



HAL
open science

Etude expérimentale de l'impact de l'eau et/ou des suies vis-à-vis de l'adsorption des oxydes d'azote sur catalyseur modèle Platine-Baryum/alumine : Contribution à la compréhension des mécanismes d'adsorption

Dongliang Wu

► **To cite this version:**

Dongliang Wu. Etude expérimentale de l'impact de l'eau et/ou des suies vis-à-vis de l'adsorption des oxydes d'azote sur catalyseur modèle Platine-Baryum/alumine : Contribution à la compréhension des mécanismes d'adsorption. Génie des procédés. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2013. Français. NNT : 2013MULH3929 . tel-01062691

HAL Id: tel-01062691

<https://theses.hal.science/tel-01062691>

Submitted on 10 Sep 2014

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 2013

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

Spécialité : Génie des Procédés

par

Dongliang WU

Etude expérimentale de l'impact de l'eau et/ou
des suies vis-à-vis de l'adsorption des NO_x sur
catalyseur modèle Pt-Ba/Al₂O₃ : Contribution à
la compréhension des mécanismes d'adsorption

Soutenue le 1 Octobre 2013, devant la commission d'examen :

Messieurs :	Jean-François BRILHAC	Président du jury
	Olivier MARIE	Rapporteur
	André NICOLLE	Examineur
	Bruno AZAMBRE	Membre invité
Mesdames :	Anne GIROIR-FENDLER	Rapporteur
	Valérie TSCHAMBER	Directrice de Thèse
Monsieur :	Lionel LIMOUSY	Directeur de Thèse

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 du professeur Valérie TSCHAMBER et de Monsieur Lionel LIMOUSY.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance aux professeurs Patrick GILOT, Yanglong GUO ainsi qu'à Monsieur Jianming YANG pour l'opportunité qu'ils m'ont donnée pour réaliser cette thèse.

Je tiens à remercier les professeurs Jean-François BRILHAC et Alain BRILLARD pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire durant ces trois années de thèse.

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. Je remercie profondément Monsieur Lionel LIMOUSY pour son implication et ses précieux conseils.

J'exprime toute ma gratitude à Madame Anne GIROIR-FENDLER ainsi qu'à Monsieur Olivier MARIE qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail. Je remercie également vivement Messieurs Bruno AZAMBRE et André NICOLLE 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 tiens à remercier particulièrement Madame Jennifer REDELSPERGER pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée. Je remercie les techniciens Damaris KEHRLI et Matthieu MAUGUE pour leur aide au cours de ces travaux. Je remercie également Monsieur Cornélius SCHÖNNENBECK pour son aide.

Je remercie le China Scholarship Council (CSC) pour la bourse qu'il m'a donnée durant les trois années de cette thèse.

Enfin, je remercie sincèrement Madame Lydie METZ et Evelyne BUYLE pour leur travail administratif. Je remercie également mes collègues Anne-Flore COSSERON, Lucia BLAS, Yassine EL MAY, Maximilien VALENTE et Hélène MEHEUST pour leur aide et l'ambiance qu'ils ont su créer.

Introduction

Générale

Introduction Générale

Le diazote N_2 (78%) et le dioxygène O_2 (21%) représentent environ 99% de la composition de l'air. Dans les 1% restants, se trouve une grande variété de composés plus ou moins nocifs pour l'homme ou son environnement. La pollution atmosphérique est un sujet qui touche de près à la qualité de vie de la population. En fait, il n'existe pas une pollution, mais des pollutions atmosphériques. Chaque activité humaine génère dans l'air ambiant, des polluants en plus ou moins grandes quantités et ces polluants sont différents selon la source d'émission.

La pollution automobile représente un risque non négligeable pour la santé humaine, particulièrement dans les zones urbaines. L'utilisation des moteurs essence et Diesel conduit notamment à des émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures, d'oxydes d'azote et de particules. Celles-ci sont composées d'un noyau carboné et de composés organiques, ayant des effets nocifs avérés sur la santé et l'environnement. L'impact de ces émissions est d'autant plus important que le parc automobile mondial est estimé à plus de 1 milliard de véhicules en 2012. Un véhicule sur trois dans le monde est aujourd'hui fabriqué en Europe et un sur cinq est fabriqué en Chine. Actuellement la Chine compte 85 véhicules pour 1000 personnes, taux relativement faible comparé à celui des pays du G7 qui est de 700 véhicules pour 1000 personnes. Cependant, compte tenu de son évolution, la Chine est appelée à devenir dans un futur proche le plus grand marché de véhicules mondial. Ce marché, en effet, explose actuellement du fait de l'importante croissance de l'économie chinoise dont l'une des conséquences est une augmentation des revenus des particuliers ainsi que de leur niveau de vie.

Face à l'augmentation accrue de ces émissions issues des sources mobiles et grâce à une prise de conscience des effets néfastes de la pollution automobile, des réglementations, qui fixent les limites maximales de rejets de polluants pour les véhicules, ont été mises en place. Ces normes, de plus en plus sévères, contraignent progressivement les constructeurs automobiles à développer divers systèmes de post traitement adaptés aux évolutions technologiques des moteurs en vue de limiter les rejets polluants des véhicules commercialisés.

A l'heure actuelle, le catalyseur trois voies, destiné aux véhicules à moteur essence, permet de limiter les émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'oxydes

d'azote. En revanche, ce catalyseur n'est pas adapté pour le traitement des polluants issus des moteurs Diesel. En effet, le moteur Diesel, fonctionnant en excès d'oxygène, favorise la formation d'oxydes d'azote (NO_x) et de suies et rend le traitement de ces émissions plus complexe. Les NO_x sont difficiles à réduire en conditions oxydantes et les suies nécessitent d'être piégées pour être oxydées. A ce jour, deux systèmes de post traitement catalytiques sont développés pour traiter les NO_x issus des moteurs Diesel: Le système "NSR" (NO_x Storage Reduction) ou "piège à NO_x " et la SCR- NH_3 (Selective Catalytic Reduction). Le traitement des suies est réalisé par piégeage au sein d'un filtre à particules suivi de leur oxydation via l'utilisation des composés gazeux, O_2 et NO_2 , présents dans l'échappement et dans la plupart des cas la participation d'un catalyseur ou l'ajout d'additif (comme le cérium par exemple).

Afin de répondre aux réglementations en vigueur pour les véhicules Diesel, l'utilisation d'un système destiné au traitement simultané des NO_x et des particules dans un échappement automobile est nécessaire. Cependant, le cumul de plusieurs technologies (catalyseur d'oxydation, filtre à particules et procédé pour la réduction des NO_x) au sein d'une même ligne d'échappement entraîne une augmentation de la pression en amont du système de dépollution, ainsi qu'un surcoût pour le constructeur important. Il est donc nécessaire d'envisager une technologie ne nécessitant pas plusieurs monolithes sur la même ligne d'échappement.

Un système catalytique appelé DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction) ou catalyseur 4 voies, destiné à réduire simultanément les quatre polluants majeurs issus des moteurs Diesel (CO , NO_x , Hydrocarbures et suies) a été mis sur le marché par Toyota Motor Corporation en 2003. Son efficacité n'est cependant pas optimale si bien qu'il ne peut réellement être utilisé seul mais nécessite un couplage avec un système catalytique de type NSR. Aujourd'hui, l'enjeu est d'optimiser ce type de système de dépollution. Pour ce faire une meilleure compréhension des différents phénomènes se déroulant au sein d'un tel système est nécessaire. En effet, la phase active du catalyseur NSR, recouvrant les parois des canaux du monolithe de type filtre à particules, et les suies piégées au sein de ce dernier peuvent interagir et ainsi altérer le fonctionnement du DPNR. De plus, la composition des émissions des moteurs Diesel, et notamment la présence d'une quantité importante de vapeur d'eau, peut entraîner une modification de ces interactions. Quelques études ont d'ores et déjà mis en évidence l'effet bénéfique de la présence du système NSR sur l'oxydation des suies ainsi que l'interaction entre la vapeur d'eau dans l'échappement et la fonction de stockage du système

NSR. Néanmoins, la nature des interactions entre les suies et la phase active du DPNR est à ce jour mal connue. Les recherches que nous avons menées lors cette thèse sont destinées à l'étude des interactions entre l'eau et/ou des suies et les NO_x lors de la phase d'adsorption des NO_x sur un catalyseur NSR modèle. L'objectif principal de ce travail concerne la mise en évidence de mécanismes réactionnels conduisant au stockage des NO_x sur le catalyseur modèle dans différentes conditions expérimentales.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude bibliographique des techniques de dépollution Diesel développées jusqu'à présent, et à l'étude de l'adsorption des NO_x sur différents types de supports et de catalyseurs en présence d'eau et/ou de suies. Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales et les protocoles opératoires utilisés tout au long de la thèse. L'étude de l'influence de la présence d'eau sur la nature des espèces adsorbées lors de l'injection de NO à 300°C en mélange pauvre sur des catalyseurs modèles est présentée dans le troisième chapitre. Enfin, le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'effet du contact catalyseur/noir de carbone sur l'adsorption des NO_x à 300°C en fonction de la composition du mélange réactionnel. Un bilan global des résultats obtenus est présenté à l'issue de ces différents chapitres, ainsi que les perspectives envisagées pour améliorer les connaissances sur le fonctionnement du DPNR.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique

1.	Composition des Emissions Automobile Diesel	- 5 -
2.	Les procédés de post-traitement des émissions Diesel.....	- 7 -
2.1.	Le traitement des composés gazeux par oxydation catalytique.....	- 8 -
2.2.	Le traitement des Suies.....	- 8 -
2.3.	Le traitement des NO _x	- 11 -
2.3.1	Stabilité du monoxyde d'azote.....	- 11 -
2.3.2	Réduction catalytique sélective (SCR).....	- 11 -
2.3.3	Stockage et Réduction des NO _x (NSR – NO _x Storage Reduction)	- 12 -
2.4.	La catalyse 4 voies.....	- 14 -
3.	Etude Approfondie du Fonctionnement d'un Catalyseur NSR.....	- 16 -
3.1.	Mécanismes d'oxydation et d'adsorption des NO _x en absence de H ₂ O et/ou CO ₂	- 17 -
3.1.1	Oxydation de NO	- 17 -
3.1.2	Adsorption de NO _x sur Al ₂ O ₃ et Pt/Al ₂ O ₃	- 18 -
3.1.3	Adsorption de NO _x sur un adsorbant supporté par Al ₂ O ₃	- 19 -
3.1.4	Adsorption de NO _x sur des catalyseurs de type NSR.....	- 21 -
3.1.5	Réduction des NO _x stockés	- 25 -
3.2.	Influence de la présence d'H ₂ O et/ou de CO ₂ sur l'adsorption des NO _x	- 27 -
3.2.1	Influence de la présence d'eau sur la fonction d'oxydation.....	- 27 -
3.2.2	Adsorption des NO _x sur des matériaux constitutifs de catalyseurs de type NSR.....	- 29 -
	a. Adsorption de NO _x sur Al ₂ O ₃	- 29 -
	b. Adsorption de NO ₂ sur le matériau adsorbant supporté par Al ₂ O ₃	- 30 -
	c. Adsorption de NO _x sur des catalyseurs contenant un adsorbant présent sur différents supports	- 35 -
3.2.3	Impact de H ₂ O et CO ₂ sur la capacité de stockage des NO _x (CSN).....	- 36 -

3.3. Influence de la présence des suies sur l'adsorption des NO_x	- 38 -
4. Etude de la régénération passive des FàP	- 43 -
4.1. Influence de la composition gazeuse sur le mécanisme et la cinétique d'oxydation des suies	- 43 -
4.2. Influence de la présence d'un catalyseur sur la combustion des suies	- 45 -
5. Conclusion	- 49 -
6. But du travail effectué	- 49 -
Références bibliographiques	- 51 -

1. Composition des Emissions Automobile Diesel

Le moteur Diesel a connu durant ces trente dernières années une évolution spectaculaire en matière de technologie mais également de part de marché. En 2012, les véhicules Diesel représentaient quasiment 60% du parc automobile Français. Cet engouement provient en grande partie de la fiscalité avantageuse du Diesel par rapport à l'essence, mais également d'une consommation plus faible et de la plus grande robustesse des moteurs Diesel. Cependant, tout comme pour les moteurs à essence, la combustion non complète du gasoil produit des polluants en sortie de moteur. La composition globale des gaz d'échappement issus de la combustion du gasoil peut être décomposée trois groupes : les composés non nocifs (non considérés comme des polluants), les composés nocifs réglementés (polluants), et les composés nocifs non réglementés mais considérés comme des polluants. La nature et la composition des gaz d'échappement peuvent varier selon plusieurs critères dont notamment, la température de la chambre de combustion, la technologie de combustion et la nature du carburant utilisé. Le Tableau I-1 présente la composition moyenne des émissions issues d'un moteur Diesel (cette composition ne tient pas compte de la présence éventuelle d'un système de post-traitement).

Tableau I-1: Composition des gaz d'échappement en sortie de moteur Diesel [1]

Non Nocifs		Nocifs et réglementés		Nocifs et non réglementés	
N ₂	70 - 75 % vol	CO	100-1000 ppm	Benzène	6 mg/mile
O ₂	5 - 15 % vol	HC	50-500 ppm	Cyanure	1 mg/mile
H ₂ O	2 - 10 % vol	NO _x	30-600 ppm	HAP	0,3 mg/mile
	Réglementé	SO _x	selon carburant	NH ₃	2 mg/mile
CO ₂	2 - 12 % vol	PM	20-200 mg/m ³	Toluène	2 mg/mile

Les gaz d'échappement d'un moteur Diesel sont essentiellement composés d'azote et d'oxygène. Le dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau sont issus de la combustion complète des composés hydrocarbonés présents dans le carburant. Récemment, une réglementation pour CO₂ a été mise en place afin que les constructeurs automobiles soient contraints de réduire la consommation des véhicules à cause de l'effet non négligeable des émissions de CO₂ sur le climat. Les autres composés sont des sous-produits de combustion (CO, HC, particules) ou des composés issus de l'oxydation du soufre et de l'azote.

Le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (HC) sont quasi totalement éliminés en sortie de moteur par des systèmes catalytiques d'oxydation (DOC), installés sur la ligne d'échappement des véhicules Diesel.

Les oxydes d'azote émis, majoritairement sous la forme de monoxyde d'azote (NO), sont essentiellement issus de l'oxydation du diazote de l'air en présence d'un excès d'oxygène à haute température ; on les appelle les « NO_x thermiques ». Une faible partie des oxydes d'azote émis provient de l'oxydation directe de l'azote contenu dans le combustible. La part de NO_x provenant de cette voie devient importante dans le cas où un système de recirculation des gaz d'échappement (EGR) est mis en place [2]. Les NO_x présentent une forte toxicité pour l'homme [3]. Le monoxyde d'azote a une affinité pour l'hémoglobine 1000 fois supérieure à celle du CO, et c'est un précurseur dans la formation de NO₂. Or NO₂ présente une capacité à pénétrer profondément dans le système respiratoire, pouvant ainsi amener à l'altération des fonctions pulmonaires.

Les oxydes de soufre émis sont issus de l'oxydation du soufre contenu dans le combustible, donc leur quantité est proportionnelle à la teneur en soufre du carburant.

La matière particulaire (PM), appelée encore suie, est également issue d'une combustion incomplète du carburant, suite à des phénomènes de pyrolyse du combustible. Le processus de formation des particules de suies est complexe. L'hétérogénéité du mélange air/carburant est en grande partie responsable des émissions de particules de suies. Dans la chambre de combustion, les molécules d'hydrocarbures portées à haute température en présence de peu d'oxygène sont craquées et déshydrogénées. Les molécules résultantes s'organisent pour donner naissance à des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Lorsque la concentration en HAP devient localement importante, ces derniers polymérisent ce qui conduit à la formation de cristallites dont la structure est similaire à celle du graphite. Une nucléation de ces cristallites forme ensuite des sphérules de 100 à 400 Å de diamètre. Ces sphérules ne grossissent pas au-delà de cette taille car elles deviennent ensuite instables. Elles s'agglomèrent les unes aux autres sous forme de structures irrégulières dont la taille peut aller jusqu'à 0,1 µm. Dans la ligne d'échappement, lorsque la température devient inférieure à 500°C, des hydrocarbures imbrûlés gazeux vont se condenser ou s'adsorber à la surface de ces particules solides et former la fraction organique soluble (SOF) des suies. La toxicité des particules dépend de leur taille et de la nature de la SOF qu'elles contiennent. Ainsi, les particules de suies sont constituées d'un noyau carboné (31%) sur

lequel des composés organiques sont adsorbés à la surface (7%). Elles contiennent également des sulfates, de l'eau (~ 14%), et du lubrifiant imbrûlé (~ 40%) ainsi que des traces de métaux [1].

