3.2 Phase de désorption des NO_x

La Figure 63 compare les émissions de NO et NO₂ obtenues lors des TPD réalisées en présence du DPNR frais (Normal 1) et vieilli par NC (Normal 2), selon la séquence d'essais appliquée initialement aux catalyseurs modèles, en présence des flux gazeux NO/O₂ et NO₂/O₂ (séquence sans eau et mettant en œuvre quatre essais en présence de NC, de « NC1 » à « NC4 »).

Nous pouvons constater que la désorption, sous forme de NO₂, des espèces nitrates adsorbées à la surface du DPNR est moins affectée par le vieillissement par NC que la désorption sous forme de NO. En effet, que le flux NO/O₂ ou NO₂/O₂ soit introduit dans le réacteur, les quantités d'espèces nitrates désorbées sous forme de NO et NO₂ diminuent, entre l'essai « Normal 1 » et « Normal 2 », respectivement d'environ 90% et 60%. De même, la diminution des températures de désorption maximale sous forme de NO est plus importante que celle observée pour NO₂. Ces diminutions sont néanmoins moins marquées lors de l'utilisation du mélange réactionnel NO₂/O₂.

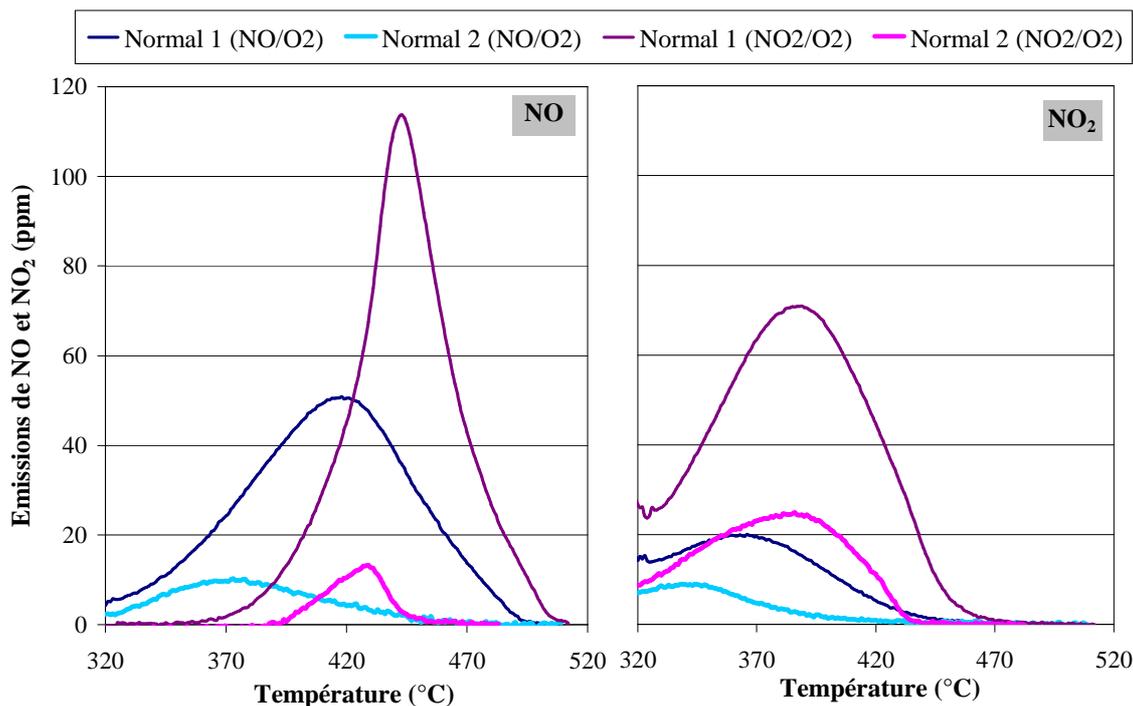


Figure 63: Emissions de NO et NO₂ mesurées lors de la TPD des essais "Normal 1" et "Normal 2" réalisés sur le DPNR en présence des mélanges gazeux NO/O₂ et NO₂/O₂

Lors de la séquence d'essais réalisée, les essais en présence du mélange (NC – DPNR) ont montré un déficit en azote entre la quantité de NO_x considérée comme adsorbée et celle mesurée lors de la TPD, tout comme dans le cas des catalyseurs modèles. La Figure 64 met en évidence ces déficits pour les deux séquences d'essais réalisées en présence du DPNR. L'essai NC1 a un comportement différent des suivants, puisque lors de celui-ci, seul un très faible déficit en azote est observé, particulièrement en présence de NO dans la phase gazeuse. Lors des essais qui suivent, ce déficit est plus marqué, il représente environ 21% de la quantité de NO_x considérée comme adsorbée en présence du flux NO/O₂ et 39% sous NO₂/O₂. La première montée en température en présence de NC lors de l'essai NC1 semble avoir un effet très important sur le DPNR.

Ce déficit a été attribué lors de l'étude des catalyseurs modèles, à la réduction des NO_x en N₂ en présence de carbone lors de la TPD. Dans le cas du DPNR, il est possible que la réaction de réduction des NO_x en N₂ explique ce déficit en azote entre les quantités adsorbées et désorbées.

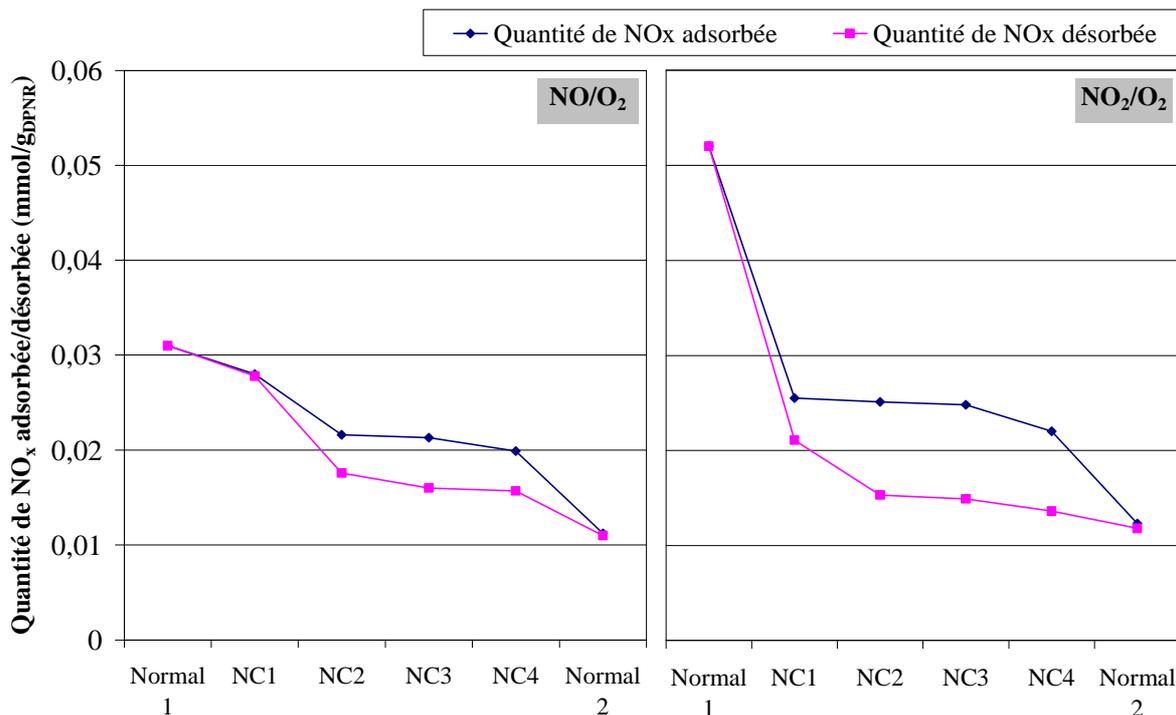


Figure 64: Comparaison entre les quantités de NO_x considérées comme adsorbées et désorbées (mesurées en TPD) pour les essais Normal 1, NC1, NC2, NC3, NC4 et Normal 2 en présence des flux gazeux NO/O₂ et NO₂/O₂

1.3.2.1 Influence de la masse de NC introduite

Les émissions de NO et NO₂ mesurées lors des TPD réalisées à l'issue des phases d'adsorption des différents essais de la séquence sont présentées Figure 65 en fonction de la température dans le lit catalytique. Nous rappelons que cette séquence, adaptée à la variation de la masse de NC, fait intervenir un seul essai en présence de NC et que l'ensemble des essais sont réalisés sous flux NO/O₂/H₂O.

Il est remarquable de noter que la stabilité des espèces nitrates adsorbées en présence de NC est fonction de la masse de NC présente dans le réacteur. En effet pour $x = 87$ et 200 mg, la température à laquelle les émissions de NO_x sont maximales est de 401°C, alors que celle-ci est de 422°C lorsque 12 mg de NC sont introduits initialement dans le réacteur.

Lors de l'essai « Normal 2 », les températures de désorption maximale des NO_x diminue avec l'accroissement de la masse de NC en présence, respectivement pour 12, 87 et 200 mg, à 410°C, 403°C et 389°C, contre 432°C lors de l'essai « Normal 1 ».

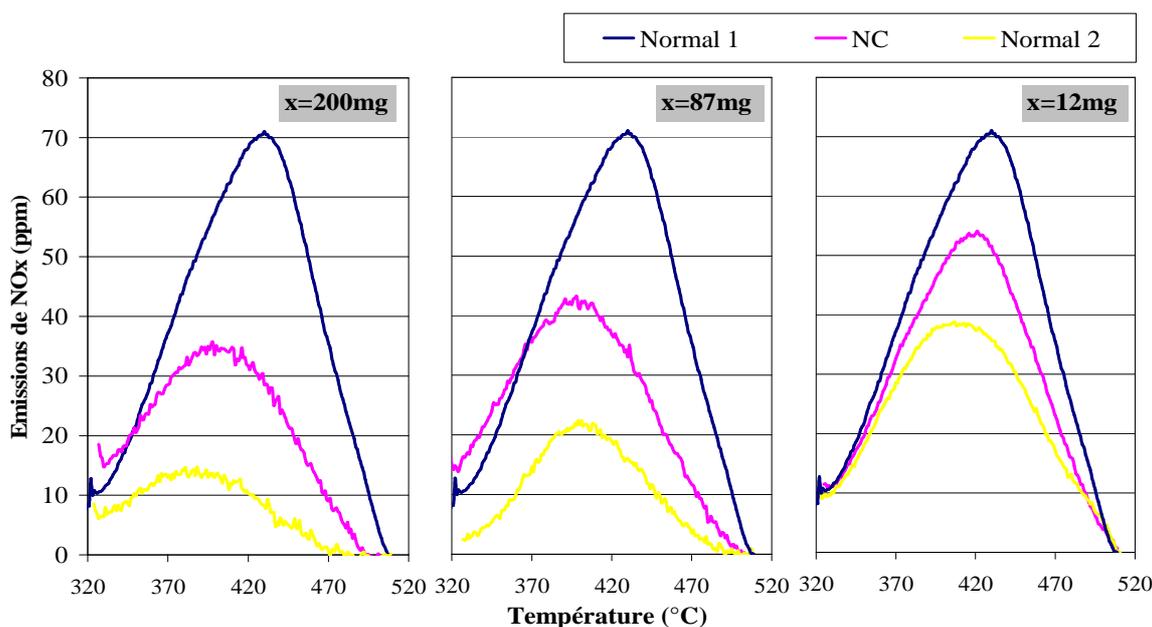


Figure 65: Emissions de NO_x mesurées en TPD en fonction de la température lors des 3 essais Normal 1, NC et Normal 2 en présence de x = 12, 87 et 200 mg de NC

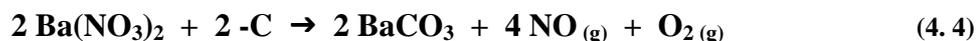
I.4 Discussion

I.4.1 Phase d'adsorption

Les essais réalisés en présence de DPNR en mode « normal » ont mis en évidence une diminution de la capacité de stockage des NO_x de ce catalyseur lorsque celui-ci est étudié en présence de NC, ainsi qu'une diminution de la stabilité des espèces nitrates stockées.