D'autres composés nocifs composent également l'échappement, comme par exemple le benzène, le toluène et l'ammoniac. Ces émissions ne sont pas réglementées pour l'instant.

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. Le Tableau I-2 présente l'évolution des réglementations depuis l'entrée en vigueur de la norme Euro I en 1992 concernant les moteurs Diesel. La mise en place de systèmes de post traitement catalytiques adaptés a permis de satisfaire aux exigences des normes imposées aux constructeurs automobiles. A l'heure actuelle, la norme Euro V est appliquée et l'entrée en vigueur d'Euro VI en 2014 oblige déjà les constructeurs à orienter leurs recherches vers le développement de techniques de dépollution si ce n'est plus efficaces, plus résistantes au vieillissement de sorte que leur efficacité perdure dans le temps et limite ainsi la pollution atmosphérique.

Tableau I-2: Evolution des normes Européennes réglementant les émissions limites tolérées des véhicules Diesel neufs des particuliers en mg/km, mesurées au cours d'un cycle de conduite normalisé

	Euro I	Euro II	Euro III	Euro IV	Euro V	Euro VI
Année de première mise en service des véhicules	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
Particules	140	100	50	25	5	5

2. Les procédés de post-traitement des émissions Diesel

Afin de respecter la réglementation en termes d'émissions, les constructeurs automobiles ont optimisé les paramètres et les caractéristiques des moteurs et des carburants. Ils ont étudié l'amélioration de la composition du carburant, du mode d'injection, de la géométrie des chambres de combustion, etc. Néanmoins du fait des réglementations de plus en plus sévères, les modifications du moteur se sont révélées, au cours des années 90, insuffisantes pour répondre

aux réglementations. La mise en place de systèmes de post-traitement des émissions automobiles Diesel (1988) a alors été nécessaire pour que les véhicules puissent répondre à ces limites.

2.1. Le traitement des composés gazeux par oxydation catalytique

Afin de diminuer les émissions d'hydrocarbures (HC) et du monoxyde de carbone (CO) en sortie des véhicules à moteur Diesel, des pots catalytiques d'oxydation (DOC) ont été développés et implantés sur la ligne d'échappement. Les cinétiques d'oxydation des HC et du CO par l'oxygène de l'air sont très faibles dans les conditions thermiques d'un échappement automobile. La présence d'un système catalytique permet d'augmenter la vitesse de ces réactions d'oxydation, afin que celles-ci atteignent l'équilibre thermodynamique aux températures moyennes d'un échappement automobile.

Les DOC sont constitués d'un support monolithique, généralement cylindrique, pourvu d'une multitude de petits canaux parallèles à paroi poreuse. Ces supports sont composés dans la plupart des cas de cordiérite (2MgO , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SiO_2). Une couche d'enduction, appelée « washcoat », est déposée à la surface des canaux du monolithe. Cette couche d'enduction est essentiellement constituée d'alumine sur laquelle est dispersée la phase active du catalyseur. Cette phase active contient, entre autre, des métaux précieux, tels que le Pt et/ou le Pd.

Grace à un excès d'oxygène dans l'échappement du moteur Diesel, les DOC sont suffisamment efficaces pour abaisser la teneur en HC et CO à une valeur acceptable en sortie de ligne d'échappement. La catalyse d'oxydation est déjà bien étudiée afin de satisfaire à la réglementation concernant les émissions de HC et de CO. La présence de ce catalyseur conduit également à l'oxydation du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO_2), composé qui contribue à l'oxydation des suies dans le filtre à particules (FàP), et qui est ensuite traité dans l'un des procédés mis en œuvre pour la réduction des NO_x . Ces systèmes de traitement des particules et des oxydes d'azote sont présentés ci-dessous.

2.2. Le traitement des Suies

La méthode utilisée pour limiter les émissions de suies Diesel consiste à les piéger au sein d'un filtre à particules (FàP) puis de les brûler. Le FàP est un monolithe composé de canaux alternativement bouchés en entrée et en sortie. La technique de filtration des suies consiste à forcer, mécaniquement, les gaz à passer à travers les parois du support poreux, piégeant ainsi les suies dans les canaux (Figure I-1). Les suies piégées sont ensuite brûlées afin d'éviter leur accumulation.

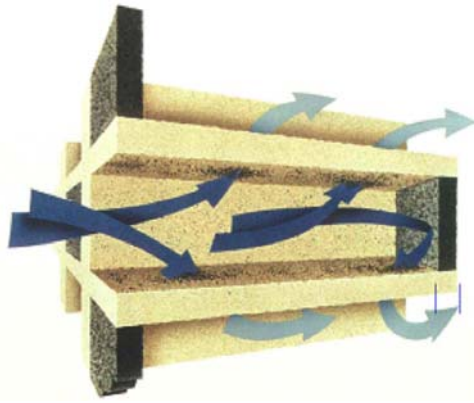


Figure I-1: Schéma d'un filtre à particules en céramique. Les flèches indiquent la circulation des gaz. Les suies sont arrêtées au sein du filtre, il faut les brûler périodiquement pour éviter une perte de charge importante [4]

Néanmoins la réactivité intrinsèque des suies vis à vis de l'oxygène présent dans les gaz d'échappement est faible dans les conditions thermiques de l'échappement. La problématique essentielle des FàP est donc leur régénération [5–7]. Pour limiter l'accumulation de suies dans le FàP et ainsi la montée en pression en amont du filtre, qui entraînerait un dysfonctionnement du moteur, deux types de régénérations peuvent être mis en place :

- la régénération active qui consiste à accroître la cinétique d'oxydation des suies par l'oxygène en :
 - o augmentant la température des gaz d'échappement,
 - o utilisant un additif injecté périodiquement sur les suies
 - o et/ou en imprégnant les canaux du FàP par un catalyseur
- la régénération passive qui utilise les composants de l'échappement, NO₂ en particulier, pour augmenter la cinétique d'oxydation des suies.

L'oxydation des suies par l'oxygène est possible dès lors que la température atteint 550°C à 600°C. A ce moment là, la vitesse d'oxydation des suies est suffisante pour éviter une accumulation de celles-ci dans le FàP. Ainsi, l'une des voies envisageable pour régénérer le FàP consiste à apporter une quantité d'énergie suffisante au FàP de manière à porter les suies à leur température d'inflammation [8]. L'introduction d'un excès de HC (par injection périodique de carburant) en amont du catalyseur d'oxydation permet d'atteindre de telles températures. Ce mode de fonctionnement conduit cependant à une surconsommation de carburant de 2 à 5 %. De plus les hautes températures atteintes au niveau du FàP lors de ces phases de régénération provoquent un vieillissement prématuré des parois du support poreux du filtre.

La régénération du FàP par voie catalytique permet d'abaisser la température d'oxydation des suies à des valeurs plus compatibles avec un fonctionnement normal de celui-ci (300-400°C). Le catalyseur peut être sous la forme :

- d'un additif introduit simultanément au carburant dans la chambre de combustion qui entre alors dans la composition des suies lors de leur formation. Ce procédé a été développé dans les années 2000 par PSA Peugeot Citroën [9]. L'additif au carburant est une solution organométallique composée d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer. La part organique de cette solution est oxydée dans la chambre de combustion du moteur, en même temps la part métallique est intégrée dans la structure des suies en particules finement distribuées. Cette méthode garantit le contact intime entre les suies et le catalyseur. Ceci va permettre d'abaisser la température d'inflammation des suies de près de 100°C. Cependant, même si la vitesse d'oxydation des suies additivées est significativement augmentée par rapport aux suies non additivées, le système a encore besoin d'une injection supplémentaire de carburant pour la régénération du filtre.
- imprégnée à la surface des canaux du FàP. L'imprégnation d'un catalyseur à la surface du filtre a été étudiée avec plusieurs matériaux. Le plus grand problème de cette méthode est le contact entre les suies et les catalyseurs [10,11]. En effet, seules les suies au contact du catalyseur bénéficient de l'effet catalytique. La formation de plusieurs couches de suies piégées doit donc être évitée. Cet inconvénient a conduit les chercheurs à étudier une autre possibilité de régénération du FàP : la régénération passive [12].

La régénération passive telle qu'utilisée dans le système Continuously Regenerating Trap (CRT), développé par Johnson Matthey [13], est basée sur la combustion des suies par NO₂ en continu. Le filtre est précédé d'un DOC qui permet d'assurer l'oxydation des HC, du CO et du NO dès 200°C. Le NO₂ ainsi formé, facilite, lors de son passage dans le FàP, la combustion des suies piégées afin de régénérer le filtre. La cinétique d'oxydation des suies en présence de NO₂ et O₂ étant, dans les conditions de l'échappement, plus intéressante que celle rencontrée lors de la combustion des suies par O₂ seul. La Figure I-2 schématise la structure de ce type de système de traitement des particules issues des véhicules Diesel.

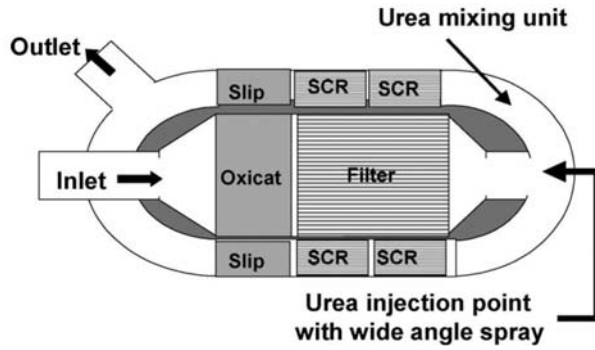


Figure I-2: Schéma d'un système post-traitement pour véhicules Diesel (poids lourds). Le système comporte un catalyseur d'oxydation, un filtre à particule et un système pour traiter les NO_x (SCR) [4].

2.3. Le traitement des NO_x

2.3.1 Stabilité du monoxyde d'azote

NO est thermodynamiquement instable vis-à-vis de N₂ et O₂. L'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition du monoxyde d'azote,



est de -86,8 kJ/mole. Cependant, sa décomposition thermique, selon la réaction ci-dessus, est difficile à réaliser du fait de l'énergie de dissociation élevée (642 kJ/mol) [14]. NO présente donc une grande stabilité thermique. La présence d'un catalyseur peut faciliter cette décomposition. Les catalyseurs actifs pour la décomposition du NO, en l'absence de réducteur, sont les métaux nobles (platine), les oxydes de métaux (Co₃O₄, CuO, ZrO₂, etc.) ou encore certaines zéolithes (Cu-ZSM-5). La plupart de ces catalyseurs, notamment les oxydes de métaux et certains métaux nobles ne sont actifs qu'à l'état réduit. Un excès d'oxygène, tel que celui existant dans le flux gazeux d'un échappement de véhicule Diesel, peut entraîner l'inhibition des sites d'adsorption du NO ce qui rend le fonctionnement de ce type de procédé difficile [15]. Les constructeurs se sont donc orientés vers des systèmes de réduction catalytique des NO_x utilisant d'autres agents chimiques.

2.3.2 Réduction catalytique sélective (SCR)

Le principe de cette technique est basé sur l'injection d'un réducteur dans les gaz en amont d'un catalyseur. Selon les types de réducteurs, deux techniques sont utilisées : le procédé actuellement développé correspond à la réduction catalytique sélective par l'ammoniac (NH₃-SCR), un autre procédé est à l'état de recherche et correspond à la réduction catalytique sélective par les hydrocarbures (HC-SCR).

L'injection d'ammoniac (contenu dans un petit réservoir embarqué) dans les gaz d'échappement, en amont du système SCR, va permettre la réduction des oxydes d'azote en formant du diazote et de l'eau [14,16]. Ce procédé est favorisé par un excès d'oxygène et il peut s'effectuer sur divers types de catalyseurs. Le catalyseur 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 TiO_2 , Al_2O_3 et SiO_2 [14] ou Cu et Fe zéolites [17–20]. Néanmoins, du fait que l'ammoniac est un gaz corrosif et toxique, ce dernier est généralement remplacé par l'urée ou des carbamates. Pour convertir ces derniers en NH_3 , un catalyseur supplémentaire est introduit en amont du système SCR. En aval du système NH_3 -SCR, un troisième catalyseur est mis en place. Comme indiqué sur la Figure I-2, ce dernier permet d'assurer la conversion des émissions de NH_3 n'ayant pas participées à la réaction SCR (en excès) en N_2 et H_2O .

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) [21].

La technique de réduction catalytique sélective par les hydrocarbures (HC-SCR) possède l'avantage d'utiliser des réducteurs (le carburant lui même) moins corrosifs et moins toxiques que l'ammoniac et ne nécessite pas le stockage d'une source de réducteur supplémentaire. Les catalyseurs les plus couramment rencontrés sont à base de métaux nobles (Pt sur Al_2O_3) ou de zéolithes échangées (Cu-ZSM5) [22]. Cependant, cette technique n'est pas commercialisée à ce jour car, même si dans des conditions expérimentales optimales la conversion des NO_x peut être très élevée, elle reste limitée dans des conditions réelles par divers paramètres tels que :

- la sélectivité importante des sites Pt pour la formation de N_2O (pouvant aller jusqu'à 65%)
- la température (les conversions maximales sont obtenues pour des températures inférieures à $300^\circ C$) [23].

2.3.3 Stockage et Réduction des NO_x (NSR – NO_x Storage Reduction)

Le système NSR, également appelé Piège à NO_x , nécessite un fonctionnement complexe du moteur puisqu'une alternance entre des phases pauvres « lean phase » (riches en oxygène), d'une durée de l'ordre de 2 minutes, et des phases dites riches « rich phase » (riches en réducteur), de courte durée (3 à 5 secondes), doit être assurée [24]. Les phases dites pauvres correspondent au mode de fonctionnement normal du moteur pour lequel le taux de réducteur

dans l'échappement est faible. Inversement, les phases dites riches sont réalisées via une injection plus importante de carburant dans la chambre de combustion ou directement dans la ligne d'échappement, conduisant à une augmentation du taux de réducteurs dans l'échappement. Pendant les phases pauvres les NO_x présents dans l'échappement sont majoritairement adsorbés sous forme de nitrates sur un matériau adsorbant contenu dans la phase active du catalyseur NSR. Ces NO_x sont ensuite désorbés et réduits grâce à de courtes incursions en milieu riche (phases riches). L'utilisation d'une telle technologie permet d'atteindre un taux d'élimination des NO_x de plus de 90% [5].

Le mécanisme global généralement proposé pour l'adsorption et la réduction des NO_x sur un catalyseur NSR est schématisé dans la Figure I-3. En général, il se décompose en 5 étapes [24,25]:

1. Oxydation du NO en NO_2 lors de la phase pauvre
2. Adsorption de NO_2 à la surface du catalyseur
3. Passage en phase riche
4. Désorption des nitrates adsorbés sous forme de NO_x (NO et NO_2)
5. Réduction des NO_x en N_2

Le travail effectué au cours de cette thèse porte sur l'étude de l'influence de la composition gazeuse et/ou de la présence de suies au sein du lit catalytique sur l'activité et les mécanismes réactionnels d'un catalyseur modèle représentatif d'un système NSR. De ce fait le fonctionnement du système NSR et les mécanismes associés seront étudiés en détail dans la partie 3 de ce chapitre bibliographique.

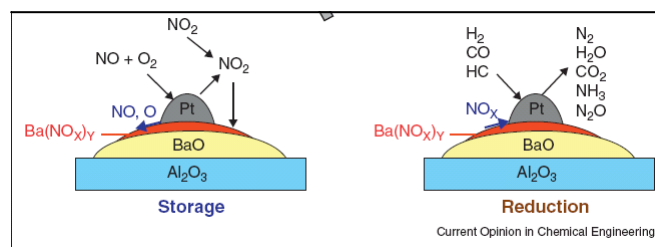


Figure I-3: Cycle d'adsorption (phase pauvre) et de réduction (phase riche) des NO_x stockés sur un catalyseur NSR [26]

La phase active d'un catalyseur NSR est constituée de:

➤ **Métaux nobles**

Les métaux nobles introduits dans la phase active du catalyseur ont pour rôle l'oxydation de NO en NO_2 en phase pauvre et, en phase riche, la réduction des nitrates adsorbés en

N₂. Les métaux utilisés appartiennent au groupe VIII de la classification périodique des éléments : platine, palladium et rhodium. Leur teneur massique est de l'ordre de 1 à 2%. Le platine est actif pour l'oxydation de NO en NO₂ en phase pauvre. Des conversions intéressantes sont obtenues dès 250°C. Le rhodium et le palladium interviennent quant à eux dans la réduction des nitrates. Ces différents métaux présentent une excellente stabilité thermique.

➤ **Un matériau de stockage**

L'adsorption des NO_x en phase pauvre s'effectue sur des éléments alcalins ou alcalino-terreux. NO₂ étant une molécule acide, le matériau de stockage possède des propriétés basiques. Le plus couramment rencontré est le baryum. Sa teneur massique est de l'ordre de 8 à 20% dans le washcoat.

2.4. La catalyse 4 voies

Le constructeur Toyota Motor Corporation a développé le système Diesel Particulate NO_x Reduction (DPNR), premier catalyseur 4 voies équipant des véhicules Diesel depuis 2003 [27–29]. Le principe du fonctionnement du DPNR est basé sur le couplage d'une fonction stockage-réduction des NO_x de type NSR et d'une fonction FàP via un seul monolithe. Ainsi, le DPNR est constitué d'un monolithe unique de type wall-flow imprégné d'un washcoat contenant un catalyseur NSR. La Figure I-4 présente l'insertion du DPNR dans le dispositif de Toyota [30].

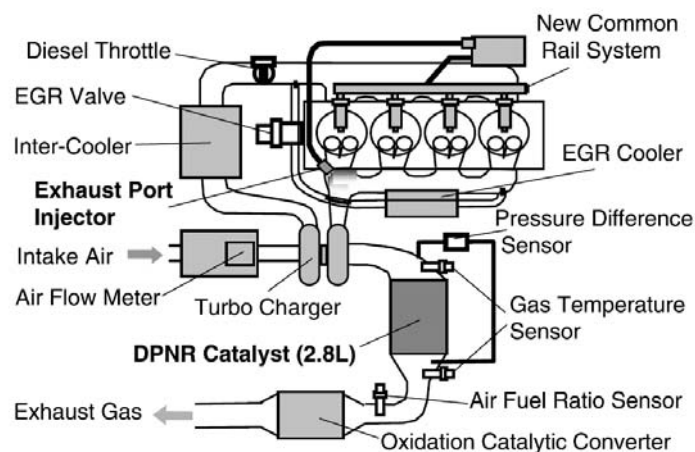


Figure I-4: Schéma du dispositif du système DPNR [30]

La structure et le contenu du monolithe DPNR sont présentés sur la Figure I-5. Le squelette du monolithe est en cordiérite (correspondant au FàP), à l'intérieur duquel le washcoat (phase active du catalyseur NSR) est imprégné.

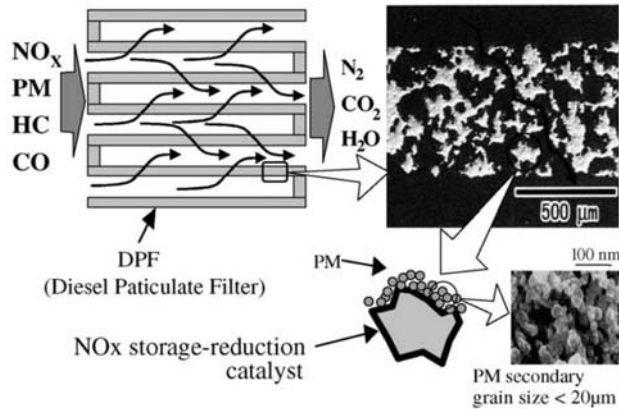


Figure I-5: Schéma de la structure et de l'intérieur d'un catalyseur DPNR [29]

Le FàP utilisé comme support pour le système DPNR a été amélioré par rapport à un FàP conventionnel, afin d'augmenter la capacité de filtration de celui-ci et de permettre une imprégnation optimale du catalyseur tout en ayant une contre-pression minimale. Ainsi, la taille et la répartition en taille des pores du filtre à particules ont été étudiées par Mizuno et Suzuki [29]. Le nombre de pores de diamètres élevés (40 µm et plus) a été diminué au profit de pores de plus petits diamètres (autour de 25 µm). L'imprégnation de ce catalyseur a également été optimisée par ces chercheurs. Les parois du FàP mais également l'intérieur des pores sont imprégnés par le catalyseur NSR. La composition de ce dernier correspond à un mélange complexe dont la formulation peut être résumée par :Pt/(Ba + K)/(Al₂O₃ + TiO₂ + Rh/ZrO₂) [29]. D'autres formulations ont été réalisées, notamment par Millet et al. [31]. Dans leur cas, le catalyseur est imprégné sur un washcoat composé d'alumine (Al₂O₃), d'oxyde de zirconium (ZrO₂), de dioxyde de titane (TiO₂) et de cérine. Les métaux nobles utilisés sont le Pt et le Rh à hauteur de 2,2% et 0,15% en masse respectivement.

Le système DPNR, comme le système NSR, est utilisé avec une alternance de phases pauvres et riches en sortie moteur. Les mécanismes réactionnels de conversion des NO_x en présence de suies, proposés par Toyota [30], intervenant dans les phases pauvres et riches en sortie du moteur sont schématisés dans la Figure I-6. En phase pauvre, NO est oxydé en NO₂ par l'oxygène sur les sites de platine. Une part de NO₂ ainsi formée est stockée sur le matériau adsorbant présent dans le washcoat du catalyseur NSR. La part de NO₂ restante participe, conjointement à l'oxygène libéré lors de l'oxydation du NO sur les sites de platine (dit « actif »), à l'oxydation des suies. 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, libérant ainsi de l'oxygène disponible pour la combustion des suies.

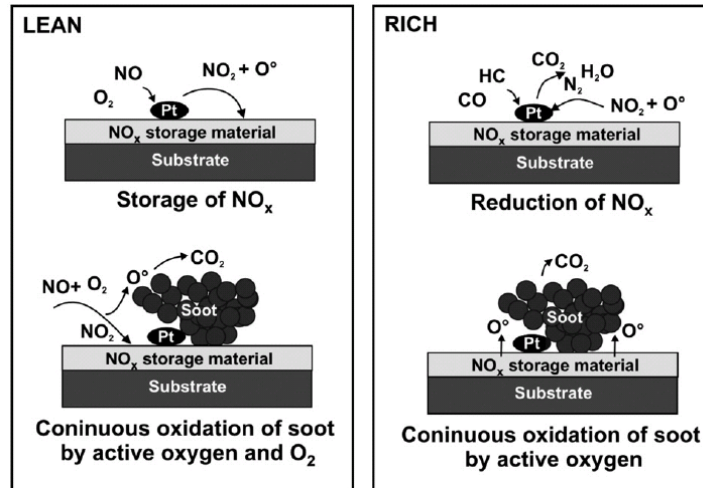


Figure I-6: Schéma des mécanismes réactionnels mis en jeu sur le DPNR lors des phases pauvres (lean) et riches (rich) [12]

Une autre voie possible pour l'élaboration d'un catalyseur 4 voies consiste à coupler la fonction de réduction catalytique sélective (SCR) avec la fonction FàP via un monolithe unique de type wall-flow imprégné sur un washcoat contenant un catalyseur SCR [32–34]. Les résultats obtenus sur banc expérimental ainsi que le modèle cinétique développé montrent que la présence de suies n'a pas d'effet important sur le traitement des NO_x. Cependant, la réaction de l'oxydation de suies par NO₂ est fortement inhibée par la présence du système SCR [34].

3. Etude Approfondie du Fonctionnement d'un Catalyseur NSR

De nombreuses études ont été menées pour comprendre le fonctionnement des systèmes piège à NO_x (NSR) [35–38]. Ce dernier est complexe du fait qu'il fait intervenir un grand nombre de réactions de surface. Ceci est dû à l'importante variété des molécules composant les gaz d'échappement et des composés constituant la phase active du catalyseur. De ce fait, la majorité des études menées pour améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels intervenant dans le fonctionnement des catalyseurs NSR ont été effectuées sur des catalyseurs modèles constitués de Pt et Ba dispersés sur différents supports [25,39–45] en présence d'un mélange gazeux synthétique plus ou moins complexe. Quelques études ont néanmoins été réalisées avec des catalyseurs commerciaux [46,47].

Dans une première partie nous analyserons les travaux portant sur les mécanismes d'oxydation et d'adsorption des NO_x sur des catalyseurs de type NSR en présence d'un mélange gazeux simple, exempt d'eau et de CO₂. Le paragraphe 3.2 sera ensuite consacré, en accord avec les objectifs de cette thèse, aux travaux menés sur l'influence de la présence d'eau et/ou de CO₂ dans le mélange réactionnel lors de la phase d'adsorption des NO_x sur des catalyseurs NSR. Les

études réalisées sur le devenir des NO_x en présence de mélanges suie-catalyseur NSR seront présentées dans le paragraphe 3.3.

3.1. Mécanismes d'oxydation et d'adsorption des NO_x en absence de H₂O et/ou CO₂

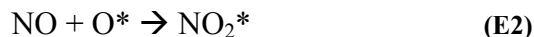
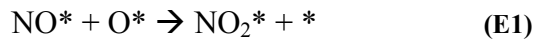
Les différentes étapes de transformation des NO_x observées sur un catalyseur de type NSR sont généralement étudiées séparément :

- oxydation de NO en NO₂
- adsorption des NO_x
- réduction des nitrates

3.1.1 Oxydation de NO

L'étape d'oxydation de NO en NO₂ est une étape cruciale du fait que NO est majoritairement présent dans l'échappement mais que son pouvoir d'adsorption sur les matériaux adsorbants est faible comparé à celui de NO₂. Plusieurs études ont été menées dans le but de mettre en évidence l'influence de la nature et/ou de l'état d'oxydation du métal sur l'activité d'oxydation de NO. Huang et al. [48] ont ainsi comparé l'efficacité du Pt, du Pd et du Rh supportés sur CaO/Al₂O₃ et ont montré que le platine est le métal le plus efficace en phase pauvre. Gill et al. [49] montrent quant à eux que le Pd présente une efficacité plus importante sous forme PdO qu'à l'état réduit. Inversement l'activité du platine augmente avec son état de réduction [50].

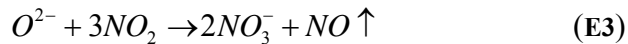
L'étude du mécanisme d'oxydation de NO sur le platine fait actuellement débat. Selon Olsson et al. [37], l'oxydation de NO suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (E1) alors que d'autres auteurs, tels que Crocoll et al. [51], proposent un mécanisme de type Eley-Rideal (E2). L'astérisque dans les équations signifie un site libre de platine.



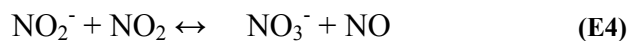
Mahzoul et al. [35] ont fait l'hypothèse que deux types de sites de platine peuvent être distingués selon leur éloignement ou leur proximité par rapport aux sites de baryum. Les sites Pt éloignés d'un site de baryum se comporteraient comme des centres d'oxydation, actifs pour la transformation de NO en NO₂, alors que les sites Pt proches des sites Ba permettraient, par spillover, le stockage des NO_x.

3.1.2 Adsorption de NO_x sur Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃

L'alumine est un support de choix en catalyse hétérogène car il permet d'obtenir des catalyseurs ayant une surface spécifique élevée et disposant d'une bonne stabilité thermique. Son rôle lors de la phase d'adsorption des NO_x ne peut être négligé, car une quantité non négligeable de NO_x peut être stockée en absence d'eau. Cependant, comme cela a été démontré par Nova et al. [27] lors d'essais réalisés à 350°C sur Al₂O₃ et sur Pt-Al₂O₃ en présence de NO ou de NO₂ (1000 ppm) (avec et sans oxygène), l'adsorption de NO_x sur Al₂O₃ est observée de façon significative que lorsqu'il y a formation ou présence de NO₂ à la surface du support. Cette adsorption se traduit par la formation de nitrates bidentés identifiés en spectroscopie infrarouge par la présence de bandes d'absorption spécifiques à 1585, 1292, 1255, 1030 et 1000 cm⁻¹. L'étude de la stabilité de ces nitrates réalisée par TPD, indique qu'ils se décomposent essentiellement sous la forme de NO₂, avec une vitesse de décomposition maximale atteinte vers 460°C (comparable au résultat obtenu par Verrier et al. [52]). D'après les résultats obtenus par Nova et al. [27], l'adsorption de NO₂ sur Al₂O₃ se produirait selon le mécanisme réactionnel suivant :



Szanyi et al. [53] ont également étudié l'adsorption de NO₂ sur γ -Al₂O₃ à température ambiante, sous différentes atmosphères (sèche et humide) et à différentes pressions partielles (0,1 à 5,5 Torr) de NO₂. Comme on peut s'en apercevoir sur la Figure I-7, des bandes d'absorbance apparaissent dès l'introduction de faibles quantités de NO₂ (P_{NO₂} = 0,1 Torr), indiquant une adsorption (faible) de NO₂. Ces bandes sont attribuées à la formation de nitrites (1230, 1320, 1463 cm⁻¹) et de nitrates (1296 cm⁻¹ et entre 1580 et 1610 cm⁻¹) de surface. Szanyi et al. [53] observent, lorsque les quantités de NO₂ présentes dans le mélange gazeux augmentent, une augmentation de l'intensité des pics liés à la formation de nitrates au détriment des nitrites et l'apparition de NO en phase gaz. Ce dernier provient de la réaction suivante :



De plus, une large bande entre 1940 cm⁻¹ et 1980 cm⁻¹ apparaît. Cette dernière est attribuée à l'adsorption de N₂O₃, issu de la réaction entre NO et NO₂ :



Cette espèce azotée a également été repérée par Verrier et al. [52] lors de l'adsorption de NO_2 à 27°C sur différents types d'adsorbants supportés par Al_2O_3 . Ils ont considéré que cette espèce peu stable était présente uniquement sur Al_2O_3 .

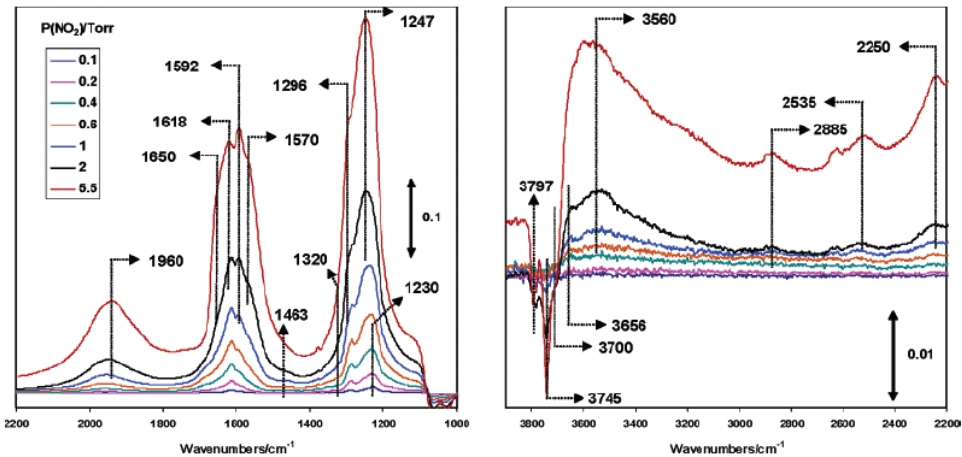


Figure I-7: Spectres FTIR obtenus au cours de l'exposition à 17°C d'un échantillon d'alumine à des atmosphères sans eau contenant NO_2 à concentration croissante (0,1 à 2 Torr) [53]

3.1.3 Adsorption de NO_x sur un adsorbant supporté par Al_2O_3

De sorte à augmenter de façon significative la capacité d'adsorption des NO_x des catalyseurs NSR, différents matériaux adsorbants ont été testés. On retrouve parmi ces adsorbants certains éléments de la famille des alcalino-terreux (BaO , MgO , CaO et SrO) ou encore un alcalin (K_2O). Les travaux effectués par Verrier et al. [52] ont notamment porté sur l'évolution de la capacité de stockage des NO_x en fonction de la basicité de l'adsorbant supporté sur de l'alumine. Les tests d'adsorption ont été effectués en lit traversé, à 27°C en présence de 5000 ppm de NO_2 , sur différents adsorbants (BaO , MgO , CaO et SrO) supportés sur Al_2O_3 , pour lesquels le ratio molaire en oxyde alcalino-terreux a été fixé à 33% (correspondant spécifiquement à 20% en masse pour BaO). La présence conjointe de nitrates de surface et de nitrates de cœur a été observée (TPD et FTIR) sur BaO , SrO et CaO , alors que seuls les nitrates de surface ont été observés sur MgO et Al_2O_3 . Les nitrates de surface sont caractérisés par des températures de décomposition plus faibles que celles des nitrates de cœur et par l'émission de NO_2 , alors que la décomposition des nitrates de cœur donne lieu à la formation de NO . Le Tableau I-3 reprend l'ensemble des données thermiques et infrarouges correspondant aux nitrates

formés sur ces différents adsorbants et sur Al_2O_3 . Verrier et al. [52] ont fait le constat que le ratio nitrate de cœur/nitrate de surface augmente avec la basicité de l'adsorbant $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$. La capacité de stockage maximale a été obtenue avec SrO comme adsorbant, suivi de BaO, CaO et enfin de MgO.