Ces éléments sont en accord avec les observations ayant été faites lors de l'étude des catalyseurs modèles, dans le chapitre précédent. Nous pouvons donc en conclure que les principales causes de ces diminutions de CSN et de stabilité des espèces sont similaires à celles identifiées dans le cas des catalyseurs modèles. Il semble en effet qu'au contact du carbone, la formation de carbonates de baryum, voire d'aluminium, concurrentielle à la formation de nitrates, diminue la capacité du DPNR à stocker les NO_x. **L'essai réalisé en absence de NC, sous flux gazeux de NO/O₂/H₂O/CO₂, conforte de plus les hypothèses mises en avant dans le chapitre III, puisque la présence de CO₂ en phase gazeuse n'entraîne pas la diminution de la CSN du matériau. La formation de carbonates dans ce cas ne concurrence donc pas celle des nitrates. En présence de NC dans le lit**

catalytique, la formation de carbonates a lieu selon la réaction de surface ci-dessous. Au contact du carbone, les nitrates sont ainsi déstabilisés.



La présence de platine dans le catalyseur limite cette déstabilisation. En effet, l'augmentation de la concentration en complexe $-\text{C}(\text{O})$ à proximité des sites Pt rend le carbone moins réducteur.

La Figure 66 présente les émissions de CO_2 mesurées durant les dix premières minutes de la phase d'adsorption des NO_x sur le DPNR en présence de NC, comparées à celles obtenues en présence des catalyseurs modèles contenant du platine, étudiés dans le chapitre précédent (Chapitre III § IV.1).

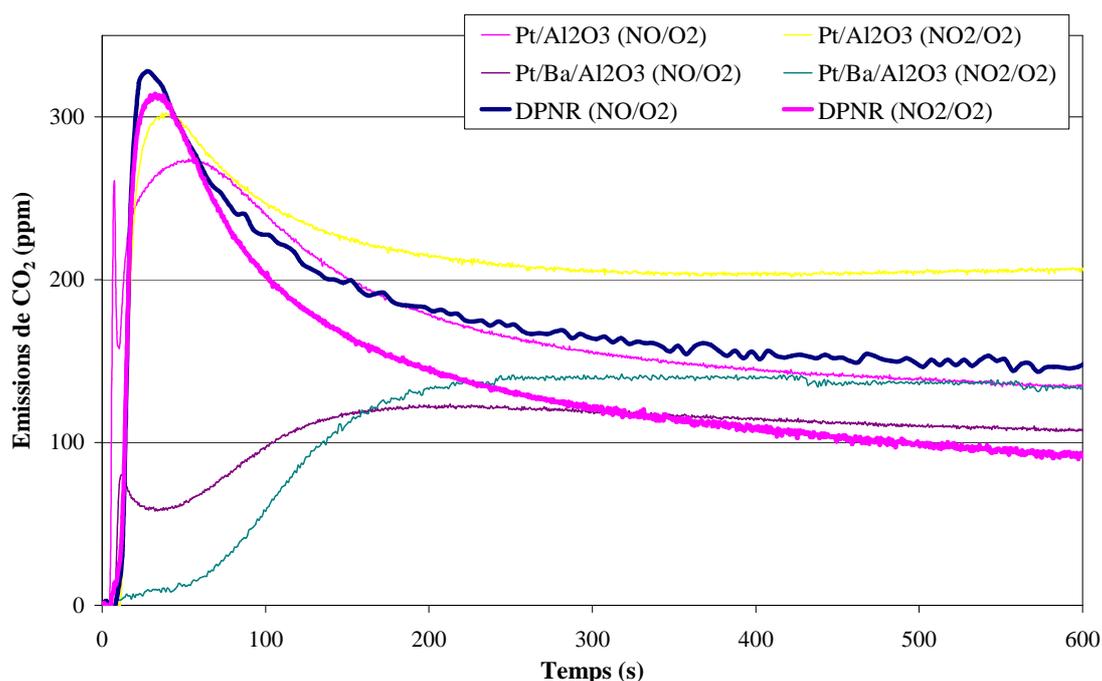


Figure 66 : Emissions de CO_2 mesurées au cours des 10 premières minutes de la phase d'adsorption des NO_x sur le DPNR étudié en mode normal en présence de 200 mg de NC, sous les flux gazeux NO/O_2 et NO_2/O_2 , comparé aux émissions de CO_2 obtenues dans le cas des catalyseurs modèles contenant du platine

Nous pouvons remarquer que les émissions obtenues en présence du DPNR ont l'allure de celles obtenues pour le catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et non $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comme il aurait été théoriquement prévisible. En présence du catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, les faibles émissions de

CO₂ durant les premières minutes de l'adsorption ont été attribuées à la formation de carbonates de baryum. En présence de DPNR, malgré la présence de baryum et de platine dans celui-ci, la formation de carbonates au cours des premiers instants de l'adsorption n'a de toute évidence pas lieu. Deux raisons semblent pouvoir expliquer cette différence :

- La faible teneur en baryum limite la formation de carbonates
- Certains composés du DPNR inhibent la formation de carbonates durant les premiers instants de la phase d'adsorption.

La présence d'eau dans le mélange réactionnel a mis en évidence une influence plus marquée du contact NC – matériaux sur la capacité du DPNR à stocker les NO_x. Il apparaît dans la littérature [88, 89, 90] que la présence d'eau joue un rôle promoteur dans la combustion du carbone par NO₂ car la formation d'acide nitreux et nitrique est favorisée. Kirchner et *al* [91] et Jeguirim [42] ont mis en évidence que, dans ces conditions, la présence de HNO₂ et HNO₃ entraîne l'augmentation de la concentration en complexes –C(ONO) et –C(ONO₂) à la surface du carbone. Il est possible que, lors des essais réalisés en présence du mélange (NC – DPNR) en présence d'eau dans le flux gazeux utilisé, l'augmentation de la concentration de ces complexes influe sur le stockage des NO_x.

I.4.2 Phase de désorption

Au cours de la TPD réalisée en présence du mélange (NC - DPNR), les émissions de CO et CO₂ observées sont très faibles. Pour les quatre mélanges gazeux étudiés, NO/O₂, NO₂/O₂, NO/O₂/H₂O et NO₂/O₂/H₂O, seuls 60 à 80 μmol/g_{DPNR} de CO₂ sont émis. Ces quantités sont nettement inférieures à celles mesurées lors de l'étude des catalyseurs modèles, bien que les sources d'oxygène disponibles pour la combustion du NC en TPD, identifiées pour le mélange NC - catalyseur à la fin de la phase d'adsorption, devraient être identiques dans le cas du mélange (NC - DPNR).

Il apparaît donc que, malgré une quantité d'oxygène stockée non négligeable, celui-ci n'est que très peu mis à disposition dans la combustion du NC présent dans le lit catalytique lors de la TPD.

I.4.3 Vieillissement du DPNR suite au contact carbone – catalyseur

L'étude des catalyseurs modèles par microscopie électronique en transmission a mis en évidence un frittage du platine et une agglomération des particules de baryum suite au vieillissement de ces catalyseurs par le NC. Le DPNR présente certainement des phénomènes de vieillissement semblables. En effet, la diminution irréversible de la CSN du DPNR, proportionnelle à la masse de NC initialement introduite lors de la séquence d'essais étudiée, indique un frittage du platine et une agglomération des particules de baryum aggravé par une masse de carbone importante.

La diminution de la CSN du DPNR en présence de NC dans le lit catalytique, ainsi que celle irréversible mesurée lors de l'essai « Normal 2 » sont directement liées à la masse de NC initialement introduite. La stabilité des espèces nitrates stockées semble d'ailleurs également être plus influencée par une masse de NC introduite lors de l'essai « NC » plus importante.

II ETUDE DU DPNR EN MODE « CYCLE »

Afin de se rapprocher au mieux des conditions de fonctionnement réelles d'un catalyseur automobile « quatre voies », des essais en mode cyclé ont été réalisés, en présence et en absence de NC. Ce mode cyclé alterne des phases dites pauvres (en présence d'un excès d'oxygène) et riches (en défaut d'oxygène). En phase pauvre, les NO_x vont être adsorbés sur le catalyseur puis désorbés et réduits lors de la phase riche qui suit.

Les résultats présentés dans cette partie ont pour intérêt de vérifier si l'inhibition des capacités de stockage des NO_x du DPNR liée à la présence de NC est observée dans des conditions de fonctionnement cyclées.

II.1 Etude en absence de noir de carbone

II.1.1 Conditions initiales

Par défaut, la durée des phases pauvres et riches ont été fixées à $\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s. Les mélanges réactionnels introduits durant ces phases correspondent aux mélanges complets pauvre et riche détaillés dans le Tableau 11 du chapitre « Procédures et techniques expérimentales » (page 61).

Le Tableau 34 présente les quantités de NO_x adsorbées au cours d'une phase pauvre ainsi que les quantités de NO_x émises en TPD et l'efficacité de la régénération durant la première heure de fonctionnement dans nos conditions. La quantité de NO_x adsorbée par phase pauvre a été calculée pour un cycle moyen, une fois le régime permanent atteint, puisque, comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, un certain nombre de cycles est nécessaire pour atteindre ce régime (7 à 10 cycles dans les conditions présentées ici). Les TPD, quant à elles, ont été réalisées à la fin du 40^{ème} cycle, en fin de phase pauvre et en fin de phase riche.

<i>Quantité de NO_x adsorbée au cours de la phase pauvre (μmol/g_{DPNR})</i>	12
<i>Quantité de NO_x désorbée (TPD) si arrêt en fin de phase pauvre (μmol/g_{DPNR})</i>	21
<i>Quantité de NO_x désorbée (TPD) si arrêt en fin de phase riche (μmol/g_{DPNR})</i>	9
<i>Efficacité de la réduction</i>	36%

Tableau 34: Quantité de NO_x adsorbées / désorbées et efficacité de la régénération sur le DPNR en fonctionnement cyclé (Δt_p/Δt_r : 180s/12s)

Nous pouvons remarquer dans un premier temps, que la quantité de NO_x adsorbée totale est de 21 μmol/g_{DPNR}, soit 84% de la CSN du DPNR. Une fois le régime permanent atteint, la quantité de NO_x adsorbée par phase pauvre semble être limitée par la quantité d'espèces nitrates se désorbant lors de la phase riche qui précède (12 μmol/g_{DPNR}).

L'efficacité de la réduction quantifie la part de NO_x réduite aux cours des phases riches à l'issue des 19 premiers cycles (environ une heure de fonctionnement). Nous pouvons constater que, dans les conditions de fonctionnement mises en œuvre, cette efficacité est de 36%. Il est important de noter que, durant la phase riche, les émissions instantanées de NO_x mesurées atteignent un maximum de 510 ppm. Une partie des espèces nitrates se désorbe donc sans être réduite, ce qui explique l'efficacité de réduction calculée faible.