Tableau I-3: Températures de décomposition (TPD sous He) et nombres d'onde correspondant aux nitrates formés sur différents adsorbants [52]

Matériaux	Nitrates de surface		Nitrates de cœur	
	T_{max} d'émission de NO_2 (°C)	Nombres d'onde IR (cm^{-1})	T_{max} d'émission de NO (°C)	Nombres d'onde IR (cm^{-1})
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	402	1592, 1271	-	-
$\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	402	1593, 1260	512	-
$\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	417	1582, 1280	-	1328, 1480
$\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	432	1580, 1287	-	1322, 1463
$\text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	432	1577, 1310	532	1320, 1440

A partir de calculs effectués par DFT (Density Functional Theory) sur différents sites de BaO (de surface ou de cœur) supporté par Al_2O_3 , Kwak et al. [54] ont réussi à prédire les fréquences de vibration des nitrates de cœur et de surface (Figure I-8). Après confrontation avec les résultats expérimentaux obtenus par analyse infrarouge de la surface d'un adsorbant modèle (8% $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) saturé en NO_2 à 27°C, ils ont validé l'existence de nitrates de surface et de cœur sur ce type d'adsorbant.

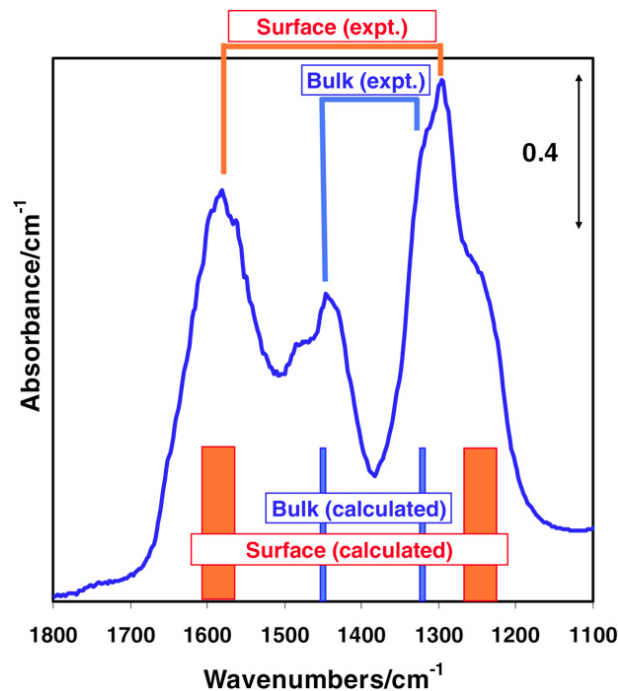
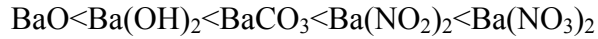


Figure I-8: Spectre IR obtenu après saturation en NO_2 à 27°C d'un adsorbant composé de 8% BaO sur Al_2O_3 : comparaison avec les fréquences de vibration correspondant à des espèces nitrates de cœur et de surface obtenues par DFT [54]

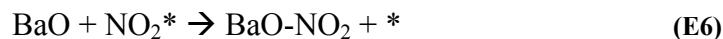
3.1.4 Adsorption de NO_x sur des catalyseurs de type NSR

Les études menées dans le but de comprendre les mécanismes d'adsorption des NO_x sur des catalyseurs contenant des matériaux adsorbants ont principalement été réalisées en présence de baryum. Ce dernier peut se trouver sous différentes formes dont les stabilités varient selon [55]:



Sur des catalyseurs Pt/Ba/Al₂O₃, la température pour laquelle le stockage de NO₂ est maximal est comprise entre 300°C et 400°C [56]. En fonction des teneurs en Pt et Ba, de la méthode de préparation du catalyseur et du prétraitement qu'il a subi, la valeur absolue de la quantité maximale de NO_x stockés ainsi que la température pour laquelle le maximum d'efficacité (dans la plage 300°C-400°C) est observé varient. Ainsi, Lindholm et al. [57] ont montré qu'une imprégnation du Pt sur l'alumine préalablement à l'imprégnation du Ba favorise l'adsorption de NO₂ par rapport à une co-imprégnation ou une imprégnation du Ba suivie de celle du Pt. De même, selon Li et al. [56] un prétraitement réducteur du catalyseur avant le test catalytique permet d'accroître la capacité de stockage du catalyseur.

Concernant les mécanismes de stockage des NO_x en présence d'un mélange réactionnel constitué de NO_x et O₂, Nova et al. [36] mentionnent, lors de l'étude de l'adsorption de NO effectuée à 350°C (mélange gazeux constitué de 1000 ppm NO, 3% O₂ dans N₂) sur un catalyseur 1wt%Pt/20wt%Ba/Al₂O₃, l'existence de deux voies réactionnelles principales : la route « nitrite » et la route « nitrate ». La Figure I-9 présente ces deux voies réactionnelles. En présence d'un mélange gazeux NO/O₂, NO s'adsorbe sur les sites Pt et réagit avec l'oxygène dissocié (O*) pour former NO₂*. En présence d'un site de baryum à proximité du site platine l'espèce NO₂* migre sur le site Ba pour donner naissance à une espèce nitrite BaO-NO₂ (voie a, (E6)). Les nitrites sont ensuite progressivement oxydés en nitrates par réaction avec l'oxygène gazeux (voie b, (E7)). Les voies (a) et (b) forment la route « nitrite ». La présence de sites de baryum à côté de sites de platine est ici nécessaire.



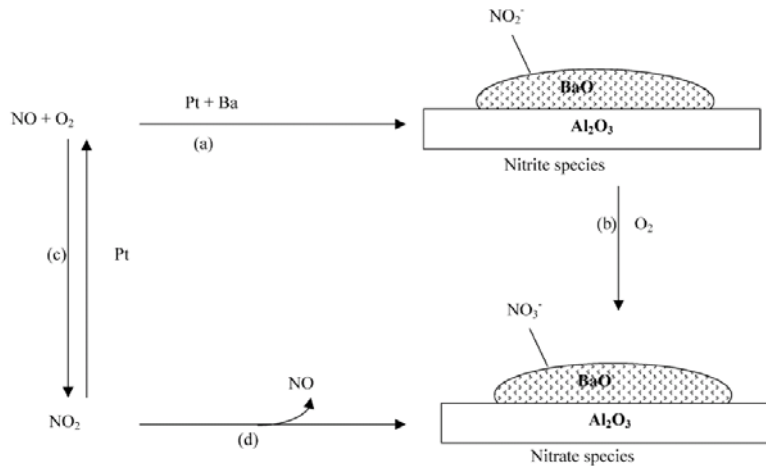
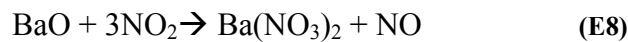


Figure I-9: Schéma des voies réactionnelles conduisant à l'adsorption des NO_x sur un catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ [36]

Parallèlement à la route nitrite, l'espèce NO₂* peut désorber. Le NO₂ alors formé et présent en phase gaz s'adsorbe directement sur les sites de baryum sous la forme nitrate (E8). Dans ce cas les sites Ba peuvent être éloignés des sites Pt. Ce processus a lieu selon un mécanisme dit de « dismutation » ou « disproportionation » sans passage par la formation de nitrite intermédiaire (voie d). Cette route, (voies c + d), est appelée « nitrate ».



Selon Nova et al. [36] les deux routes de stockage « nitrites » et « nitrate » ont lieu simultanément. Néanmoins, la route « nitrite » est largement prédominante devant la route « nitrate » en présence d'un catalyseur d'oxydation et d'un matériau de stockage, et est largement influencée par la proximité entre les sites Pt et Ba.

En accord et en complément des travaux réalisés par Nova et al. [36], une étude récente réalisée par Chaugule et al. [58], sur des catalyseurs Pt–Ba/Al₂O₃ dont les teneurs massiques en Pt et Ba varient respectivement entre 0,6% et 6,3% et 4% et 20%, permet de distinguer trois différents types de sites (Figure I-10):

1. les sites Ba proches des sites Pt sur lesquels un stockage du NO₂ et du NO est possible via une réaction avec l'oxygène adsorbé sur les sites Pt (sites 1).
2. les sites Ba éloignés des sites Pt conduisant à la formation de nitrates via la disproportionation de NO₂ (sites 2).
3. les sites Pt isolés actifs pour l'oxydation de NO en NO₂ (sites 3).

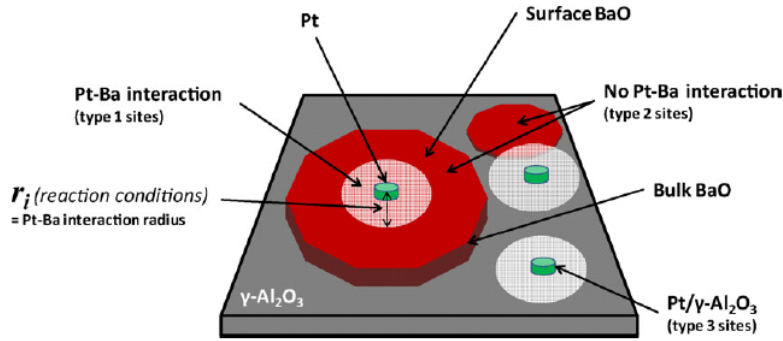


Figure I-10: Schéma de la surface d'un catalyseur avec différents types des sites de platine et baryum pour l'oxydation et le stockage des NO_x [58]

Le schéma complexe réactionnel proposé par ces auteurs pour expliquer l'adsorption des NO_x en phase pauvre est présenté sur la Figure I-11. Selon ces auteurs, pour des mélanges réactionnels composés de NO ou $\text{NO}+\text{NO}_2$ tels que $\text{NO}_2/\text{NO} < 6$, la formation de nitrates sur les sites proches du platine domine par rapport au mécanisme de disproportionation (correspondant à une adsorption directe de NO_2 sur les sites de Ba éloignés du platine) jusqu'à ce que les sites Ba proches du platine soient saturés. Contrairement à Nova et al. [36], deux schémas réactionnels sont proposés pour l'adsorption des NO_x sur les sites baryum situés à proximité des sites platine :

- en présence de NO_2 dans le mélange réactionnel, la formation de nitrates sur les sites Ba proches du Pt, ne nécessite pas la formation d'un intermédiaire nitrite. Les nitrates sont formés par réaction entre NO_2 et l'oxygène adsorbé sur les sites Pt proches via un mécanisme de spillover (encart rouge à droite de la Figure I-11).
- en présence de NO dans le mélange réactionnel, une espèce intermédiaire nitrite peut être observée (encart rouge à gauche de la Figure I-11). Contrairement à Nova et al. [36] cette étape ne nécessite pas la formation d'espèce NO_2^* sur le Pt. Cependant, le platine joue un rôle important dans le processus rapide d'adsorption des NO_x sur des sites Ba proches des sites Pt, du fait de la participation d'un mécanisme de spillover de O^* .

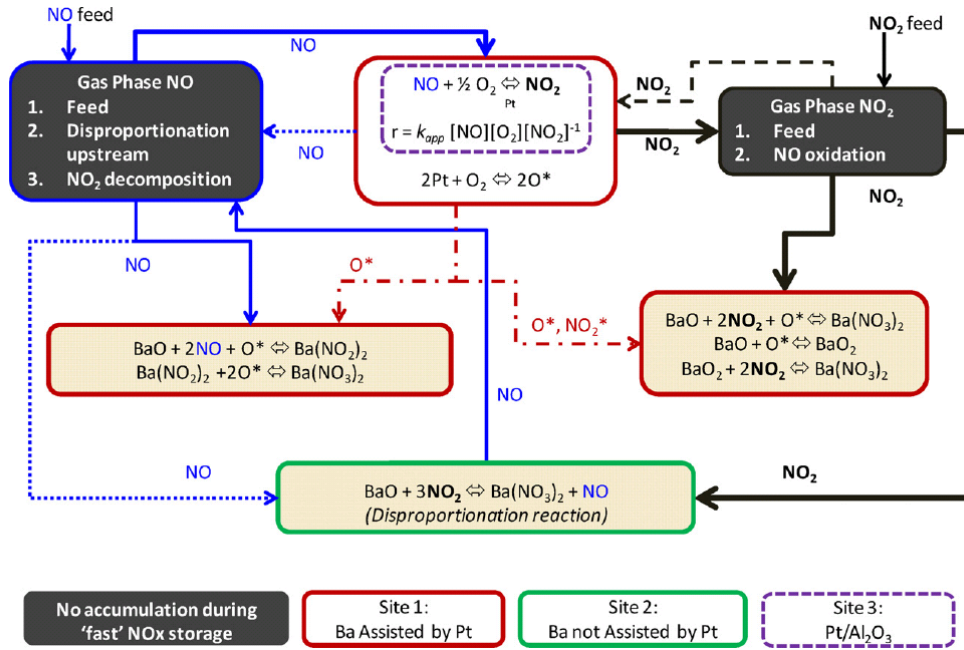
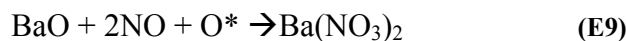


Figure I-11: Schéma des réactions probables intervenant pendant l'adsorption des NO_x en phase pauvre sur un catalyseur de type Pt/Ba/Al₂O₃ à 300 °C [58]

Le mécanisme de disproportionation proposé par Chaugule et al. [58] pour expliquer l'adsorption de NO₂ sur les sites Ba éloignés du Pt correspond à la route "nitrate" de Nova et al. [36]. Cependant, ces auteurs précisent que le NO émis au cours de cette réaction, le long du canal du monolithe ou dans l'épaisseur du lit catalytique, peut être à son tour stocké sur le baryum via une oxydation sur des sites Pt ou après réaction avec O* à proximité d'un site Ba.

L'influence de la nature du support (Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃-5,5wt.% SiO₂ et Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂) ainsi que de la teneur en Ba (5wt.% à 30wt.%) sur la contribution des différents mécanismes proposés a été étudiée par Corbos et al. [59] pour des catalyseurs contenant 1wt.% Pt. Ces auteurs ont montré que la température de réaction et la basicité du support sont deux paramètres importants. Ainsi à basse température (200°C) la capacité de stockage des NO_x des catalyseurs étudiés n'est, selon ces auteurs, pas directement liée à l'efficacité de ces catalyseurs à oxyder NO en NO₂. Dans ces conditions opératoires, la basicité du support est le facteur prédominant. En présence d'un support basique, tel que Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂, l'adsorption des NO_x est essentiellement assurée via la formation d'espèces nitrites selon la réaction (E9):



A 400°C, par contre, le mécanisme réactionnel évolue : la participation de NO₂ dans l'adsorption des NO_x devient essentielle. Le mécanisme réactionnel dominant est alors celui nécessitant l'oxydation de NO en NO₂ sur les sites Pt.

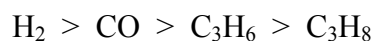
Si la capacité d'adsorption du catalyseur dépend à la fois de la température et de la nature du support, elle semble également être fortement liée à la dispersion du platine à la surface du catalyseur [59]. Castoldi et al. [60] ont comparé les capacités d'adsorption de 2 catalyseurs de type NSR à 350°C : Pt/K/Al₂O₃ (1/5,4/100 w/w) et Pt/Ba/Al₂O₃ (1/20/100 w/w). Ils ont trouvé des capacités d'adsorption similaires pour ces 2 catalyseurs (voir Tableau I-4), correspondant respectivement à 41,6 (pour K) et 23% (pour Ba) d'utilisation des sites d'adsorption à la saturation (respectivement 19,7 et 11,5% avant que les NO_x ne soient plus totalement adsorbés). Ils ont également observé une plus grande stabilité des espèces nitrites et nitrates en présence de Ba comme adsorbant.