La Figure 67 présente les émissions de NO_x et le rapport NO₂/NO obtenus durant un cycle en régime permanent à 300°C et en présence des mélanges gazeux complets présentés dans le chapitre II (§ IV.3). Des émissions de NO_x apparaissent dès les premiers instants de la phase pauvre. Ceci provient du fait que la phase riche ne permet pas la décomposition de la totalité des nitrates présents en surface du catalyseur. La phase riche ne semble donc pas d'une durée suffisante pour assurer la désorption complète des espèces nitrates adsorbées durant la phase pauvre qui précède.

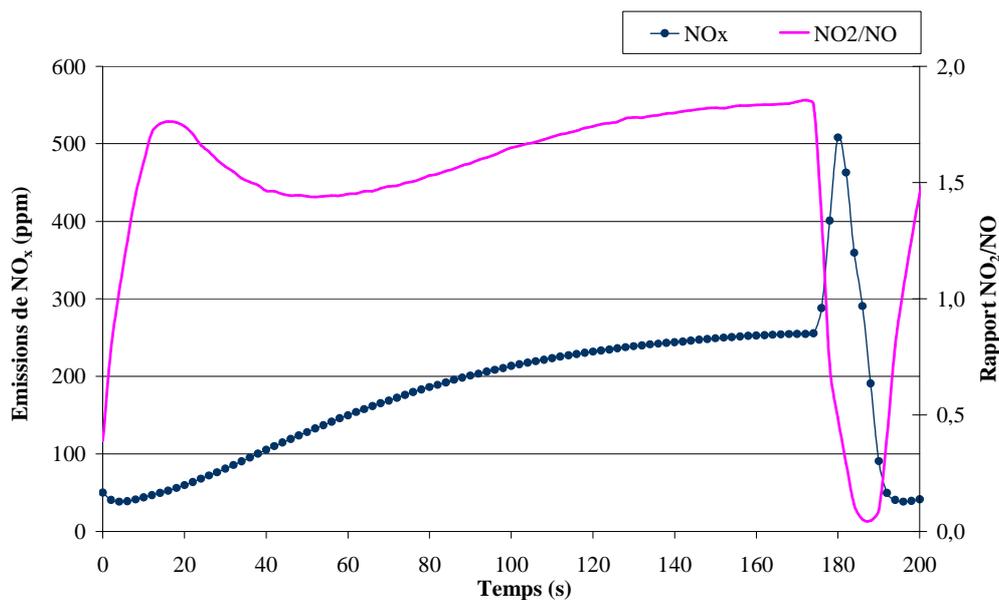


Figure 67: Emissions de NO_x et rapport NO₂/NO obtenus durant un cycle moyen en régime permanent sur le DPNR à 300°C en absence de NC ($\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s)

La Figure 68 compare les émissions de NO_x mesurées lors de la TPD réalisée après la dernière phase pauvre et les émissions de NO_x obtenues lors des essais effectués en mode normal.

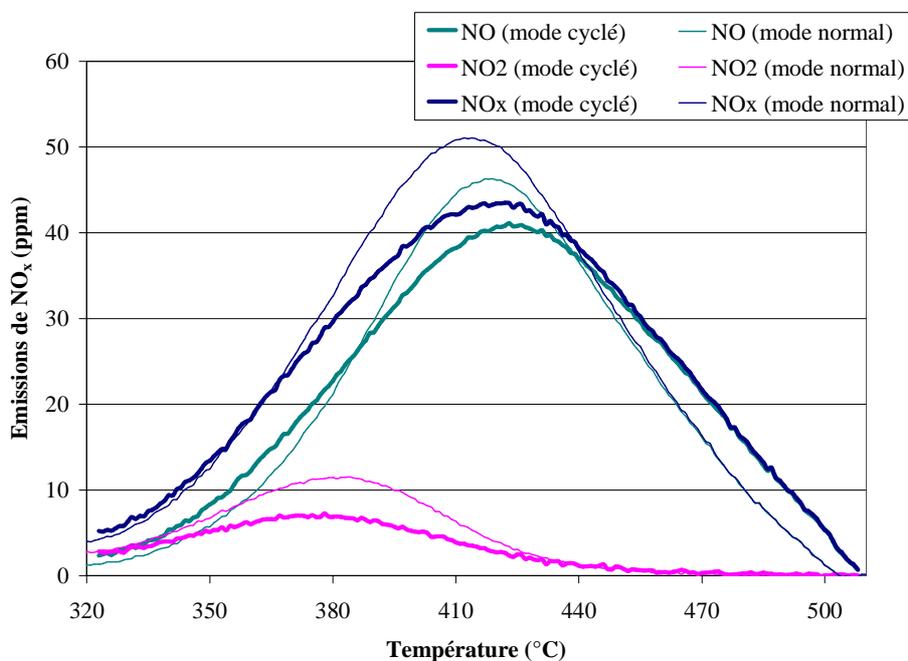


Figure 68: Emissions de NO_x mesurées lors de la TPD sous N₂ réalisée après la dernière phase pauvre en régime permanent sur le DPNR ($\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s), comparées à celles obtenues en mode normal en présence du flux appelé « mélange pauvre »

Nous pouvons remarquer que le fonctionnement en mode cyclé favorise la formation d'espèces nitrates légèrement plus stables qu'en mode normal. Il est possible que le passage en phase riche entraîne la désorption des espèces les moins stables étant donné la courte durée de celle-ci. L'accumulation des espèces nitrates les plus stables au cours des cycles successifs peut donc expliquer ce phénomène.

II.1.2 Variation des durées de phase pauvres et riches

Les durées de phases pauvres et riches, initialement fixées à respectivement 180 s et 12 s, ont été variées de manière à mettre en évidence l'influence de ces durées sur l'efficacité de la réduction des NO_x du DPNR. La Figure 69 présente l'évolution des efficacités de réduction en fonction des durées de phases riches (6 à 30 s) ou de phases pauvres (90 à 180 s), ainsi que, communément, des deux phases, de manière à garder un rapport $\Delta t_P/\Delta t_R$ de 15.

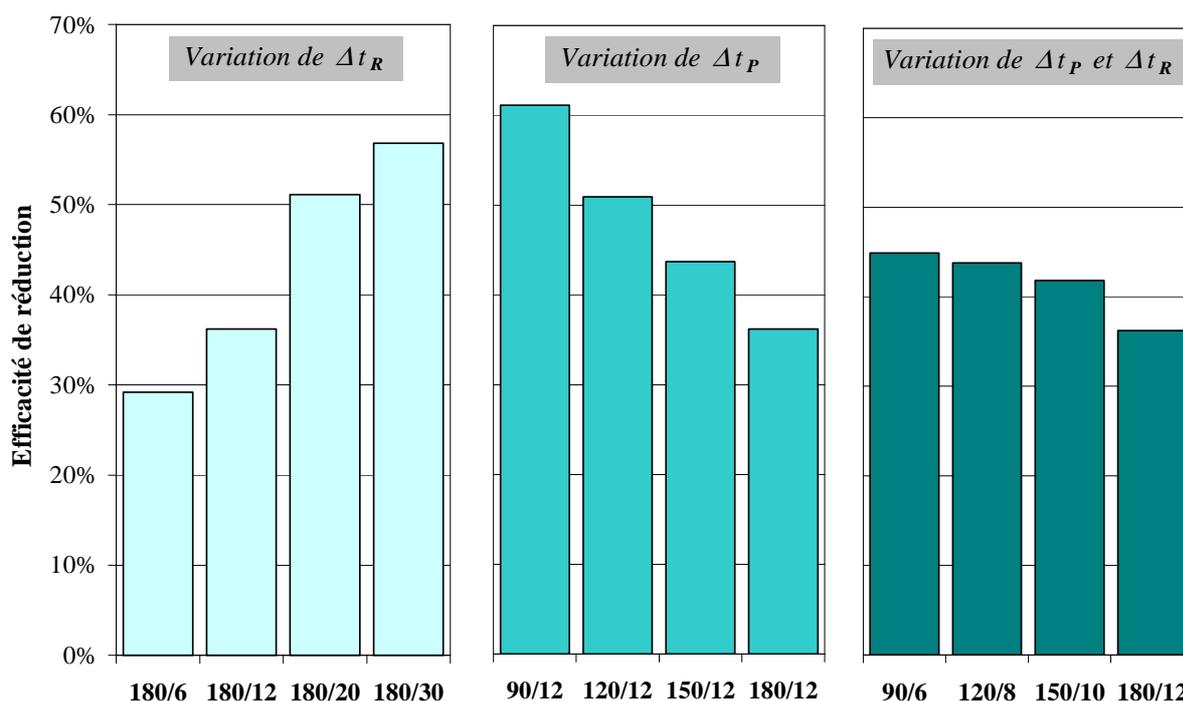


Figure 69: Efficacité de la régénération du DPNR en mode cyclé lorsque la durée des phases pauvre et/ou riche est variée. Ces durées sont notées $\Delta t_P/\Delta t_R$ en abscisse

L'efficacité de réduction maximale, dans les conditions étudiées, est obtenue pour des durées de phases pauvres et riches de respectivement 90s et 12s. Nous pouvons observer que, lorsque seule la durée de la phase pauvre ou celle de la phase riche est modifiée, les

efficacités calculées diminuent pour un rapport $\Delta t_p/\Delta t_R$ qui augmente. Pour un rapport $\Delta t_p/\Delta t_R$ fixé à 15 (graphe à droite de la Figure 69) l'efficacité tend à décroître lorsque les durées des phases augmentent.

II.2 Etude en présence de noir de carbone

Le DPNR a été étudié en mode cyclé en présence de NC (12 mg de NC mélangé en « loose » contact à 1,12 g de DPNR). La Figure 70 compare les émissions de NO_x et la température du lit catalytique lors d'un cycle moyen en présence de NC aux émissions et températures relevées dans les mêmes conditions en absence de NC.

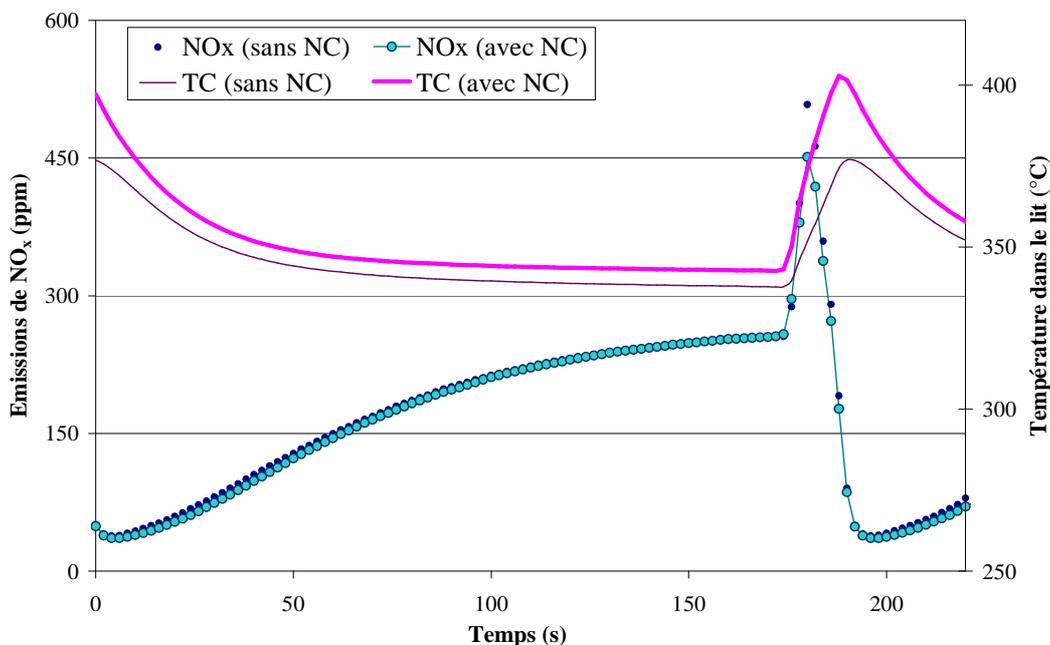


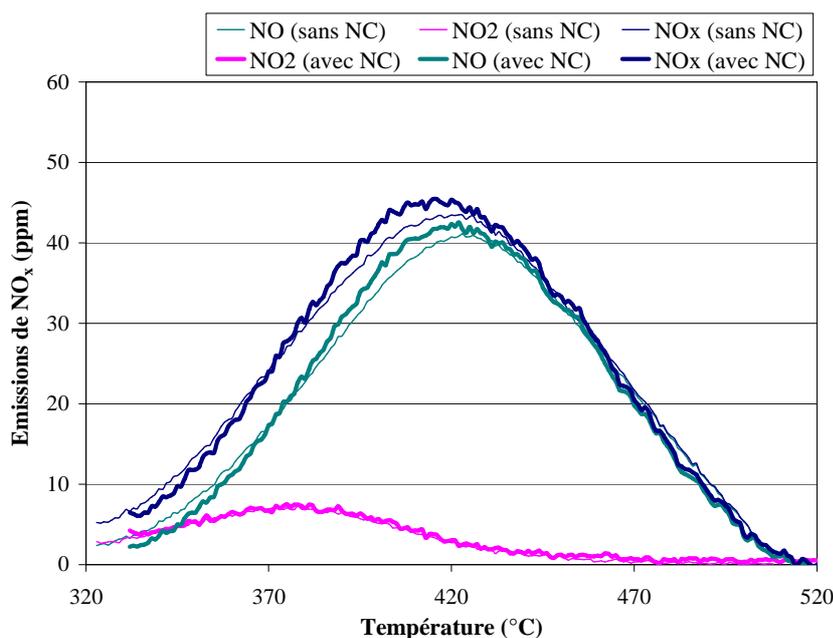
Figure 70: Emissions de NO_x et températures obtenues durant un cycle moyen en régime permanent sur le DPNR à 300°C en absence et en présence de NC ($\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s)

Il est intéressant de remarquer que les émissions de NO_x obtenues lors de la phase pauvre ne sont pas affectées par la présence de NC. En effet, $12 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{DPNR}}$ de NO_x sont adsorbés au cours de cette phase, de même qu'en absence de NC. En revanche, lors de la phase riche, l'intensité du pic d'émissions de NO_x est légèrement plus faible lorsque le catalyseur est en contact avec NC, ce qui suggère une meilleure réduction des NO_x désorbés

durant la phase riche. En effet, l'efficacité de réduction observée en présence de NC atteint 40%, contre 36% en absence de NC.

Nous pouvons remarquer parallèlement que la température maximale atteinte durant la phase riche en présence de NC est supérieure de 26°C à celle mesurée en absence de NC. De même, en phase pauvre, une légère augmentation de la température dans le lit catalytique est observée en présence de NC, de 5°C. Cette augmentation de température dans le lit catalytique lorsque du NC est présent est certainement la conséquence de la combustion du NC présent.

La Figure 71 présente les émissions de NO, NO₂ et NO_x obtenues lors de la TPD, réalisée à la fin de la dernière phase pauvre, de l'essai en fonctionnement cyclé en présence ou non de NC mélangé au DPNR.



Nous pouvons remarquer que les émissions de NO_x obtenues lors de la TPD réalisée en présence de NC est similaire à celles mesurées en absence de NC. Nous pouvons observer que, globalement, très peu de NO₂ sont émis, surtout passé 450°C, que l'essai soit réalisé ou non en présence de NC. La présence de NC dans le lit catalytique n'a d'ailleurs aucun effet sur celles-ci.

II.3 Vieillessement du DPNR suite au contact Carbone - Catalyseur

La séquence d'essais réalisée en présence de différentes masses de NC en présence du DPNR (sous flux NO/O₂/H₂O, en présence de 12, 87 et 200 mg de NC, présentée en § I.3.1.1 et § I.3.2.1) a été précédée et succédée par des essais en mode « cyclé », appelés respectivement essais « Cyclé 1 » et « Cyclé 2 ». L'essai « Cyclé 1 » correspond aux essais présentés en mode « cyclé » en absence de NC (§ II.1.1), tandis que l'essai « Cyclé 2 » met en évidence la perte d'activité catalytique du DPNR vis-à-vis du stockage et de la réduction des NO_x suite au contact carbone – catalyseur en conditions cyclées.

Le Tableau 35 présente, selon la masse de NC engagée lors de l'essai « NC », les quantités de NO_x adsorbées par phase pauvre et désorbées lors de la TPD réalisé à l'issue de la dernière phase pauvre, ainsi que l'efficacité de la réduction durant la première heure de fonctionnement pour les essais « Cyclé 1 » et « Cyclé 2 ».

	Résultats obtenus en « Cyclés 1 » (Tableau 34)	Résultats obtenus en « Cyclé 2 » pour une masse de NC introduite en « NC » de :		
		<u>12 mg</u>	<u>87 mg</u>	<u>200 mg</u>
<i>Quantité de NO_x adsorbée par phase pauvre (μmol/g_{DPNR})</i>	12	9	8	6
<i>Quantité de NO_x désorbée si arrêt en fin de phase pauvre (CSN, μmol/g_{DPNR})</i>	21	16	10	6
<i>Efficacité de la réduction</i>	36%	29%	28%	26%

Tableau 35: Quantités de NO_x adsorbées / désorbées et efficacité de la régénération sur le DPNR lors des essais « Cyclé 1 » et « Cyclé 2 » (Δt_p/Δt_r : 180s/12s)

Nous pouvons constater que la perte irréversible de la capacité du DPNR à stocker les NO_x, suite au contact du catalyseur avec le NC, est importante (27% à 73% selon la masse de NC introduite dans le réacteur). Néanmoins, la quantité de NO_x stockée au cours d'une phase pauvre est moins affectée par cette désactivation catalytique, puisque 25% à 50% de cette quantité, mesurée en « Cyclé 1 », n'est pas retrouvée en « Cyclé 2 ». Nous pouvons constater que l'efficacité de la réduction lors des essais « Cyclé 2 » est diminuée par rapport à celle

observée en « Cyclé 1 », mais cette diminution n'est que peu influencée par des masses de NC mises en jeu.

La Figure 72 présente les émissions de NO_x ainsi que les rapports NO₂/NO mesurés pour un cycle moyen pour les essais « Cyclé 1 » (moyenne des 3 séquences) et les essais « Cyclé 2 » selon la masse de NC engagée lors de l'essai « NC ».

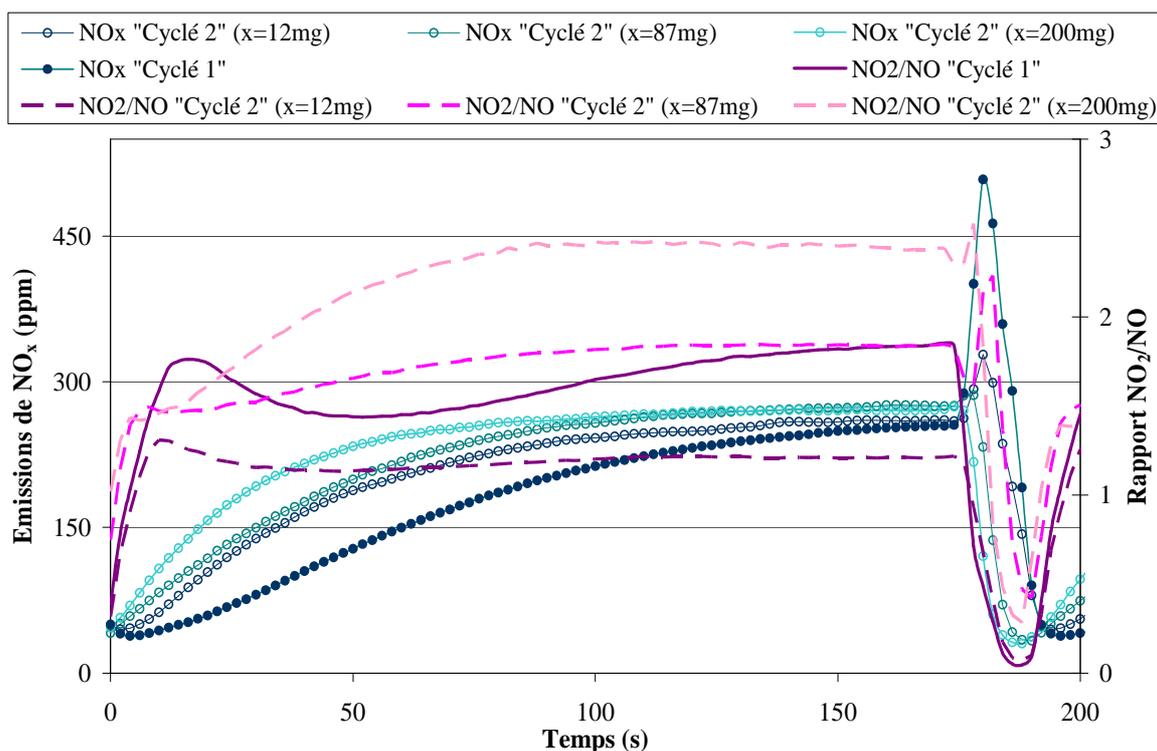


Figure 72: Emissions de NO_x et rapport NO₂/NO au cours d'un cycle moyen des essais « Cyclé 1 » et « Cyclé 2 » en fonction du temps et selon la masse de NC x introduite lors de l'essai « NC »

Le rapport NO₂/NO mesuré au cours d'un cycle moyen évolue de manière surprenante en fonction de la masse de NC introduite lors de l'essai « NC ». Durant la phase pauvre, pour une masse faible introduite, ce rapport diminue par rapport à l'essai « Cyclé 1 », puis augmente avec la masse de NC mise en jeu pour devenir supérieur à la valeur obtenue pour celui-ci.

II.4 Discussion

Les résultats obtenus en mode « cyclé » sur le DPNR ont mis en évidence les phénomènes suivants :

➤ Dans les conditions initiales appliquées au catalyseur, la phase riche n'est pas d'une durée suffisante pour assurer la désorption et la réduction de la totalité des espèces nitrates adsorbées à la surface du catalyseur. La variation des durées des phases pauvres et/ou riches n'ont d'ailleurs pas permis d'atteindre une efficacité de réduction, au cours de la première heure de fonctionnement, supérieure à 60%.

➤ La présence de 12 mg de NC, mélangé en « loose contact » au DPNR, n'influence pas le fonctionnement du catalyseur en mode cyclé. Seule une légère augmentation de l'efficacité de la réduction, cause ou conséquence d'une augmentation de la température dans le lit catalytique, est observée.

➤ Les espèces nitrates stockées sur le DPNR en mode « cyclé » en absence de NC sont légèrement plus stables que celles obtenues pour un fonctionnement en mode « normal » en présence du mélange pauvre complet. La présence de NC dans le lit catalytique n'influence pas la stabilité des espèces nitrates stockées.