Tableau I-4: Capacité d'adsorption de 2 catalyseurs de type NSR (Pt/K/Al₂O₃: 1/5,4/100 w/w et Pt/Ba/Al₂O₃ : 1/20/100 w/w) en présence de 3000 ppm NO, 3% de O₂ dans He à 350°C [60]

	Avant émission de NO _x (mol/g _{cata})	A la saturation (mol/g _{cata})
Pt/K/Al ₂ O ₃	2,7.10 ⁻⁴	5,7.10 ⁻⁴
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	2,8.10 ⁻⁴	5,6.10 ⁻⁴

3.1.5 Réduction des NO_x stockés

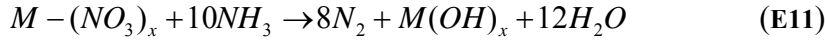
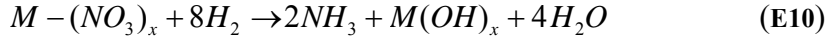
Lors du passage en phase riche, les principaux réducteurs présents dans le flux gazeux composant les gaz d'échappement sont les hydrocarbures (HC), le monoxyde de carbone (CO) et le dihydrogène (H₂). La majeure partie des études présentes dans la littérature, portant sur les réactions intervenant lors de la désorption et de la réduction des NO_x adsorbés sur des catalyseurs modèles de type Pt/Ba/γ-Al₂O₃, fait intervenir ces trois réducteurs. Abdulhamid et al. [61] ont notamment étudié l'influence de la nature du réducteur (2000 ppm de CO, ou 2000 ppm de H₂, ou 222 ppm de C₃H₆ ou 200 ppm de C₃H₈) à différentes températures (150, 250 et 350°C) tout en maintenant des capacités de réduction molaires équivalentes. Ces auteurs ont conclu à une efficacité de ces réducteurs décroissante selon l'ordre suivant:



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

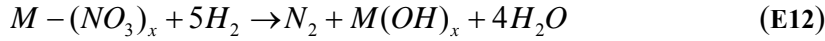
Castoldi et al. [60] ont proposé que la réduction des nitrates formés sur des catalyseurs de type Pt/K/Al₂O₃ et Pt/Ba/Al₂O₃ en présence d'hydrogène se faisait suivant 2 un mécanisme en 2 étapes :



(avec M = K ou Ba)

La première réaction qui est observée à basse température et qui conduit à la formation d'ammoniac est rapide (E10), alors que la seconde (E11) est plus lente.

L'équation bilan concernant la réduction des nitrates en présence d'hydrogène peut s'écrire, dans le meilleur des cas :



Ces équations représentent bien les observations faites par Castoldi et al. [60] lors de la régénération de catalyseurs NSR à différentes températures, conduite en présence d'hydrogène (Figure I-12).

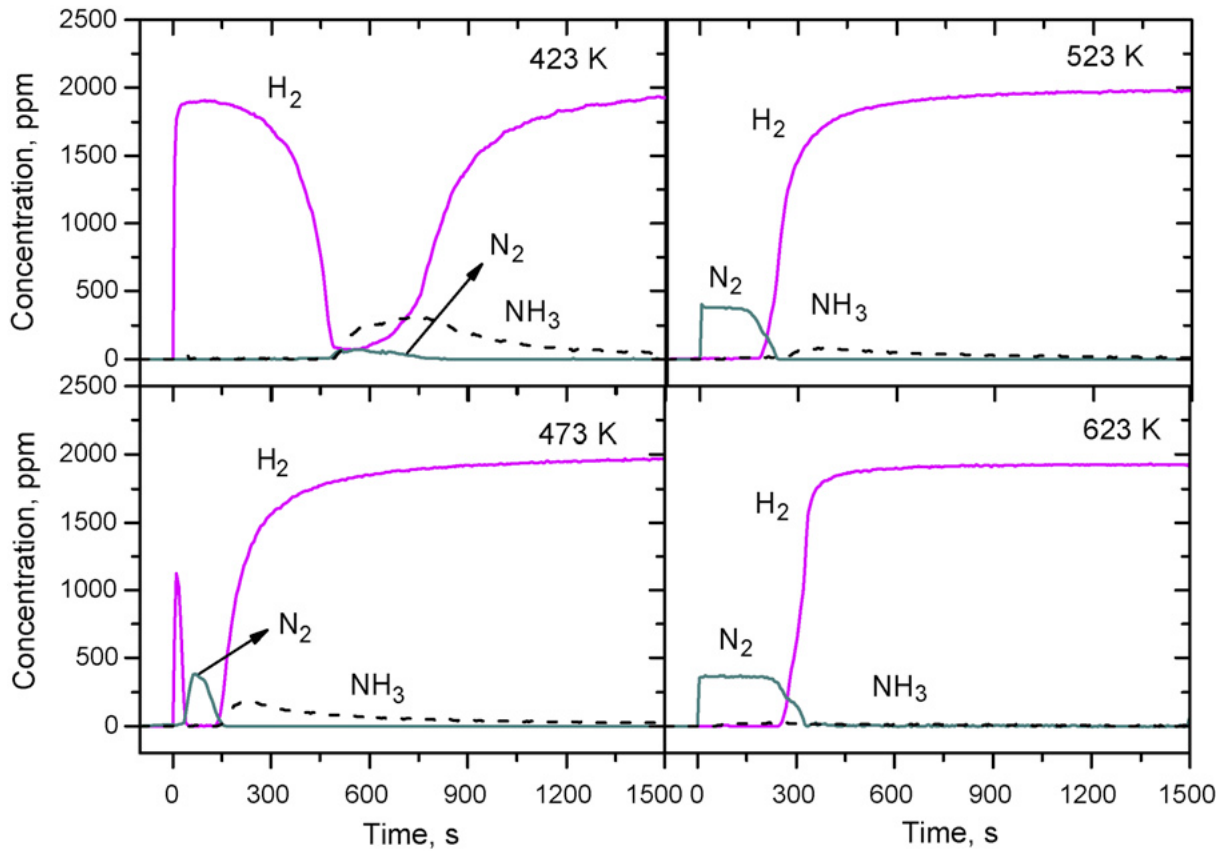


Figure I-12: Evolution temporelle des émissions de N₂ et de NH₃ observées lors de la réduction d'un catalyseur NSR (Pt/Ba/Al₂O₃), saturé en NO_x, en présence de 2000 ppm de H₂ dans He à différentes températures [60]

3.2. Influence de la présence d'H₂O et/ou de CO₂ sur l'adsorption des NO_x

La vapeur d'eau est toujours présente dans les gaz d'échappement en conditions réelles. Plusieurs auteurs ont, de ce fait, étudié l'influence de la présence d'eau sur l'adsorption des NO_x. Parmi ces études, plusieurs analysent simultanément l'effet de l'eau avec celui du CO₂, composé également présent dans les mêmes proportions que l'eau dans les gaz d'échappement.

3.2.1 Influence de la présence d'eau sur la fonction d'oxydation

Les études présentées ci-dessus s'accordent sur le fait que la présence d'eau et/ou de CO₂ dans le mélange réactionnel inhibent partiellement l'adsorption des NO_x sur des catalyseurs modèles représentatifs d'un système NSR. L'effet inhibiteur varie en fonction de la température de réaction et de la composition du catalyseur. Il semble que CO₂ et H₂O n'agissent pas sur les mêmes sites d'adsorption. Dans cette partie, des études menées dans le but d'améliorer la compréhension de l'action de l'eau sur la fonction d'oxydation du catalyseur sont présentées.

Comme mentionné au paragraphe 3.1 de ce chapitre bibliographique, la fonction d'oxydation de NO en NO₂ au cours des phases pauvres, sur les catalyseurs NSR, est assurée par le platine. Ce dernier permet également la dissociation de l'oxygène. Les espèces O*, NO₂* et NO_{2(g)} (issu de l'oxydation de NO en phase gazeuse) sont des intermédiaires à la formation des nitrates de baryum. Olsson et al. [62] ont comparé l'influence de la présence d'eau (2,5% ou 5%) à 200°C sur l'activité, vis-à-vis de l'oxydation de NO (600ppm) en présence de 8% O₂, sur trois catalyseurs contenant du platine (Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ et Pt/V₂O₅/TiO₂) imprégnés sur les canaux d'un monolithe. Ces auteurs montrent que le catalyseur Pt/TiO₂ présente la meilleure activité. Ils attribuent ce résultat à une plus faible dispersion du platine sur le support TiO₂ par rapport au support Al₂O₃. Ainsi, en accord avec Xue et al. [63] ces auteurs proposent qu'une augmentation de la taille des particules de platine accroît l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réaction d'oxydation de NO [41,50]. Quel que soit le catalyseur considéré, Olsson et al. [62] observent que la présence d'eau dans le mélange réactionnel inhibe partiellement la réaction d'oxydation de NO (Figure I-13).

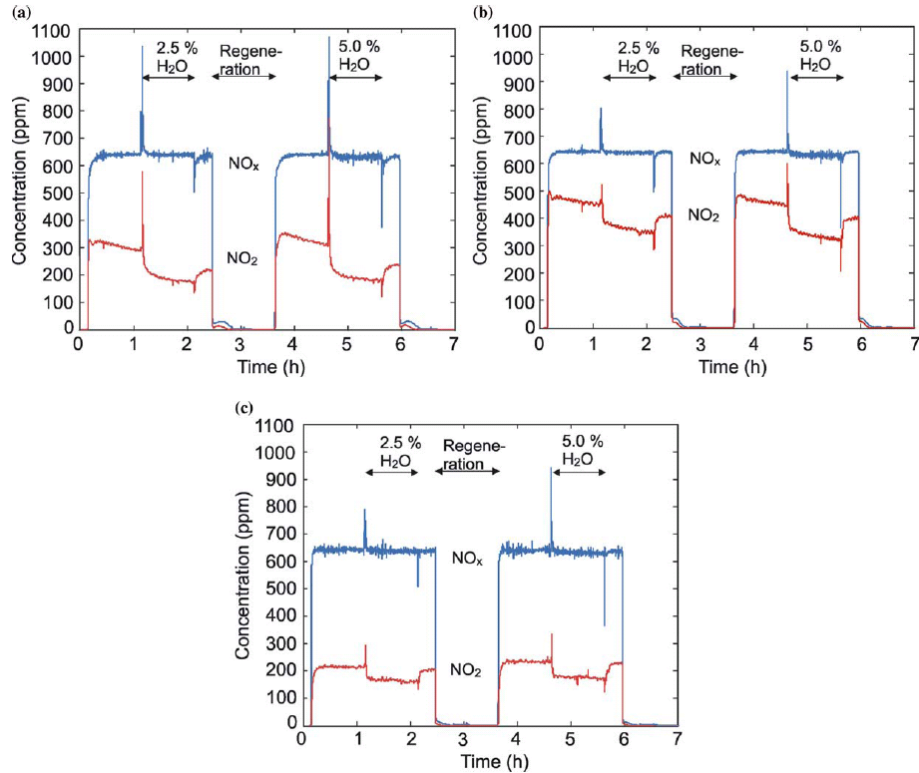


Figure I-13: Evolution de la teneur en NO₂ dans le flux gazeux après passage de 600 ppm de NO en présence de 8% d'O₂ sur un catalyseur d'oxydation à 200°C en présence de 2,5% ou de 5% de H₂O : (a) Pt/Al₂O₃, (b) Pt/TiO₂, et (c) Pt/V₂O₅/TiO₂ [62]

Le catalyseur Pt/Al₂O₃ semble cependant être le catalyseur le plus affecté avec une perte d'activité de la fonction d'oxydation de 33%. De plus les auteurs montrent que cet effet inhibiteur de l'eau est partiellement irréversible, et ce pour les trois catalyseurs étudiés. Aucune relation structure-réactivité n'est toutefois avancée pour expliquer les résultats obtenus.

Lors d'une étude menée sur un catalyseur 1wt.%Pt/30wt.%Ba/Al₂O₃ en mode cyclé, Scholz et al. [64] concluent également à une diminution de la capacité d'oxydation du platine vis à vis de NO en présence d'eau dans l'effluent du fait de l'absence d'émission de NO₂ observée au cours de la phase pauvre lorsque celle-ci contient 10% de H₂O et 10% de CO₂. Ce résultat permet également aux auteurs de suggérer qu'en présence d'eau, l'adsorption dissociative d'O₂ sur le platine doit servir de source à oxygène libre pour la fonction d'oxydation des nitrites.

3.2.2 Adsorption des NO_x sur des matériaux constitutifs de catalyseurs de type NSR

a. Adsorption de NO_x sur Al₂O₃

Afin de définir dans quelles proportions l'influence de la présence d'eau sur la CSN des catalyseurs de type NSR est liée à une inhibition de l'adsorption sur le support alumine, Szanyi et al. [53] ont également étudié l'adsorption de NO₂ sur γ-Al₂O₃ à température ambiante, sous atmosphère humide, et à différentes pressions partielles d'eau.

Lorsque l'échantillon d'alumine saturé en NO_x est exposé, à température ambiante, à une atmosphère humide (contenant entre 1 et 3 torr d'H₂O), l'évolution observée des spectres IR révèle que les espèces nitrates pontées de surface sont déstabilisées et converties en espèces nitrates linéaires mono ou bidentées. L'eau s'adsorbe sur des sites Al³⁺ préalablement occupés par les nitrates (Figure I-14). De plus une interaction entre l'eau et les espèces N₂O₃ est observée (1940 cm⁻¹) et conduit à une disparition progressive de ces dernières, tout comme Verrier et al. l'ont observé [52]. Par contre, les espèces nitrates fortement adsorbées ne sont pas influencées par l'exposition du matériau à la vapeur d'eau. En effet si, préalablement à l'introduction d'eau, l'échantillon d'alumine saturé en NO_x est porté à une température supérieure à la température de désorption des espèces nitrites et nitrates faiblement adsorbées (200°C), l'effet de l'eau n'est plus observé. Il a également été observé que cet effet de la présence d'eau à température ambiante est réversible.

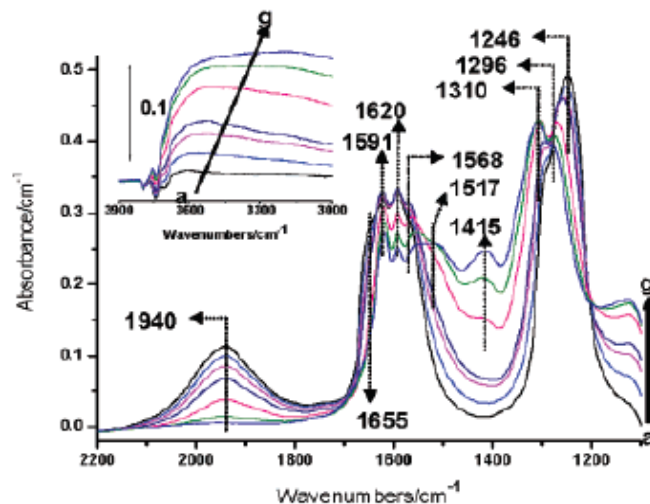


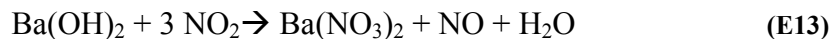
Figure I-14: Spectres FTIR obtenus au cours de l'exposition à T_{amb} d'un échantillon d'alumine saturé en NO_x sous des atmosphères à teneur croissante en eau (0 (a) à 5 (g) Torr) [53]

D'autre part, selon Szanyi et al. [53], la présence de nitrates à la surface de l'alumine permet de stabiliser les molécules d'eau adsorbées. Ces auteurs ont en effet observé, lors d'une TPD, que la température de désorption de l'eau augmente d'environ 100°C si l'alumine a préalablement été saturée en NO_x.

Après avoir saturé la surface de Al₂O₃ avec NO₂ à 250°C, Verrier et al. [52] ont réalisé une TPD sous 1% d'eau dilué dans de l'hélium lors de laquelle ils ont également observé une conversion des nitrates pontés en nitrates monodentés. Durant la désorption, les nitrates se décomposent en NO₂ (pic de désorption à 462°C) et également en NO (pic moins important à 467°C).

b. Adsorption de NO₂ sur le matériau adsorbant supporté par Al₂O₃

Cant et al. [65] ont étudié l'influence de la présence de 1% d'eau dans le mélange réactionnel contenant 1000 ppm NO₂ et 3% O₂, sur l'activité à 300°C d'un catalyseur 9wt.% BaO/Al₂O₃. Comme Epling et al. [66], ces auteurs proposent, en absence d'eau dans l'effluent, la participation de deux mécanismes dans l'adsorption des NO_x. Le premier est caractérisé par une adsorption rapide et complète des NO_x et est attribué à la formation d'espèces nitrite (Figure I-15A). Le second dont la vitesse d'adsorption est plus lente mais qui s'opère sur une plus longue période est attribué à la formation des espèces nitrates. La Figure I-15 révèle qu'en présence d'eau dans l'effluent la consommation totale de NO₂ en début d'exposition du catalyseur au mélange réactionnel disparaît. Ainsi, selon Cant et al. [65], et contrairement à Epling et al. [66], l'eau affecterait la formation des nitrites alors qu'elle aurait peu d'influence sur la formation des nitrates selon :



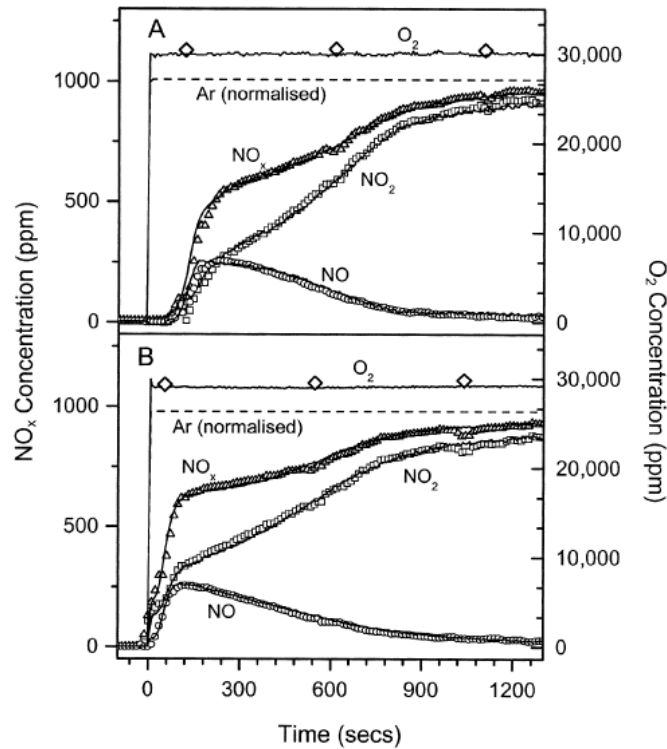


Figure I-15: Adsorption de NO₂ sur BaO/Al₂O₃ à 300 °C dans un flux gazeux de 1000ppm NO₂ + 3%O₂ sous Ar/He en absence d'eau (A) et en présence d'eau (B) [65]

L'étude des profils de concentrations en NO et NO₂ obtenus au cours des désorptions en température programmée (TPD), effectuées à l'issue des phases d'adsorption décrites ci-dessus, montre que la présence d'eau dans l'effluent retarde la désorption des espèces nitrates adsorbées (Figure I-16). Deux hypothèses sont avancées par Cant et al. [65] pour expliquer ce phénomène :

- l'eau adsorbée (ou les groupes hydroxyles résultant de l'adsorption des molécules d'eau) interagit avec les espèces nitrates adsorbées en augmentant l'énergie de liaison.
- la désorption des espèces nitrates de surface, qui s'opère aux températures les plus faibles, libère des sites sur lesquels l'eau (présente au cours de la TPD) s'adsorbe formant ainsi une couche de Ba(OH)₂ en surface qui empêcherait la migration des espèces nitrates plus fortement liées situées plus au cœur des particules.