➤ Les essais réalisés en mode « cyclé » sur le DPNR frais ainsi que sur le DPNR vieilli suite au contact carbone - catalyseur (essais « Cyclé 1 » et « Cyclé 2 ») ont montré que la capacité de stockage du DPNR dans ces conditions est influencée par la masse de NC mise en jeu lors de l'essai « NC » de la séquence. L'efficacité de réduction du matériau, influencée par le vieillissement suite au contact avec le NC, est, néanmoins, peu influencée par la masse de NC introduite.

II.4.1 Fonctionnement en absence de NC

Lors du fonctionnement du DPNR en mode « cyclé » en absence de NC, nous avons pu observer une accumulation des NO_x adsorbés à la surface du DPNR au cours des premiers cycles. Une série d'essais a été réalisée pour mettre en évidence cette accumulation. Ces

essais comprennent 1, 2, 3, 5, 10, 15 ou 20 cycles, suivis d'une TPD effectuée à l'issue soit de la dernière phase pauvre (ce qui permet d'évaluer la quantité totale de NO_x adsorbée sur le matériau), soit à l'issue de la dernière phase riche (ce qui permet d'évaluer la quantité de NO_x restant adsorbée à l'issue de celle-ci). La Figure 73 présente les résultats de cette série.

Il apparaît clairement que l'accumulation des NO_x se fait majoritairement au cours des trois premiers cycles de fonctionnement. Au-delà, la quantité de NO_x stockée par phase pauvre semble être limitée par la quantité désorbée lors de la phase riche qui précède (12 μmol/g_{DPNR}).

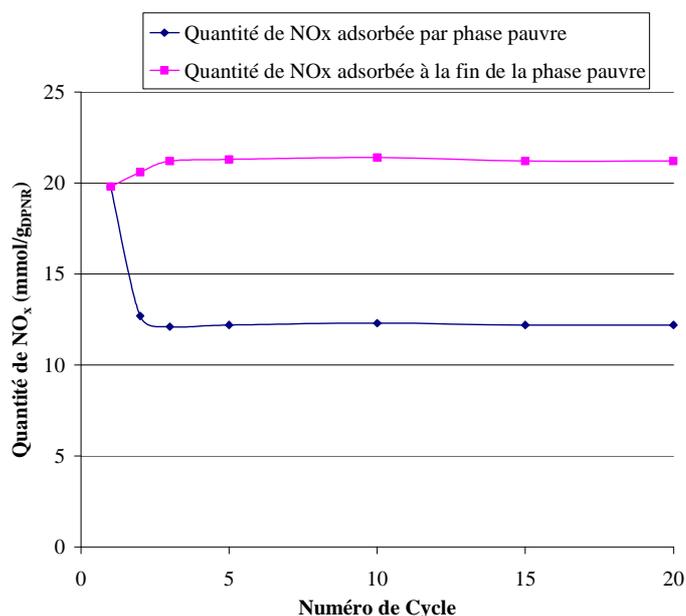


Figure 73: Evolution des quantités de NO_x adsorbées durant la phase pauvre et totales adsorbées à la fin de la phase pauvre sur le DPNR au cours des 20 premiers cycles de fonctionnement ($\Delta t_p/\Delta t_R$: 180s/12s)

Cette accumulation n'est pas surprenante aux vues des résultats obtenus par Breen et al [92], qui ont mis en évidence que la composition du flux gazeux utilisé en phase riche est déterminante dans le comportement du stockage des NO_x en phase pauvre dans le cas d'un catalyseur 1% Pt / 17,5% Ba / γ -Al₂O₃ à 400°C. L'efficacité globale de réduction obtenue pour le DPNR reste inférieure à 60%, malgré la variation de la durée des phases pauvres et riches. Une composition différente du mélange gazeux utilisé en phase riche peut donc améliorer cette efficacité.

II.4.2 Fonctionnement en présence de NC

Les résultats obtenus en mode « cyclé » sur le DPNR ont mis en évidence que la présence de NC n'influence pas le fonctionnement de ce catalyseur. Les raisons permettant d'expliquer la non-inhibition de la capacité de stockage des NO_x du DPNR par le contact carbone – catalyseur en mode « cyclé », contrairement à ce qui a été observé en mode « normal », sont les suivantes :

- La phase pauvre n'est pas d'une durée suffisante pour qu'il y ait une déstabilisation des nitrates par les sites de carbone ;
- La nature du mélange pauvre complet peut limiter la déstabilisation des nitrates par les sites de carbone ;
- La masse de NC introduite est trop faible pour observer un effet négatif.

La faible masse mise en jeu peut en effet limiter l'inhibition du stockage des NO_x sur le matériau par le NC, néanmoins, les essais réalisés en mode « normal » montrent un effet négatif de la présence de NC dès 12 mg.

La durée de la phase pauvre peut, quant à elle, être trop courte pour permettre aux sites de carbone de déstabiliser les nitrates stockés, limitant ainsi l'inhibition du stockage des NO_x par le NC. En effet, lors de l'étude du catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ dans le chapitre III, nous avons vu que les quantités de NO_x adsorbées en présence et en absence de NC sont similaires durant au moins les 5 premières minutes de la phase d'adsorption (Chapitre III § I.2). La Figure 74 compare les quantités des NO_x adsorbées à la surface du DPNR durant la première phase pauvre d'un essai en mode « cyclé », obtenues en présence ou non de 12 mg de NC.

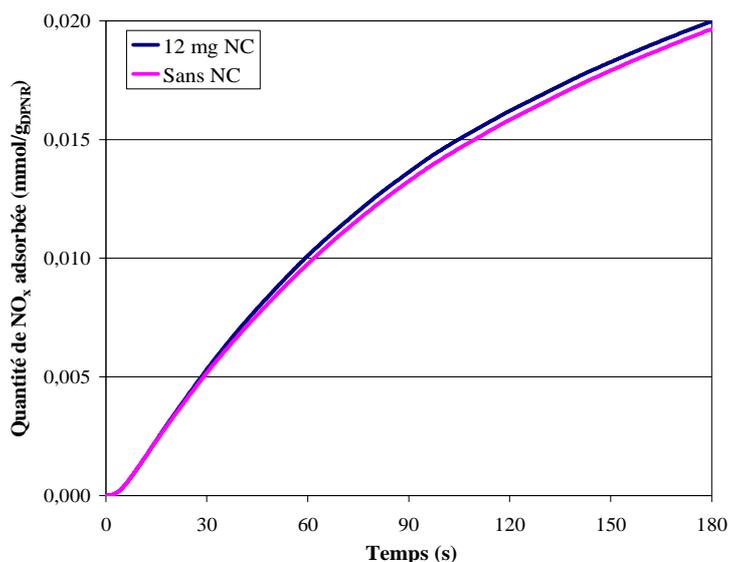


Figure 74: Evolution des quantités de NO_x stockées par le DPNR au cours de la première phase pauvre (180 s) en présence ou en absence de 12 mg de NC

Il apparaît effectivement que l'évolution des quantités de NO_x stockées par le DPNR ne sont pas affectées par le contact carbone - catalyseur durant les 3 premières minutes de la phase d'adsorption, représentée ici par la première phase pauvre. Nous avons proposé, lors de la discussion des résultats obtenus lors de l'étude des catalyseurs modèles, que la formation de carbonates concurrentiels aux nitrates n'a lieu qu'après la formation, dans un premier temps, de nitrates. La déstabilisation de ces nitrates par les sites de carbone ne prend donc effet qu'en second lieu. Dans le cas où, effectivement, la durée des phases pauvres est suffisamment courte pour éviter la déstabilisation des nitrates, le fonctionnement en mode cyclé ne serait pas influencé par la présence de NC. De plus, aucune émission de CO et de CO₂ n'est observée lors de la TPD sous N₂ réalisée à l'issue de la dernière phase pauvre, ce qui montre en effet qu'il n'y a pas eu formation de carbonates au cours de l'essai.

Nous avons vu, néanmoins, qu'une accumulation des NO_x à la surface du DPNR se fait au cours des premiers cycles de fonctionnement. Ainsi, à la fin d'une phase riche, des espèces nitrates sont donc encore présentes à la surface du DPNR. Si le comportement du DPNR n'est pas affecté par la présence de NC car la durée des phases pauvres est suffisamment courte pour éviter la déstabilisation des nitrates, cela signifie que les nitrates accumulés à la surface du DPNR et étant en contact suffisamment longtemps avec NC, ne sont pas affectés non plus. En accord avec Breen et *al* [92], la nature du mélange gazeux mis en œuvre, particulièrement en phase riche, semble donc avoir un effet considérable sur le

fonctionnement du DPNR en mode « cyclé » et permet de limiter la déstabilisation des nitrates adsorbées par les sites de carbone.

II.4.3 Vieillessement du DPNR suite au contact carbone - catalyseur

Les essais réalisés en mode « cyclé » sur le DPNR, vieilli suite à son contact le carbone, mettent en évidence l'impact des phénomènes de vieillissement sur les fonctions d'oxydation et de stockage des NO_x du DPNR.

Nous avons vu que la diminution en mode « normal » de la CSN du DPNR vieilli est plus marquée pour des masses de NC introduites importantes. Cet effet est également observé lors du fonctionnement en mode « cyclé » étant donné la diminution de la proximité entre les sites d'adsorption et les sites d'oxydation, entraînée par le frittage du platine et l'agglomération des particules de baryum. Il apparaît néanmoins, que la fonction d'oxydation du DPNR est affectée par le contact carbone - DPNR, mais dans une moindre mesure que la fonction de stockage des NO_x .

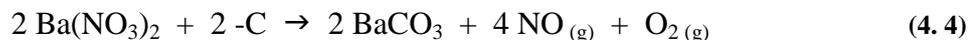
En effet, le rapport NO_2/NO mesuré lors de la phase pauvre, pour un échantillon de DPNR vieilli par 12 mg de NC, est plus faible que pour le catalyseur frais. En revanche, pour des masses de NC mises en jeu plus importantes, ce rapport en phase pauvre augmente. Parallèlement, nous avons montré que la fonction de stockage des NO_x du DPNR est très affectée par le contact carbone - DPNR et ce, selon la masse de NC mise en jeu. Il semble donc, aux vues des résultats obtenus, que la fonction d'oxydation du DPNR, permettant le passage de NO en NO_2 , est affectée par le vieillissement suite à son contact avec le carbone, mais dans une moindre mesure que la fonction de stockage des NO_x . En effet, bien que la quantité de NO_2 formée soit moins importante, les sites étant accessibles pour le stockage des NO_x ne sont plus assez nombreux pour adsorber NO_2 formé. Ainsi, le rapport NO_2/NO mesuré, influencé par le vieillissement du DPNR par NC, est principalement lié à la quantité de NO_x pouvant être stockée à la surface du DPNR dans ces conditions.

III CONCLUSION

Les essais que nous avons réalisés ont permis de mettre en évidence que le DPNR, catalyseur quatre voies commercialisé par Toyota Motor Corporation, a un comportement, en présence de noir de carbone et en mode « normal », proche de celui observé lors de l'étude des catalyseurs modèles.

Nous proposons que l'inhibition des capacités de stockage du DPNR en présence de noir de carbone dans le lit catalytique est liée à la concurrence entre la formation de nitrates et de carbonates sur les sites d'adsorption à la surface du catalyseur proche de sites de carbone. Ces raisons ont été proposées suite à l'étude des catalyseurs modèles dans le Chapitre III. Le comportement du DPNR lors des essais réalisés nous oriente en effet vers des raisons similaires, à savoir :

➤ La présence de sites de carbone déstabilise les nitrates formés sur les sites d'adsorption situés à proximité selon la réaction de surface suivante :



➤ A proximité des sites de platine, la concentration en complexes oxygénés de surface – C(O) est suffisamment importante pour que la réaction (4. 4) n'ait pas lieu.