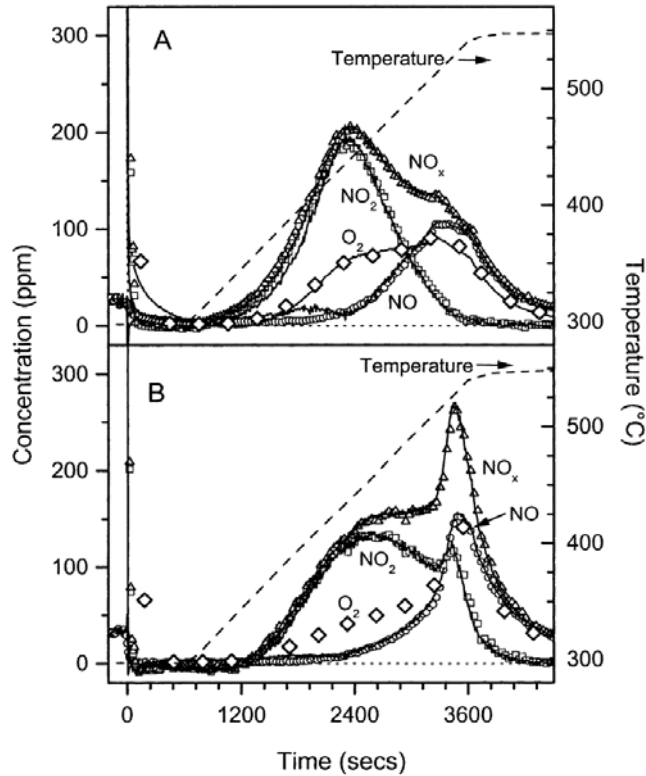


Figure I-16: TPD (5°C/min de 300°C à 550°C) sous He (A) et 1% H₂O/He (B) des espèces NO_x adsorbées à 300°C sur BaO/Al₂O₃ en absence (A) ou présence (B) d'eau [65]

Chaugule et al. [58] observent que l'influence de la présence d'eau sur l'adsorption des NO_x au cours des premiers instants d'exposition des catalyseurs au mélange réactionnel (300 ppm NO ou NO₂, 10% O₂ et 0-7% H₂O), dénommée "adsorption rapide", varie en fonction de la teneur en Ba dans les catalyseurs Pt/Ba/Al₂O₃. L'adsorption rapide est négativement affectée par la présence d'eau dans l'effluent si la teneur en baryum est élevée (20%) alors qu'un effet promoteur de l'eau est observé dans les mêmes conditions avec les catalyseurs contenant 4% ou 8% de baryum. Selon ces auteurs l'agglomération réversible des particules de Ba en présence d'eau permet d'expliquer ces résultats. Cette agglomération des particules de Ba conduit, pour les catalyseurs à forte teneur en Ba (20%), à une diminution du nombre de sites de Ba éloignés des sites de Pt et responsables de l'adsorption des NO_x par la réaction de disproportionation (Figure I-11). Au contraire, pour les catalyseurs à faible teneur en Ba, pour lesquels la phase Ba est initialement très dispersée, l'agglomération des particules de baryum en présence d'eau permet d'accroître la contribution de cette réaction de disproportionation qui nécessite une taille de particule optimale pour être efficace.

La réversibilité de l'impact de l'eau sur la CSN de catalyseurs constitués de baryum supporté sur alumine a été étudiée par Szanyi et al. [67]. Après avoir été saturés en NO_x, à

température ambiante, des catalyseurs BaO/Al₂O₃ (8 et 20wt.% BaO) ont été exposés à une atmosphère humide. Une TPD sous He a ensuite été réalisée. L'évolution de l'état de surface des catalyseurs, suivi par FTIR, à l'issue de ces différents traitements est présentée à la Figure I-17. Il est important de remarquer que les espèces nitrates de surface (1294 et 1582 cm⁻¹) sont majoritairement présentes sur les spectres enregistrés après saturation de la surface en NO_x (a) ainsi qu'à l'issue de la TPD (c). Au contraire, le spectre enregistré après exposition de la surface saturée en NO_x à une atmosphère humide révèle la présence majoritairement d'espèces nitrates de cœur (1325, 1434-1480 cm⁻¹).

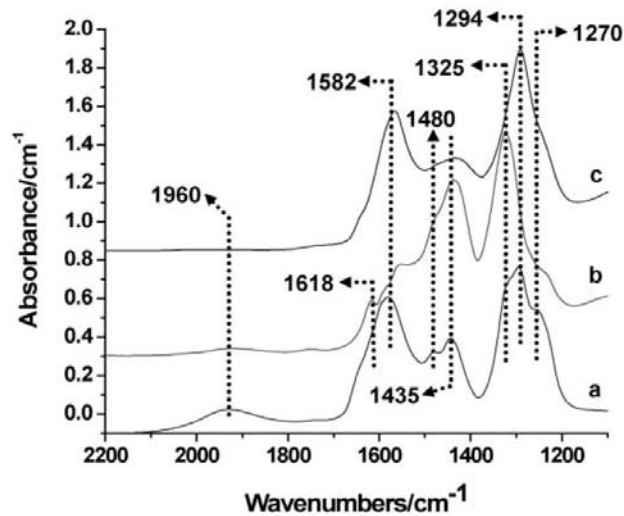


Figure I-17: Spectres FTIR obtenus au cours de l'exposition d'un catalyseur 8 wt% BaO/Al₂O₃ soumis successivement à une atmosphère contenant NO₂ à 27°C (a), H₂O à 27°C (b), He entre 367 et 397°C (c) [68]

D'autre part, l'analyse par diffraction des rayons X du catalyseur 20wt.% BaO/Al₂O₃ saturé en NO_x révèle que la taille moyenne des particules de Ba(NO₃)₂ est de ~5 nm (Figure I-18). Après exposition du catalyseur à une atmosphère contenant H₂O, le diffractogramme obtenu est composé de deux pics caractéristiques de la phase Ba(NO₃)₂ parfaitement définis et d'intensité plus importante suggérant que la présence d'eau favorise l'augmentation de la taille des particules de nitrates de baryum et leur cristallinité jusqu'à une taille moyenne > 15nm.

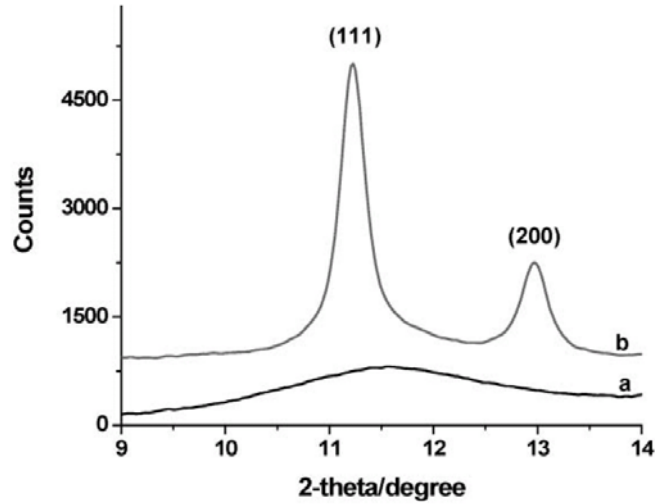


Figure I-18: Diffractogrammes, obtenus par DRX, d'un catalyseur 20 wt% BaO/Al₂O₃ saturé en NO_x avant (a) et après (b) exposition à 27°C sous une atmosphère contenant H₂O [68]

Ainsi selon ces auteurs l'exposition d'un catalyseur BaO/Al₂O₃ sous une atmosphère contenant NO₂ conduit à la formation en surface d'une monocouche amorphe de Ba(NO₃)₂ sur laquelle des nanoparticules sont finement dispersés. La présence d'eau dans l'effluent a pour conséquence une modification de la structure du catalyseur qui se traduit par une réorganisation de la surface et la formation de particules de Ba(NO₃)₂ cristallisées de diamètre supérieur à 10nm. Ce phénomène est réversible par traitement du catalyseur sous atmosphère neutre à haute température (627°C) (Figure I-19). Ces résultats ont été confirmés par Kim et al. [69].

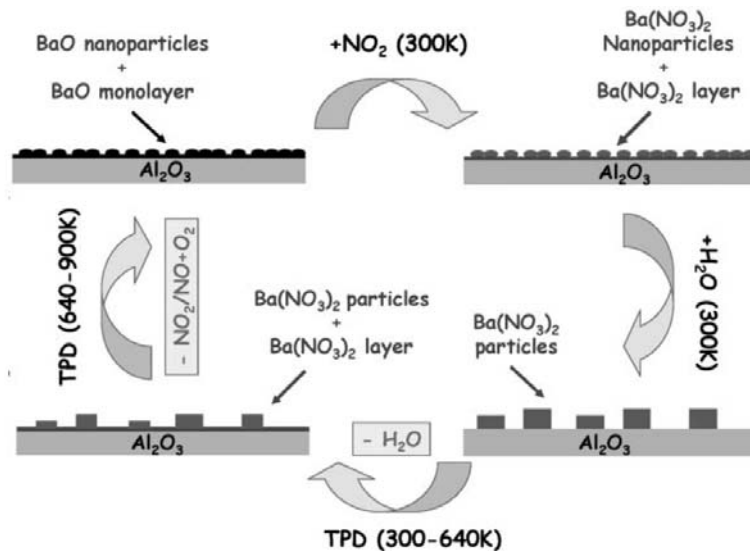


Figure I-19: Schéma caractérisant les modifications de structure d'un catalyseur BaO/Al₂O₃ en fonction de la composition de l'atmosphère et de la température [68]

Verrier et al. [52] ont également étudié l'influence de l'eau sur l'adsorption de NO₂ sur des adsorbants alcalino-terreux (BaO, CaO et SrO) supportés sur Al₂O₃. Après injection d'eau à 27°C (pression partielle de 1 Torr) sur des échantillons saturés en NO₂, les auteurs ont observé,

par spectroscopie infrarouge, la conversion de nitrates de surface en nitrates de cœur avec un taux d'autant plus important que le support est basique (BaO>SrO>CaO). Cette observation a été confirmée suite à la réalisation de TPD conduites sous 1% d'eau (dans He) après saturation des différents adsorbants en NO₂ à 250°C. Verrier et al. [52] ont observé une modification de l'intensité des pics de désorption (diminution de l'intensité des pics de NO₂ et augmentation de l'intensité des pics de NO) ainsi qu'une augmentation des températures maximales de désorption (voir Tableau I-5 ci-dessous et Tableau I-3) pour l'ensemble des adsorbants. Ce travail est en parfait accord avec les travaux réalisés par Cant et al. [56].

Tableau I-5: Températures de décomposition (TPD sous 1% de H₂O dans He) des nitrates de surface et de cœur formés sur différents adsorbants [52]

	Nitrates de surface	Nitrates de cœur
	T° _{max} d'émission de NO ₂ (°C)	T° _{max} d'émission de NO (°C)
γ-Al ₂ O ₃	462	467
MgO/γ-Al ₂ O ₃	502	507
CaO/γ-Al ₂ O ₃	527	577
SrO/γ-Al ₂ O ₃	557	577
BaO/γ-Al ₂ O ₃	557	592

c. Adsorption de NO_x sur des catalyseurs contenant un adsorbant présent sur différents supports

Corbos et al. [59] ont étudié l'influence de la teneur en BaO ainsi que la nature du support sur la capacité d'adsorption des NO_x en présence de CO₂, de H₂O ou des deux. D'après ces auteurs, l'inhibition de l'adsorption des NO_x est plus importante en présence de CO₂ que de H₂O, ceci étant d'autant plus marqué que le support présente une basicité importante. Ainsi, le catalyseur disposant du support le moins basique, Pt/20Ba/Al₅Si, présente une activité importante de stockage des NO_x à basse température (200-300°C) en présence de CO₂. La présence d'eau induit une diminution de l'activité d'oxydation du catalyseur, cependant les auteurs n'ont pas observé de lien direct entre la capacité d'oxydation et la perte de capacité de stockage des NO_x. Selon Corbos et al. [59], les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ sont plus affectés par la présence d'eau que les catalyseurs supportés sur SiO₂ ou Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂. Ces auteurs attribuent ce phénomène à une migration des espèces nitrates adsorbées sur le support Al₂O₃ vers les sites baryum. Plusieurs auteurs [25,64,70,71], en accord avec les résultats présentés par Corbos et al. [59], ont émis l'hypothèse que l'inhibition de l'adsorption des NO_x par l'eau, sur

les catalyseurs supportés sur alumine, est essentiellement due à une diminution de l'accessibilité des sites Al^{3+} suite à une augmentation du nombre de groupements hydroxyles à la surface de l'alumine et donc, d'une modification des propriétés acido-basiques de celle-ci. Cependant, selon Scholz et al. [64] la présence d'eau affecterait également les sites de baryum. En effet, lors d'une étude menée sur un catalyseur 1wt.% Pt/30wt.% Ba/ Al_2O_3 en mode cyclé à 300°C ces auteurs déclarent qu'en absence d'eau et de CO_2 dans l'effluent (en phase pauvre comme en phase riche), l'adsorption des NO_x s'opère à la fois sur des sites Al_2O_3 et baryum de sorte que 100% du baryum est actif. En présence de 10% de CO_2 (en phase pauvre comme en phase riche), une adsorption des NO_x sur l'alumine et les sites baryum est toujours proposée mais seuls 30% des sites baryum sont alors accessibles. Au contraire, en présence de 10% H_2O dans l'effluent, l'adsorption des NO_x sur l'alumine n'est plus observée et seuls 16% des sites baryum permettraient la formation de nitrate de baryum. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Toops et al. [70] lors de l'étude de l'adsorption des NO_x à 250°C sur un catalyseur Pt/K/ Al_2O_3 avec des teneurs massiques de 1% en Pt et 8% en K_2CO_3 en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFTS). L'analyse quantitative montre que 12% des nitrates adsorbés sur le catalyseur Pt/K/ Al_2O_3 sont coordonnés à l'alumine. Lorsque 5% de H_2O sont injectés dans le flux gazeux en présence de 300 ppm NO et 12% O_2 , les quantités de nitrates adsorbés sur le potassium et l'alumine diminuent respectivement de 16% et 92%. La présence d'eau dans le flux gazeux affecte donc principalement le stockage des NO_x sur l'alumine mais également le stockage sur le matériau adsorbant.