La complexité de la composition du DPNR peut entraîner d'autres phénomènes ayant lieu en parallèle. Néanmoins, les résultats obtenus nous confortent dans les raisons énoncées entraînant l'inhibition de la capacité du DPNR à stocker les NO_x .

En mode cyclé, nous avons pu remarquer que cette inhibition de la CSN du DPNR par le NC n'est pas présente. La durée limitée de la phase pauvre permet en effet de ne pas atteindre l'instant où les nitrates formés commencent à être déstabilisés par les sites carbone à proximité. La présence de réducteurs, particulièrement en phase riche, peut également avoir un effet défavorisant la réaction (4. 4).

L'étude réalisée sur le DPNR vieilli suite à son contact avec le noir de carbone a également montré des similitudes avec le comportement des catalyseurs modèles dans des

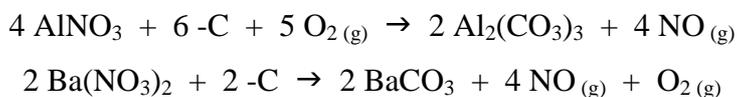
conditions identiques. La présence de noir de carbone entraîne, dès la première montée en température sous N_2 , une modification de la structure du DPNR, entraînant une chute de CSN. La combustion totale du NC présent dans le lit de matériau sous 10% O_2 entraîne une diminution supplémentaire de CSN, irréversible. Les raisons entraînant ces diminutions irréversibles de capacités de stockage des NO_x du DPNR ne sont pas clairement identifiées puisque les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission sont difficilement exploitables. Néanmoins, les modifications structurales des matériaux mis en contact avec du NC lors de l'étude des catalyseurs modèles sont très probablement également la raison de la perte irréversible de CSN du DPNR ayant été mis en contact avec du NC, si ce n'est que certainement d'autres constituants que le platine et le baryum ont pu être affectés. Il a été montré que la masse de carbone mise en jeu dans la séquence de vieillissement appliquée a un effet non négligeable sur le comportement du DPNR vieilli, ce qui confirme que les modifications de comportement observées sont la conséquence du contact carbone - catalyseur.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt du travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été de mettre en évidence l'influence que peut avoir la présence de suies au sein d'un catalyseur quatre voies. A cette fin, deux types distincts de catalyseurs ont été utilisés, une série de catalyseurs modèles contenant du platine et/ou du baryum, déposés sur alumine, et un catalyseur commercial, le DPNR, breveté par Toyota Motor Corporation en 2003.

Ces catalyseurs, testés en absence et présence d'une suie modèle, le noir de carbone, mélangée en « loose contact » aux matériaux, ont montré une nette influence de la présence de cette suie. La présence de noir de carbone entraîne en effet une forte inhibition, et ce irréversiblement, de la capacité des catalyseurs étudiés à stocker les NO_x. Il a été mis en évidence que la proximité entre des sites destinés à l'adsorption des NO_x et des sites de carbone entraîne la déstabilisation des nitrates formés selon les réactions :



La présence de sites de platine au sein des catalyseurs étudiés limite ce phénomène de déstabilisation des nitrates. En effet, la concentration localement élevée à proximité des sites de platine en complexes oxygénés de surface –C(O) diminue le caractère réducteur du carbone. Ainsi les réactions présentées ci-dessus n'ont pas lieu à proximité des sites de platine.

Nous avons montré que la perte de capacité de stockage des NO_x des catalyseurs étudiés, observée en présence de noir de carbone dans le lit catalytique, est irréversible. En effet, après l'élimination totale du carbone par combustion, la capacité de stockage des NO_x des catalyseurs reste faible. La première montée en température jusqu'à 600°C effectuée sous N₂ en présence de noir de carbone entraîne en effet une modification structurale des catalyseurs étudiés. L'étude par microscopie électronique à transmission a révélé un frittage très important des particules de platine, associé à une agglomération des particules de baryum. Ces modifications ont pour conséquence une diminution considérable de la proximité entre

ces deux types de sites, condition indispensable au stockage des NO_x sur les sites de baryum par la route « nitrite ».

L'étude du DPNR en mode « cyclé » en présence de noir de carbone a néanmoins montré que, pour un rapport massique entre carbone et catalyseur et un fonctionnement proche des conditions réelles, le comportement de ce catalyseur commercial n'est pas affecté par la présence de sites de carbone dans le lit catalytique. La durée des phases pauvres, destinées au stockage des NO_x, étant courte (3 minutes), l'instant à partir duquel les sites de carbone commencent à déstabiliser les nitrates adsorbées n'est pas atteint.

Les résultats obtenus à travers ce travail ont permis d'éclaircir certains phénomènes ayant lieu en présence d'un catalyseur quatre voies, au sein duquel les deux fonctions de traitement des particules et de traitement des NO_x sont couplées.

Il serait à présent intéressant d'approfondir les travaux menés. Certaines hypothèses peuvent être envisagées à cette fin. La validation des hypothèses avancées peut être effectuée grâce à des mesures complémentaires en réduction thermoprogrammée. Un approfondissement de la caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique en transmission ou spectroscopie de photoélectrons X permettrait de mieux comprendre les modifications structurales observées suite au contact carbone - catalyseur. Le mode « Cyclé », appliqué dans ce travail au DPNR, n'a pas mis en évidence l'effet inhibiteur de la présence de carbone qui est observée en mode « Normal ». La compréhension des phénomènes ayant lieu au sein du DPNR ainsi qu'au sein des catalyseurs modèles méritent également d'être approfondie en mode de fonctionnement « cyclé » en présence de carbone. Enfin, des essais en conditions réelles permettraient de conforter les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire.

Références

Bibliographiques

- [1] COMITE DES CONSTRUCTEURS FRANÇAIS D'AUTOMOBILES, Parc automobile au 1^{er} janvier 2011, *disponible sur www.ccfa.fr*
- [2] KRISHNA K., MAKKEE M. Soot oxidation over NO_x storage catalysts: Activity and deactivation, *Catalysis Today 114 (2006) 48-56*
- [3] MATARRESE R., CASTOLDI L., LIETTI L., FORZATTI P. Soot combustion: Reactivity of alkaline and alkaline earth metal oxides in full contact with soot, *Catalysis Today 136 (2008) 11-17*
- [4] PIETA I.S., GARCÍA-DIÉGUEZ M., HERRERA C., LARRUBIA M.A., ALEMANY L.J. In situ DRIFT-TRM study of simultaneous NO_x and soot removal over Pt-Ba and Pt-K NSR catalysts, *Journal of Catalysis 270 (2010) 256-267*
- [5] ARTIOLI N., MATARRESE R., CASTOLDI L., LIETTI L., FORZATTI P. Effect of soot on the storage-reduction performances of PtBa/Al₂O₃ LNT catalyst, *Catalysis Today 169 (2011) 36-44*
- [6] NEEFT J.P.A., MAKKEE M., MOULIJN J.A. Diesel particulate emission control, *Fuel Processing Technology 47 (1996) 1-69*
- [7] DEGOBERT P. Automobile et Pollution. *Editions Technip, Paris, 1992, p. 516*
- [8] MAHZOUL H. Etude expérimentale et théorique du piégeage et de la réduction des oxydes d'azote des échappements des moteurs automobiles à mélange pauvre par les catalyseurs de type « Piège à NO_x » *Thèse en Sciences pour l'ingénieur, Université de Haute Alsace (1999)*
- [9] ISSA M. Etude théorique et expérimentale de l'oxydation catalytique du noir de carbone : Influence du contact entre solides *Thèse en Génie des Procédés, Energétique et Combustion, Université de Haute Alsace (2008)*
- [10] STANMORE B.R., BRILHAC J.F., GILOT P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon 39 (2001) 2247-2268*
- [11] LE CLOIREC P. CO₂ (dioxyde de carbone), G1815, *Techniques de l'ingénieur, 10 janvier 2008*

- [12] MILT V.G., BANÚS E.D., ULLA M.A., MIRÓ E.E. Soot combustion and NO_x adsorption on Co,Ba,K/ZrO₂, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 435–440
- [13] LE COQ L. Elimination des particules, G1710, Techniques de l'ingénieur, 10 janvier 2006
- [14] KAMPA M., CASTANAS E. Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution* 151 (2008) 362-367
- [15] CITEPA, Emissions dans l'air, données annuelles nationales 2008, *disponible sur www.citepa.org*
- [16] TWIGG M.V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 2–15
- [17] PÂRVULESCU V.I., GRANGE P., DELMON B. Catalytic removal of NO, *Catalysis Today* 46 (1998) 233-316
- [18] NOVA I., BERETTA A., GROPPI G., LIETTI L., TRONCONI E., FORZATTI P. Monolithic Catalysts for NO_x Removal Sources *Structured Catalysts and Reactors*, Dekker, New York (2006) 171–214
- [19] Find AdBlue Locations, disponible sur www.findadblue.com
- [20] BURCH R., OTTERY D. The selective reduction of nitrogen oxides by higher hydrocarbons on Pt catalysts under lean-burn conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 105-111
- [21] ARMOR J.N. Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunities?, *Catalysis Today* 26 (1995) 99-105
- [22] CLARK N., THOMPSON G., TURTON R., TATLI E., TISSERA C., ATKINSON R., NIX A., SWARTZ M., VELLAISAMY R., ZIMMERMAN A. Selective NO_x Recirculation for Stationary Lean-Burn Natural Gas Engines, *Final Report (2007) DOE Award Number: DE-FC26-02NT41608*

- [23] CLARK N., THOMPSON G., ATKINSON R., TISSERA C., SWARTZ M., TATLI E., VELLAISAMY R. Selective NO_x Recirculation for Stationary Lean-Burn Natural Gas Engines, *Technical Progress Report (2005) DOE Award Number: DE-FC26-02NT41608*
- [24] NAKAKITA K. Research and development trends in combustion and aftertreatment systems for next-generation HSDI diesel engine, *R&D Review of Toyota CRDL Vol.37 No.3*
- [25] ROY S., BAIKER A. NO_x storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance, *Chemical Reviews 109 (2009) 4054-4091*
- [26] KOBAYASHI T., YAMADA T., KAYANO K. Study of NO_x Trap Reaction by Thermodynamic Calculation, *SAE Paper 1997- 970745*
- [27] EPLING W.S., PARKS J.E., CAMPBELL G.C., YEZERETS A., CURRIER N.W., CAMPBELL L.E. Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts, *Catalysis Today 96 (2004) 21–30*
- [28] MAHZOUL H., BRILHAC J.F., GILOT P. Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental 20 (1999) 47-55*
- [29] NOVA I., CASTOLDI L, LIETTI L, TRONCONI E., FORZATTI P., PRINETTO F., GHIOTTI G. NO_x adsorption study over Pt–Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments, *Journal of Catalysis 222 (2004) 377–388*
- [30] OLSSON L., PERSSON H., FRIDELL E., SKOGLUNDH M., ANDERSSON B. A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃, *The Journal of Physical Chemistry B 105 (2001) 6895-6906*
- [31] BROQVIST P., GRÖNBECK H., FRIDELL E., PANAS I. NO_x storage on BaO: theory and experiment, *Catalysis Today 96 (2004) 71–78*
- [32] NOVA I., CASTOLDI L., PRINETTO F., DAL SANTO V., LIETTI L., TRONCONI E., FORZATTI P., GHIOTTI G., PSARO R., RECCHIA S. NO_x adsorption study over Pt–Ba/alumina catalysts: FT-IR and reactivity study, *Topics in catalysis 30/31 (2004) 181-186*