3.2.3 Impact de H_2O et CO_2 sur la capacité de stockage des NO_x (CSN)

Epling et al. [66] ont étudié l'influence de la présence d'eau et de CO_2 sur l'adsorption des NO_x en présence de 250 ppm NO, 8% O_2 et 150 ppm CO à différentes températures (comprises entre 175°C et 420°C), sur un catalyseur modèle Pt/20wt.%BaO/ Al_2O_3 dispersé sur les canaux d'un monolithe en cordiérite. Ils ont montré que la présence d'eau (8% vol) et/ou de CO_2 (8% vol) affecte négativement la capacité de stockage des NO_x (CSN). Cette inhibition de la CSN évolue en fonction de la température. Pour des températures inférieures à 300°C, la présence de l'eau induit une diminution de la CSN d'environ 10%. A ces températures l'influence de la présence de CO_2 est moins importante (perte de CSN d'environ 5%). Une augmentation de la température inverse cette tendance. A 400°C, par exemple, une perte de CSN de 6,5% est observée en présence d'eau (8%) alors qu'elle atteint près de 28% en présence de CO_2 (8%) dans le mélange réactionnel. Selon ces auteurs deux mécanismes, ou sites

d'adsorption, sont responsables de l'adsorption des NO_x. Le premier est caractérisé par une adsorption rapide et complète des NO_x observée au début de la phase d'adsorption (phase pendant laquelle 100% des NO_x injectés sont adsorbés). Le second, qui devient majoritaire quand le catalyseur n'adsorbe plus la totalité des NO_x injectés, possède une vitesse d'adsorption plus lente mais s'opère sur une période plus longue. L'eau affecterait préférentiellement le deuxième mécanisme contrairement au CO₂ dont l'influence sur la phase d'adsorption rapide serait plus importante. Ces auteurs ne donnent cependant aucune indication sur la nature des sites et des réactions mises en jeu au cours de ces mécanismes. Epling et al. [66] observent de manière surprenante que lorsque l'eau et le CO₂ sont simultanément présents dans le mélange réactionnel, l'effet inhibiteur observé ne correspond pas à un effet cumulatif des impacts observés en présence uniquement de 8% d'eau ou 8% de CO₂ dans le mélange réactionnel. Cependant, en présence de CO₂, l'effet de l'eau devient quasi inexistant pour des températures supérieures à 360°C. Contrairement à Epling et al. [66], Hendershot et al. [72] observent à 375°C, pour une composition gazeuse similaire, une influence sur la CSN de la présence d'eau (-24%) plus importante que celle du CO₂ (-14%). Cependant, dans cette étude le catalyseur utilisé est composé de Pt/Ba/Fe/Al₂O₃ (0,5/7,5/2,5 w/w). La présence de fer dans le catalyseur est sans doute à l'origine des différences observées entre ces deux études.

Corbos et al. [59] ont étudié l'influence de la présence de H₂O (10% vol) et/ou de CO₂ (10% vol) dans le mélange réactionnel sur la capacité d'adsorption des NO_x, pour des catalyseurs dont la phase active est constituée de Pt (1wt.%) et de Ba (5wt.% à 30wt.%), supportée sur divers supports (Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃-5,5wt.% SiO₂ et Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂). En accord avec Epling et al. [66] ces auteurs observent une augmentation de l'effet inhibiteur de CO₂ avec la température de réaction (de 200°C à 400°C). D'autre part ils mettent en évidence que cet effet inhibiteur du CO₂ n'affecte pas la fonction d'oxydation de NO en NO₂ et est d'autant plus important que la basicité du support est grande. Contrairement à Epling et al. [66], ces auteurs observent un effet cumulé inhibiteur de l'adsorption des NO_x à 200°C et 300°C lorsque les deux composés (H₂O et CO₂) sont simultanément présents dans le mélange gazeux, alors que seul l'effet inhibiteur de CO₂ est observé à 400°C. Globalement l'impact de la présence d'eau dans le mélange réactionnel, sur la CSN, est, selon ces auteurs, moins important que celui de CO₂ et les catalyseurs supportés sur alumine sont les plus affectés par la présence d'eau. Cette dernière observation peut être reliée aux travaux menés par Toops et al. [73] qui ont montré que les NO_x s'adsorbent également sur l'alumine, mais que la présence d'eau peut conduire dans certains cas à une suppression totale de cette adsorption.

Lietti et al. [55] ont étudié le stockage et la réduction des NO_x sur un catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ (1/20/100 w/w) en présence de 0,3-3% CO₂ et de 0-1% H₂O. Ils observent que la présence de 1% d'eau dans le flux gazeux diminue de 20 à 40% les quantités de NO_x adsorbés lorsque les tests sont réalisés entre 300°C et 400°C. Au contraire des études présentées ci-dessus, à 200°C, un effet promoteur de l'eau a été observé. Les auteurs attribuent ce phénomène à un effet promoteur des groupements hydroxyles de surface qui favorisent la formation d'espèces nitrites mais inhibent leur oxydation en nitrates. Les espèces nitrites n'étant stables qu'à basse température, l'effet inhibiteur lié à la présence d'eau apparaît lorsque la température atteint une valeur seuil.

3.3. Influence de la présence des suies sur l'adsorption des NO_x

La mise au point de systèmes catalytiques 4 voies est aujourd'hui un défi d'importance puisqu'un tel procédé pourrait permettre la réduction des émissions des polluants réglementés en respect avec les normes liées aux émissions des moteurs Diesel tout en minimisant le nombre de procédés de post-traitement à introduire dans la ligne d'échappement et ainsi le coût lié à la mise en place d'une ligne de post-traitement. Dans cet objectif, quelques études ont été effectuées au cours des dernières années dans le but d'identifier les effets que peut avoir la présence de suies (au sein d'un mélange suies - catalyseur NSR) sur les mécanismes et la capacité de piégeage des NO_x [74–83] ou inversement, sur l'influence que peut avoir la présence d'un matériau adsorbant, au sein d'un catalyseur d'oxydation à base de platine, sur la cinétique d'oxydation des suies [30,75,76,83,84]. Dans ce paragraphe nous présenterons les études menées sur l'impact de la présence de suies en contact avec un catalyseur NSR. L'effet du matériau adsorbant sur l'oxydation des suies sera quant à lui présenté au paragraphe 4.2 de ce chapitre.

La majorité des études menées sur ce sujet s'accordent 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/Al₂O₃), ainsi qu'une diminution de la stabilité des espèces stockées. Selon Castoldi et al. [74], la capacité de stockage des NO_x d'un catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ (0,8/17/100), en présence de 1000 ppm NO et 3% O₂ à 350°C, diminue d'environ 30% si le catalyseur est mis en contact avec une suie modèle (Printex-U mélangé à la spatule avec le catalyseur, dans un ratio massique catalyseur/suie 8:1, de sorte à établir un faible contact entre la suie et le catalyseur. Ce type de mélange est noté « loose » contact) (Figure I-20).

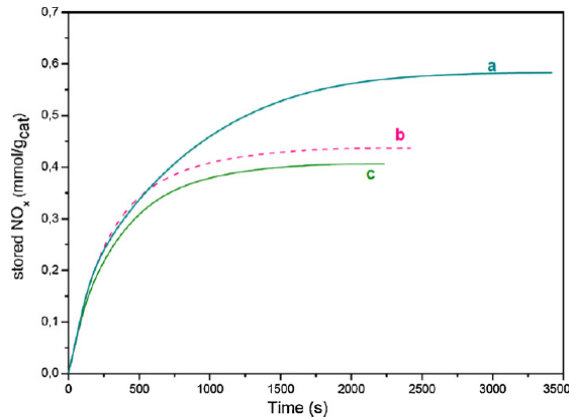


Figure I-20: Evolution des quantités de NO_x adsorbés à 350°C en fonction du temps sur Pt/Ba/Al₂O₃ avec différentes teneurs de suies : (a) sans suie, (b) 2,9% (w/w) de suies et (c) 8% (w/w) de suies [74]

Les hypothèses émises par ces auteurs sont en accord avec les conclusions de Sullivan et al. [75] ou de Krishna et Makkee [84], qui attribuent cette perte de capacité d'adsorption des NO_x à la diminution de la concentration locale en NO₂, du fait de la consommation de NO₂ lors de l'oxydation des suies (Figure I-21).

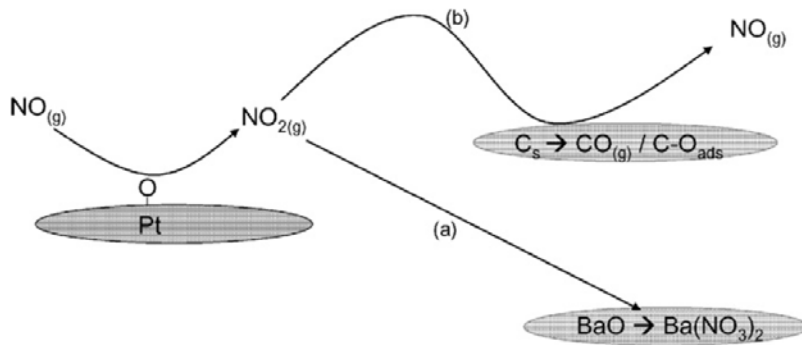


Figure I-21: Mécanisme proposé pour expliquer la diminution de la capacité d'adsorption des NO_x en présence de suies [75]

Castoldi et al. [76,77] proposent, en plus, l'existence d'une compétition entre la formation de carbonates et de nitrates de baryum en phase pauvre. Cependant, dans une étude plus récente, cette même équipe [78] démontre que les carbonates de baryum qui se forment lorsque le catalyseur est en présence de suies, ne proviennent pas d'une réaction entre le baryum et le CO₂ émis lors de l'oxydation de la suie par NO₂ et O₂. Ainsi, ces auteurs ont proposé la participation d'une réaction de surface selon :



Cette hypothèse permet notamment d'expliquer la diminution de la stabilité des nitrates stockés sur un catalyseur NSR de type Pt/Ba/Al₂O₃. Cette observation a été faite lors d'une comparaison des émissions de NO et de NO₂ suivies au cours de TPD réalisées en présence de 1% H₂O/0,1%

CO₂, de 50°C à 500°C, sur un catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ saturé en NO_x en contact ou non avec de la suie. En effet, Artioli et al.[78] observent qu'en présence de suies, la température à laquelle une désorption des espèces stockées commence à apparaître (485°C) est inférieure (d'environ 15°C) à celle mesurée pour une même expérience en absence de suies dans le lit catalytique (Figure I-22).

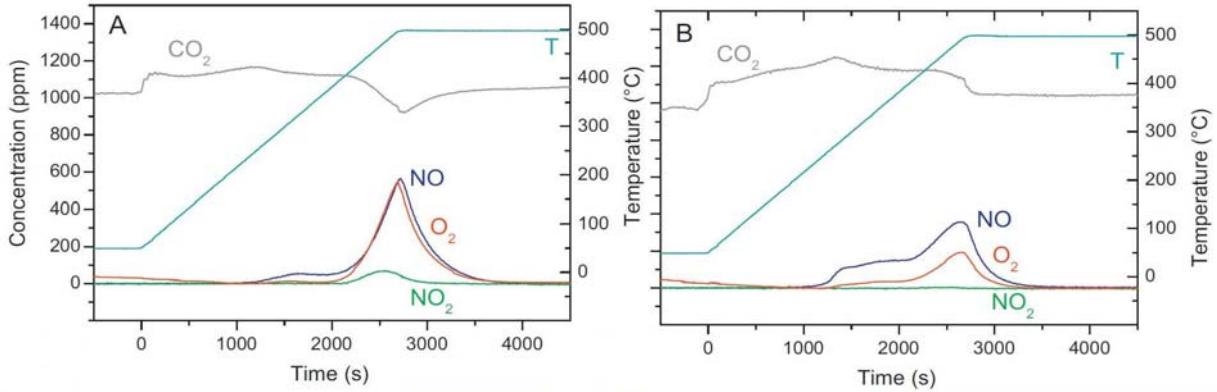


Figure I-22: Emissions de NO, NO₂, O₂ et CO₂ lors d'une TPD en absence (gauche) et en présence (droite) de suies sur un échantillon de Pt/Ba/Al₂O₃ pré-saturé en NO_x (nitrates), en mélange volumique H₂O 1% / CO₂ 0,1% [78]

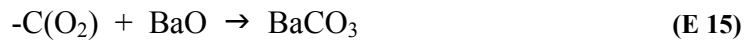
Récemment, au laboratoire, Klein et al. [80] ont étudié l'impact de la présence de noir carbone (Vulcan6) au sein du lit catalytique (mélange carbone/catalyseur en « loose » contact pour un ratio massique de 1/6) sur la capacité d'adsorption de différents matériaux : Al₂O₃, Ba/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ et Pt/Ba/Al₂O₃. Des tests d'adsorption, à 300°C sous 300 ppm de NO et 10% d'O₂, ont été réalisés, puis suivis d'une TPD sous azote. Bien qu'une diminution de la capacité de stockage des NO_x ait été observée pour tous les catalyseurs, Klein et al. [80] ont également montré que les matériaux dépourvus de platine sont plus affectés par la présence du carbone (Tableau I-6).

Tableau I-6: Capacité de stockage des NO_x (NSC μmol/g_{cata}) en présence et absence de noir carbone : taux de perte de NSC (Δ_{NSC} %) induit par la présence de noir carbone (300 ppmv NO ou NO₂, 10%b.v. O₂, 60 NL.h⁻¹) [80]

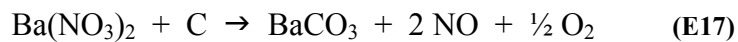
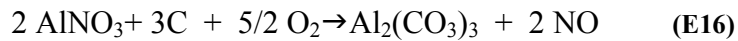
Catalyseur	Composition gazeuse	NSC (μmol/g _{cata})		Δ _{NSC} (%)
		Sans suie	Avec suies	
Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	210	120	43%
Ba/Al ₂ O ₃	NO ₂ /O ₂	430	195	55%
Pt/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	140	140	0%
	NO ₂ /O ₂	200	165	18%
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	500	430	14%
	NO ₂ /O ₂	560	500	11%

En accord avec les études précédentes, ces auteurs ont attribué la diminution de la capacité de stockage des NO_x de leurs catalyseurs, en présence d'une suie modèle, à la formation de carbonates. Deux processus de formation des carbonates ont été mis en évidence :

➤ Lors de la mise en contact du matériau avec le mélange réactionnel (NO₂/O₂ ou NO/O₂ en présence de platine), 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 carbone situés à proximité s'opère selon :



La présence de platine dans le matériau permet d'augmenter localement la concentration en complexes oxygénés de surface -C(O) par un mécanisme de spillover de l'oxygène du platine vers le carbone. Le caractère réducteur du carbone est, sous cette forme, moins important, ce qui favorise la stabilité des espèces nitrates stockées. Les réactions (E16) et (E17) sont alors partiellement inhibées.

Peu d'études en catalyse 4 voies portent sur des matériaux commerciaux, tel que le DPNR, mis à part les recherches effectuées par Toyota et l'étude réalisée par Millet et al. [31]. Ces derniers ont étudié les capacités de stockage des NO_x et l'oxydation de CO, HC et H₂ du DPNR à partir d'un échantillon se trouvant sous forme de carotte (VVH=30 000 h⁻¹). Ils ont montré qu'en absence de suies, la capacité d'adsorption maximale des NO_x du matériau étudié est de moins de 20 mol/m³_{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 (près de 4 fois moins) par rapport à un piège à NO_x classique dans les mêmes conditions (150 secondes à 360°C). Ce matériau présente déjà une légère capacité de stockage à basse température (4 mol/m³_{monolithe} à 170°C), certainement liée au fait qu'à cette température, une adsorption est possible sur l'alumine et le potassium [71]. Les auteurs ont également noté que la variation des teneurs en CO₂ injecté n'entraîne pas de modification de la capacité de stockage des NO_x du DPNR, alors que la présence d'hydrocarbures dans le mélange gazeux inhibe partiellement cette capacité. En présence de suies (5,7 g de suies par litre de catalyseur

monolithique), tout comme dans le cas des études menées sur les catalyseurs modèles, ces auteurs observent une diminution des capacités de stockage des NO_x du système DPNR quel que soit le mode de fonctionnement étudié : au cours d'une montée en température sous un mélange gazeux simulant une phase pauvre (Figure I-23) ou en mode cyclé (Figure I-24). L'impact de la présence des suies sur la CSN peut atteindre 20%. Ces auteurs mettent également en évidence un effet inhibiteur de la présence de suies sur l'oxydation de CO et HC à partir de 200°C. Millet et al. [31] attribuent ces effets au fait que :

- Le NO₂ 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'inflammation des suies en présence du DPNR et de NO₂ commence dès 200°C. La différence entre les émissions de NO₂ sur la Figure I-23(b) avec et sans suies est nette à partir de cette température.
- L'oxydation des suies en CO₂ entraîne la formation de carbonate de baryum rentrant en concurrence avec la formation de nitrates.