- [33] BROQVIST P., PANAS I., FRIDELL E., PERSSON H. NO_x Storage on BaO(100) Surface from First Principles: a Two Channel Scenario, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 137-145
- [34] LIETTI L., FORZATTI P., NOVA I., TRONCONI E. NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst, *Journal of catalysis* 204 (2001) 175-191
- [35] ABDULHAMID H., FRIDELL E., SKOGLUNDH M. Influence of the type of reducing agent (H₂, CO, C₃H₆ and C₃H₈) on the reduction of stored NO_x in a Pt/BaO/Al₂O₃ model catalyst, *Topics in Catalysis Vols. 30/31, Nos. 1-4* (2004) 161-168
- [36] FORZATTI P, LIETTI L., NOVA I. On board catalytic NO_x control: mechanistic aspects of the regeneration of Lean NO_x Traps with H₂, *Energy Environ. Sci. 1* (2008) 236
- [37] NOVA I., LIETTI L., FORZATTI P. Mechanistic aspects of the reduction of stored NO_x over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap systems, *Catalysis Today* 136 (2008) 128-135
- [38] FORZATTI P., LIETTI L., NOVA I., TRONCONI E. Diesel NO_x aftertreatment catalytic technologies : Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry, *Catalysis Today* 151 (2010) 202-211
- [39] LIETTI L., NOVA I., FORZATTI P. Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO_x stored over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 270-282
- [40] NOVA I., CASTOLDI L., LIETTI L., TRONCONI E., FORZATTI P. On the dynamic behavior of “NO_x-storage/reduction” Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Today* 75 (2002) 431-437
- [41] FINO D., SPECCHIA V. Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement, *Powder Technology* 180 (2008) 64-73
- [42] SETIABUDI A., MAKKEE M., MOULIJN J.A. The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 185-194
- [43] JEGUIRIM M. Contribution à la compréhension du mécanisme d’oxydation des suies par le dioxyde d’azote dans les conditions d’échappement diesel – influence de la présence

d'un catalyseur à base de platine *Thèse de Chimie et Environnement, Université de Haute Alsace (2005)*

[44] JEGUIRIM M., TSCHAMBER V., BRILHAC J.F., EHRBURGER P. Interaction mechanism of NO₂ with carbon black : effect of surface oxygen complexes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004) 171–181

[45] KUSTOV A.L., MAKKEE M. Application of a NO_x storage/release materials based on alkali-earth oxides supported on Al₂O₃ for high-temperature diesel soot oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 263-271

[46] JEGUIRIM M., TSCHAMBER V., EHRBURGER P. Catalytic effect of platinum on the kinetics of carbon oxidation by NO₂ and O₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 235–240

[47] JELLES S.J., MAKKEE M., MOULIJN J.A. Ultra low dosage of platinum and cerium fuel additives in diesel particulate control, *Topics in catalysis* 16/17 Nos. 1-4 (2001)

[48] JEGUIRIM M., TSCHAMBER V., BRILHAC J.F., EHRBURGER P. Oxidation mechanism of carbon black by NO₂: Effect of water vapour, *Fuel* 84 (2005) 1949–1956

[49] ISSA M., PETIT C., BRILLARD A., BRILHAC J.F. Oxidation of carbon by CeO₂: Effect of the contact between carbon and catalyst particles, *Fuel* 87 (2008) 740-750

[50] IOJOIU E.E., BASSOU B., GUILHAUME N., FARRUSSENG D., DESMARTIN-CHOMEL A., LOMBAERT K., BIANCHI D., MIRODATOS C. High-throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot, *Catalysis Today* 137 (2008)103-109

[51] SETIABUDI A., CHEN J., MUL G., MAKKEE M., MOULIJN J.A. CeO₂ catalysed soot oxidation – The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 9-19

[52] OHKI H., ISHIYAMA S. Control technology for a passenger car diesel engine equipped with the DPNR system, *SAE Paper* 2003-01-1880

[53] SHOJI A., KAMOSHITA S., WATANABE T., TANAKA T. Development of a simultaneous reduction system of NO_x and particulate matter for light-duty truck, *SAE Paper* 2004-01-0579

- [54] MIZUNO T., SUZUKI J. Development of a new DPNR catalyst, *SAE Paper 2004-01-0578*
- [55] CHEDOTAL R. Modélisation du catalyseur 4-voies *Thèse de Chimie, Université Pierre et Marie Curie (2008)*
- [56] ALLARD L.F., BLOM D.A., COFFEY D.W., NARULA C.K., O'KEEFE M.A. Ultra-high resolution electron microscopy for characterization of catalyst microstructures and deactivation mechanisms, *Heavy Vehicle Propulsion Materials FY 2005 Progress Report*
- [57] ASANUMA T., HIROTA S., YANAKA M., TSUKASAKI Y., TANAKA T. Effect of sulphur-free and aromatics-free diesel fuel on vehicle exhaust emissions using simultaneous PM and NO_x reduction system, *SAE Paper 2003-01-1865*
- [58] MILLET C.N., CHEDOTAL R., DA COSTA P. Synthetic gas bench study of a 4 way catalytic converter : catalytic oxidation, NO_x storage/reduction and impact of soot loading and regeneration, *Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 339-346*
- [59] LINDHOLM A., CURRIER N.W., FRIDELL E., YEZERETS A., OLSSON L. NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as reducing agent – Influence of H₂O and CO₂, *Applied Catalysis B: Environmental 75 (2007) 78-87*
- [60] PIACENTINI M., STROBEL R., MACIEJEWSKI M., PRATSINIS S.E., BAIKER A. Flame-made Pt–Ba/Al₂O₃ catalysts: Structural properties and behaviour in lean-NO_x storage-reduction, *Journal of Catalysis 243 (2006) 43–56*
- [61] MALPARTIDA I., LARRUBIA VARGAS M.A., ALEMANY L.J., FINOCCHIO E., BUSCA G. Pt–Ba–Al₂O₃ for NO_x storage and reduction: Characterization of the dispersed species, *Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008) 214–225*
- [62] GILL L.J., BLAKEMAN P.G., TWIGG M.V., WALKER A.P. The use of NO_x adsorber catalysts on diesel engines, *Topics in Catalysis Vol. 28, Nos. 1–4, April 2004*
- [63] JACQUOT F., BRILHAC J.F., PHILLIPS P. Oxidation of diesel soot in the presence of Lean NO_x trap catalysts, *4th International Conference on Environmental Catalysis – ICEC 2005*

- [64] SULLIVAN J.A., KEANE O., CASSIDY A. Beneficial and problematic interactions between NO_x trapping materials and carbonaceous particulate matter, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 102–106
- [65] CASTOLDI L., MATARRESE R., LIETTI L., FORZATTI P. Simultaneous removal of NO_x and soot on Pt-Ba/Al₂O₃ NSR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 25-34
- [66] SUZUKI J., MATSUMOTO S. Development of catalysts for diesel particulate NO_x reduction, *Topics in catalysis Vol. 28 Nos. 1-4* (2004) 171-176
- [67] SHANGGUAN W.F., TERAOKA Y., S. KAGAWA S. Kinetics of soot-O₂, soot-NO and soot-O₂-NO reactions over spinel-type CuFe₂O₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 237-247
- [68] MATARRESE R., CASTOLDI L., LIETTI L., FORZATTI P. High performances of Pt-K/Al₂O₃ versus Pt-Ba/Al₂O₃ LNT catalysts in the simultaneous removal of NO_x and soot, *Topics in Catalysis Vols. 42–43, May 2007*
- [69] MATARRESE R., CASTOLDI L., LIETTI L., FORZATTI P. Simultaneous Removal of NO_x and Soot Over Pt–Ba/Al₂O₃ and Pt–K/Al₂O₃ DPNR Catalysts, *Top Catal* (2009) 52:2041–2046
- [70] CASTOLDI L., ARTIOLI N., MATARRESE R., LIETTI L., FORZATTI P. Study of DPNR catalysts for combined soot oxidation and NO_x reduction, *Catalysis Today* 157 (2010) 384-389
- [71] CORRO G., FIERRO J.L.G., ROMERO F.B. Catalytic performance of Pt-Sn/γ-Al₂O₃ for diesel soot oxidation, *Catalysis Communication* 7 (2006) 867-874
- [72] OLSSON L., FRIDELL E., SKOGLUNDH M., ANDERSSON B. Mean field modelling of NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃, *Catalysis Today* 73 (2002) 263–270
- [73] PIACENTINI M., MACIEJEWSKI M., BAIKER A. NO_x storage-reduction behavior of Pt-Ba/MO₂ (MO₂ = SiO₂, CeO₂, ZrO₂) catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 105-117

- [74] KROMER B.R., CAO L., CUMARANATUNGE L., MULLA S.S., RATTS J.L., YEZERETS A., CURRIER N.W., RIBEIRO F.H., DELGRASS W.N., CARUTHERS J.M. Modeling of NO oxidation and NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x traps, *Catalysis Today* 136 (2008) 93-103
- [75] CORBOS E.C, COURTOIS X., CAN F., MARÉCOT P., DUPREZ D. NO_x storage properties of Pt/Ba/Al model catalysts prepared by different methods - Beneficial effects of a N₂ pre-treatment before hydrothermal aging, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 514-523
- [76] AL-HARBI M., EPLING W.S. The effects of regeneration-phase CO and/or H₂ amount on the performance of a NO_x storage/reduction catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 315-325
- [77] PEREDA-AYO B., DIVAKAR D., LOPEZ-FONSECA R., GONZALEZ-VELASCO J.R. Influence of platinum and barium precursors on the NSR behaviour of Pt-Ba/Al₂O₃ monoliths for lean-burn engines, *Catalysis Today* 1475 (2009) S244-S249
- [78] KWAK J.H., MEI D., YI C.W., KIMA D.H., PEDEN C.H.F., ALLARD L.F., SZANYI J. Understanding the nature of surface nitrates in BaO/γ -Al₂O₃ NO_x storage materials: A combined experimental and theoretical study, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 17-22
- [79] YANG J., TSCHAMBER V., HABERMACHER D., GARIN F., GILOT P. Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modelling, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 229-239
- [80] TOOPS T.J., BARTON SMITH D., EPLING W.E., PARKS J.E., PARTRIDGE W.P. Quantified NO_x adsorption on Pt/K/γ-Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 255-264
- [81] TOOPS T.J., BARTON SMITH D., PARTRIDGE W.P. Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt/K/γ-Al₂O₃ NO_x adsorber catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 245-254

- [82] WESTERBERG B., FRIDELL E. A transient FTIR study of species formed during NO_x storage in the Pt/BaO/Al₂O₃ system, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165 (2001) 249–263
- [83] BOURANE A., DULAURENT O., SALASC S, SARDA C., BOULY C., BIANCHI. D. Heats of Adsorption of Linear NO Species on a Pt/Al₂O₃ Catalyst Using in Situ Infrared Spectroscopy under Adsorption Equilibrium, *Journal of Catalysis* 204 (2001) 77–88
- [84] SUUBERG E. M., TENG H., CALO J. M. Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon, *23rd Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute* (1990) 1199 - 1205
- [85] Li Y. H., LU G. Q., RUDOLPH V. The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 1-26
- [86] WEISWEILER W., HIZBULLAH K., KURETI S. Simultaneous Catalytic Conversion of NO_x and Soot from Diesel Engines Exhaust into Nitrogen and Carbon Dioxide, *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002) 140
- [87] STANMORE B.R., TSCHAMBER V., BRILHAC J.F. Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O, *Fuel* 87 (2008) 131–146
- [88] CHUGHTAI A.R., WELCH W.F., SMITH D.M. A spectroscopic and gravimetric study of the soot-NO₂/N₂O₄ reaction at various temperatures, *Carbon* 28 (1990) 411-421
- [89] KONG Y., CHA C.Y. NO_x adsorption on char in presence of oxygen and moisture, *Carbon* 34 (1996) 1027-1033
- [90] JACQUOT F., LOGIE V., BRILHAC J.F., GILOT.P Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon* 40 (2002) 335-343
- [91] KIRCHNER U., SHEER V., VOGT R. FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ with soot, *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 8908-8915

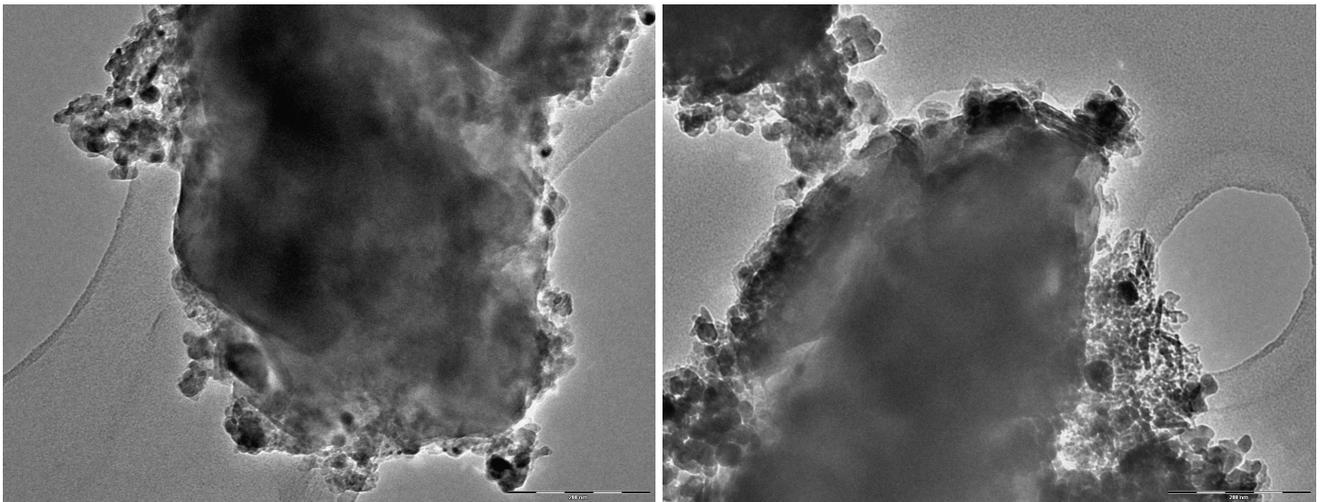
[92] BREEN J.P., RIOCHE C., BURCH R., HARDACRE C., MEUNIER F.C. Identifying critical factors in the regeneration of NO_x-trap materials under realistic conditions using fast transient techniques, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 178–186

ANNEXES

ANNEXE 1 :

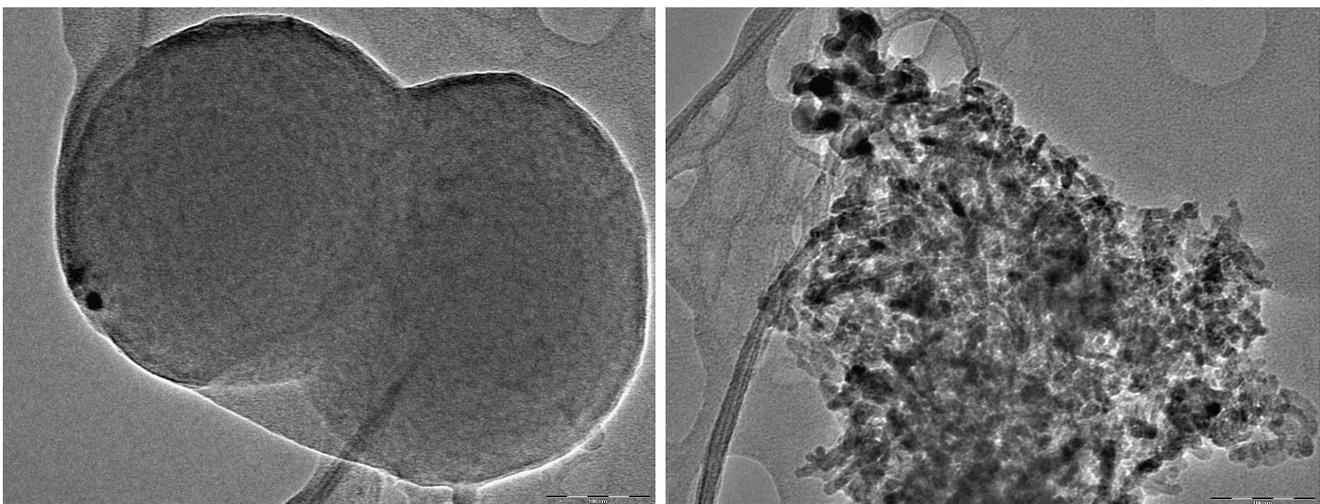
CLICHES OBTENUS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DU DPNR

Analyse après l'essai « Normal 1 » (non mis en contact avec NC)



Clichés MET du DPNR suite à l'essai « Normal 1 » ; les échelles (en bas à droite de chaque cliché) correspondent à 200 nm

Analyse après l'essai « Normal 2 » (mis en contact avec NC)



Clichés MET du DPNR suite à l'essai « Normal 2 » ; les échelles (en bas à droite de chaque cliché) correspondent à 100 nm

ANNEXE 2 :

ESTIMATION DE L'INCERTITUDE LIEE A LA CAPACITE DE STOCKAGE DES NO_x DES CATALYSEURS (CSN)

- *Estimation de l'incertitude lors de la phase d'adsorption :*

La relation permettant de déterminer la quantité de NO_x adsorbée (mol) est détaillée ci dessous. Deux termes figurant dans celle-ci engendrent la majeure partie des erreurs liées au résultat, le débit gazeux (D) ainsi que les fractions molaires de NO_x introduites et mesurées (X_{NOx intro} et X_{NOx mesurés}).

$$n_{\text{NOx Adsorbés}} = \frac{D}{3600 \times V_M} \times 10^{-6} \times \int_{t_i}^{t_f} (X_{\text{NOx intro}} - X_{\text{NOx mesurés}}) dt$$

Sur les 60 NL/h introduits, nous pouvons considérer pour des mélanges simples (NO/O₂ ou NO₂/O₂) une incertitude absolue de 2 NL/h, soit une incertitude relative de **3,4%**.

Concernant les fractions molaires, l'erreur majoritaire est induite par la concentration du gaz utilisé pour l'étalonnage de l'analyseur 4 voies, soit 2% (donnée constructeur). L'analyseur en lui même induit également une erreur considérable donnée à 1% de la pleine échelle (1000 ppm dans notre cas). Ainsi, l'incertitude relative sur la mesure de X_{NOx} est de 3%.

Les erreurs liées à cette dernière incertitude, ainsi qu'à la détermination de t_i et à la correction du signal de NO_x (calculs détaillés dans le §V.1 du chapitre II) entraînent une incertitude sur l'intégration globale du signal dans l'équation ci dessus, de **3,5%** (estimation lors du traitement informatique des données).

Nous pouvons donc considérer que l'incertitude relative liée à la valeur de CSN n_{NOx} est de **7%**.

$$\frac{\Delta n_{\text{NOx Adsorbés}}}{n_{\text{NOx Adsorbés}}} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta \int_{t_i}^{t_f} (X_{\text{NOx}_{\text{intro}}} - X_{\text{NOx}_{\text{mesurés}}}) dt}{\int_{t_i}^{t_f} (X_{\text{NOx}_{\text{intro}}} - X_{\text{NOx}_{\text{mesurés}}}) dt}$$

$$\frac{\Delta n_{\text{NOx Adsorbés}}}{n_{\text{NOx Adsorbés}}} = 0,033 + 0,035$$

$$\frac{\Delta n_{\text{NOx Adsorbés}}}{n_{\text{NOx Adsorbés}}} = 7\%$$

En revanche, présence d'eau et/ou des mélanges gazeux complets, cette incertitude se trouvera majorée. En effet, l'incertitude sur le débit est largement doublée et l'incertitude relative liée à l'intégration du signal de NO_x atteint **5%**. On aura donc en présence d'eau dans le flux gazeux introduit de :

$$\frac{\Delta n_{\text{NOx Adsorbés}}}{n_{\text{NOx Adsorbés}}} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta \int_{t_i}^{t_f} (X_{\text{NOx}_{\text{intro}}} - X_{\text{NOx}_{\text{mesurés}}}) dt}{\int_{t_i}^{t_f} (X_{\text{NOx}_{\text{intro}}} - X_{\text{NOx}_{\text{mesurés}}}) dt}$$

$$\frac{\Delta n_{\text{NOx Adsorbés}}}{n_{\text{NOx Adsorbés}}} = 0,07 + 0,05$$

$$\frac{\Delta n_{\text{NOx Adsorbés}}}{n_{\text{NOx Adsorbés}}} = 12\%$$

- ***Estimation de l'incertitude lors de la phase de désorption :***

Lors de la désorption des NO_x effectuée en TPD sous N₂, l'incertitude liée à la quantité de NO_x calculée selon l'équation ci dessous. L'erreur sur le débit de gaz est également à prendre en compte ici, quant à l'erreur liée à l'intégration du signal, elle est régie par quantité de NO_x émise le réacteur vide ainsi que sur l'erreur liée à l'analyseur 4 voies.

$$n_{\text{NOx Désorbés}} = \frac{D}{3600 \times V_M} \times 10^{-6} \times \left(\int_{t_{\text{N}_2}}^{t_{\text{final}}} (X_{\text{NOx}_{\text{Corrigés}}}) dt - \int_{t_{\text{N}_2}}^{t_{\text{final}}} (X_{\text{NOx}_{\text{RéacteurVide}}}) dt \right)$$

En TPD, étant donné qu'un seul débitmètre intervient pour alimenter le réacteur, l'incertitude sur le débit D peut être limitée à 1 NL/h, soit **1,7%**.

L'incertitude sur la valeur de NO_x mesurée en présence de matériau dans le réacteur peut être estimée, comme précédemment, à **3%** de la valeur obtenue. En revanche, l'incertitude sur la valeur de NO_x émise le réacteur vide peut être considérée comme négligeable devant ces deux autres termes.

$$\frac{\Delta n_{\text{NO}_x \text{ Désorbés}}}{n_{\text{NO}_x \text{ Désorbés}}} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta \int_{t_{N2}}^{t_{\text{final}}} (X_{\text{NO}_x \text{ Corrigés}}) dt}{\int_{t_{N2}}^{t_{\text{final}}} (X_{\text{NO}_x \text{ Corrigés}}) dt}$$

$$\frac{\Delta n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés}}}{n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés}}} = 0,017 + 0,03$$

$$\frac{\Delta n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés}}}{n_{\text{NO}_x \text{ Adsorbés}}} = 5\%$$