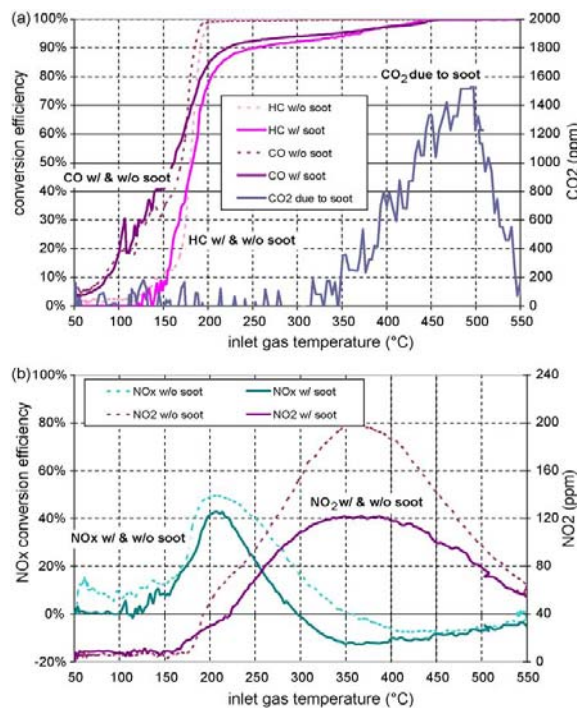


Figure I-23: Emissions mesurées lors d'une montée en température (10°C/min) réalisée en mélange pauvre sur le DPNR chargé (—) ou non (- - -) en suies (NO 300ppm, O₂ 15%, CO₂ 4%, CO 700ppm, HC 900ppmC, H₂ 230ppm, H₂O 4% dans N₂ VVH = 30 000 h⁻¹ T~300°C) [31]

En mode cyclé, l'influence de la présence de la suie sur la CSN est, selon Millet et al. [31], moins importante (Figure I-24). 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 paraît mieux régénéré. Cependant, comme cela peut être observé sur la Figure I-23, 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.

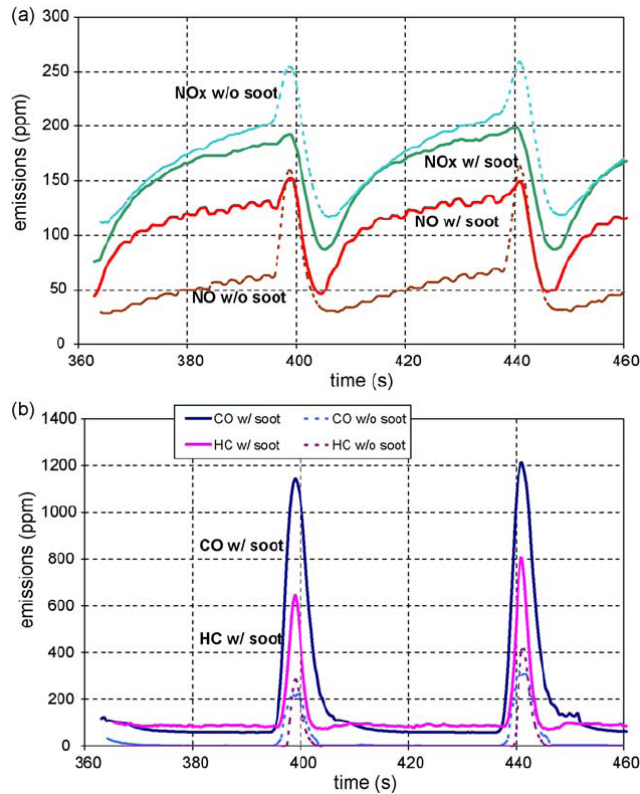


Figure I-24: Comparaison des émissions en NO_x (a) et HC, CO (b) mesurées en mode cyclé sur une carotte de DPNR chargée (“w/soot”) ou non (“w/o soot”) en suies. Température des gaz en amont = 260°C et température des gaz en aval = 315°C [31]

4. Etude de la régénération passive des FàP

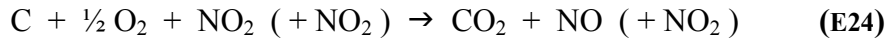
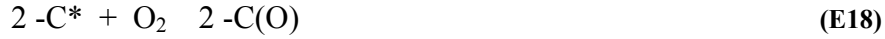
Comme mentionné au paragraphe 2.2 de ce chapitre, la régénération passive des FàP consiste à brûler les suies en continu en utilisant les composants de l’échappement, O₂ et NO₂ particulièrement.

4.1. Influence de la composition gazeuse sur le mécanisme et la cinétique d’oxydation des suies

Stanmore et al. [85] ont comparé les études d’oxydation de suies par O₂ en présence de NO_x dans l’effluent. Il a été montré que dans le domaine de température 300-500°C, NO₂ est un meilleur oxydant que O₂. La présence simultanée de NO₂ et O₂ dans le mélange réactionnel permet d’accroître la réactivité de NO₂.

Setiabudi et al. [86] ont étudié l’oxydation d’une suie modèle (Printex-U) en présence de 500 ppm NO₂ et 0-10% O₂ lors d’une oxydation programmée en température (TPO). Ces auteurs observent que la vitesse de combustion de la suie est maximale aux environs de

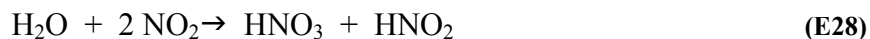
377°C et que la présence d'oxygène permet d'abaisser cette température de 50°C. Setiabudi et al. [86] ont mis en évidence que l'oxydation des suies par NO₂ est initiée par la présence de complexes oxygénés de surface (SOCs). Jeguirim et al. [87], lors d'une étude paramétrique de l'oxydation d'une suie modèle (noir de carbone Vulcan 6) réalisée à des températures comprises entre 300°C et 400°C, ont proposé le mécanisme suivant :

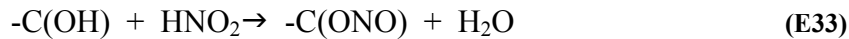
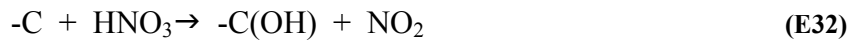
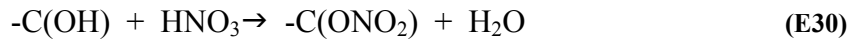


Dans ces réactions, NO₂ agit comme déstabilisateur des complexes -C(O), de manière à promouvoir la réaction carbone – O₂ proprement dite. (Le *** signifie l'interaction spécifique entre NO₂ et des complexes en surface proposé par auteurs.) Ce mécanisme conduit aux réactions globales (E24) et (E25), appelées « réactions coopératives » (Jeguirim et al. [87]) par opposition aux « réactions directes » (E26) et (E27) caractérisant l'oxydation du carbone en présence de NO₂ (C-NO₂):



La présence d'eau sur l'oxydation de noir carbone en présence de NO₂ et O₂ a également été étudiée dans les travaux Jeguirim et al. [88]. Ces auteurs ont montré que l'eau agit comme un catalyseur sur les réactions directes, sans affecter les réactions coopératives. En effet, la présence d'eau conduit à 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 :





L'effet promoteur de la vapeur d'eau sur de la réaction directe d'oxydation du carbone par NO_2 diminue lorsque la température augmente.

4.2. Influence de la présence d'un catalyseur sur la combustion des suies

Dans le but d'accroître la vitesse d'oxydation des suies en présence de NO_2 et de minimiser l'encombrement du système de post-traitement, des études ont été menées sur l'influence de la présence d'un catalyseur d'oxydation au sein du lit de suies. La qualité du contact entre le catalyseur et les suies a une grande importance pour la combustion des suies. En mode réel de fonctionnement, le contact suies – catalyseurs dans un système de dépollution adapté aux véhicules Diesel est plutôt faible. Dans les diverses études qui sont réalisées, plusieurs types de contacts peuvent 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

Parmi les catalyseurs étudiés, il a été montré que ceux à base de platine sont les plus efficaces [6,89–94]. Ces études suggèrent que le platine agit indirectement sur l'oxydation des suies en catalysant l'oxydation de NO en NO_2 en présence d'oxygène. Setiabudi et al. [6,86] ont étudié l'importance du contact suie-catalyseur sur la vitesse d'oxydation des suies par NO en présence de O_2 . Ces auteurs ont montré, en accord avec Krishna et Makee [84], que lorsque les suies et le catalyseur sont en contact la vitesse d'oxydation est plus importante que dans le cas où le catalyseur est placé en amont du lit de suies. Ils ont attribué ce phénomène au fait que le long

du lit contenant le mélange suie – catalyseur, 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 de nouveau disponible pour l'oxydation des suies. Ce résultat a été confirmé par Uchisawa et al. [89].

Jeguirim et al. [93,94] ont mis en évidence de l'influence de la présence d'un catalyseur 1% Pt/Al₂O₃ sur le mécanisme et la cinétique d'oxydation du noir de carbone en lit fixe traversé en mode isotherme ($300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 450^{\circ}\text{C}$), sous différentes conditions expérimentales de concentration en NO₂, O₂ et/ou H₂O. Au cours de cette étude, le catalyseur a été mélangé au carbone en loose contact pour des ratios catalyseur/carbone compris entre 0,16 et 2. Les auteurs ont montré que le catalyseur n'a pas d'effet significatif sur la réaction directe C-NO₂ avec ou sans présence de vapeur d'eau et ce quel que soit le rapport catalyseur/carbone. Cependant, en présence du catalyseur, une augmentation des quantités de NO émis a été observée ainsi qu'une absence d'émission de CO. Ce comportement a été attribué à l'activité du platine pour la réduction de NO₂ en NO et l'oxydation en CO₂ du CO formé lors de l'oxydation du carbone selon la réaction (E27). Contrairement aux résultats obtenus pour la réaction C-NO₂, Jeguirim et al. [93,94] ont montré que la présence d'un catalyseur 1% Pt/Al₂O₃ permet d'accroître la vitesse d'oxydation du carbone lorsque le mélange réactionnel est constitué de NO₂ et O₂ (Figure I-25). L'effet catalytique est visible dès 325°C et augmente avec la température de réaction. Ces auteurs attribuent l'augmentation de la vitesse d'oxydation du carbone en présence de NO₂ et O₂ à deux phénomènes :

- le platine possède une certaine capacité à réoxyder NO, formé au cours de l'oxydation des suies selon les réactions (E25, E26 et E27), en NO₂. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de Setiabudi et al. [86,90],
- le nombre de complexes de surface -C(O), précurseurs de l'oxydation du carbone, augmente en présence du platine du fait d'un transfert de l'oxygène dissocié sur les sites Pt vers le carbone.

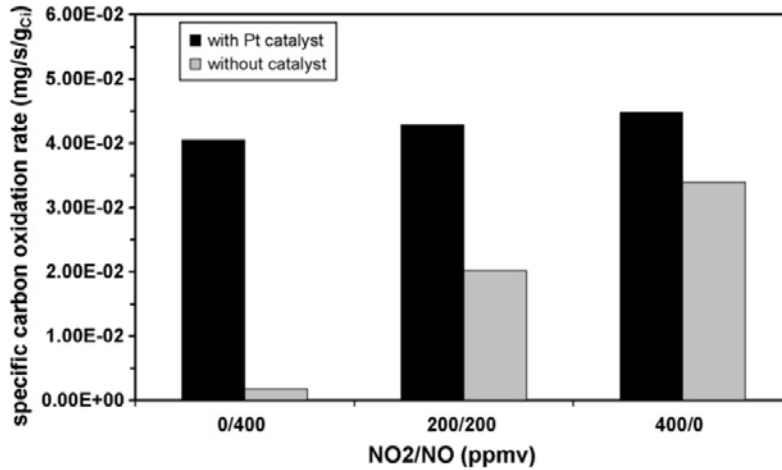


Figure I-25: Influence de la présence du catalyseur contenant du platine sur la vitesse spécifique d'oxydation du carbone à 350°C (gaz: 400 ppmv NO_x, 10% O₂) [93]

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 et semble dépendre de la nature du matériau de stockage.

Selon Krishna et Makkee [84], Sullivan et al. [75] et Castoldi et al. [76], il n'y a pas d'effet direct du matériau de stockage. La Figure I-26 présente par exemple les TPO réalisées par Krishna et Makkee [84] sous 10% O₂, sur des mélanges catalyseur (Pt/Al₂O₃, Pt/Ba/Al₂O₃ ou Pt/K/Al₂O₃) – suie modèle (Printex U), prétraités ou non par un flux 1000 ppm NO / 10% O₂. Les résultats obtenus montrent que la présence d'oxyde de baryum au sein du catalyseur ne modifie pas l'oxydation de la suie par l'oxygène, en absence de NO_x. En présence de potassium, un léger effet promoteur pour des températures inférieures à 400°C est cependant observé. Lorsque le catalyseur est, préalablement à la TPO, saturé en NO_x, Krishna et Makkee [84] observent que la température d'inflammation de la suie diminue en présence des catalyseurs constitués d'un matériau adsorbant les NO_x (Ba ou K). La désorption des NO_x sous forme de NO suivie de l'oxydation de ce dernier en NO₂ sur les sites de platine sont, selon ces auteurs, à l'origine de l'oxydation des suies à basse température. Ainsi selon ces auteurs, ce n'est pas 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.

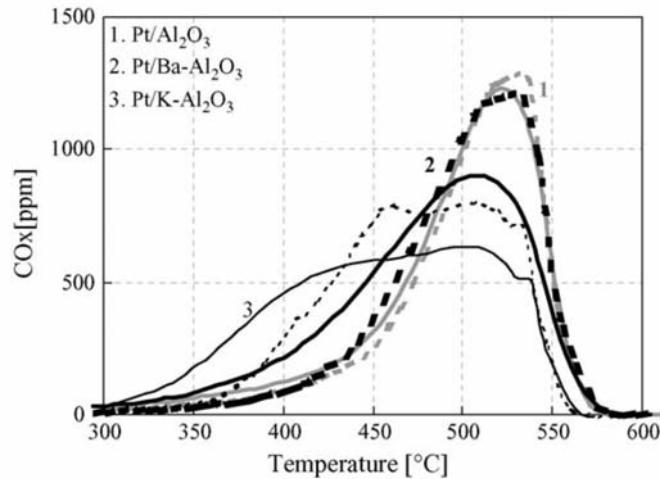


Figure I-26: Emissions de CO₂ lors de l'oxydation en température programmée (TPO) sous 10 % O₂ d'une suie modèle (Printex U) en contact avec un catalyseur Pt/Al₂O₃, Pt/Ba/Al₂O₃ et Pt/K/Al₂O₃ (4:1 en loose contact), saturé (trait plein) ou non (trait en pointillé) en NO_x (prétraitement 1000 ppm NO / 10% O₂ à 200°C) [84]

Au contraire, selon Pietta et al. [77], Suzuki et Matsumoto [30] et Matarrese et al. [79,83,95], l'incorporation d'un matériau de stockage des NO_x à base de potassium ou de baryum aurait 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 nitrates stockées, qui agiraient comme des espèces oxydantes, explique les résultats obtenus. Matarrese et al. [83] ont mené une étude, par oxydation programmée en température (TPO) sous 3% O₂/He ou 3% O₂/1000 ppm NO/He, sur l'activité de 6 catalyseurs différents (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%. Lors de cette étude comparative, Matarrese et al. [83] attribuent l'activité du potassium à basse température à une mobilité importante de celui-ci, bien que celle-ci n'ait pas été démontrée, en raison d'une volatilité élevée. La migration des oxydes de potassium à la surface des particules de suies conduirait ainsi à une augmentation du contact carbone-catalyseur dont la conséquence serait une augmentation de la cinétique de combustion du carbone. Selon Pietta et al. [77], qui ont comparé l'activité de différents catalyseurs à base de potassium et baryum sur alumine vis à vis de l'oxydation des suies (Printex-U) sous 3% O₂, en présence ou non de 1000 ppm NO, 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.

Il est intéressant de remarquer que Castoldi et al. [76] 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. [79,83,95]) 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 mode cyclé, Suzuki et Matsumoto [30] rapportent la présence d'une oxydation des suies en phase riche. Pour expliquer ce phénomène, ils ont émis trois hypothèses :

- Présence d'oxygène « actif » qui 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. [75] ont montré que l'exothermicité liée aux réactions de réduction est très faible.

5. Conclusion

Les recherches menées dans le but d'étudier les mécanismes intervenant dans le fonctionnement des catalyseurs 4 voies sont récentes. La majorité d'entre elles ont été menées en présence de mélanges réactionnels simples, dépourvus d'eau. Or de nombreuses études ont montré que la présence d'eau dans l'effluent inhibe partiellement la capacité d'adsorption des NO_x sur des catalyseurs NSR. L'effet inhibiteur varie en fonction de la température de réaction et de la composition catalyseur. Cependant bien que quelques relations structure-réactivité aient été mises en évidence, le rôle de l'eau dans les mécanismes d'adsorption des NO_x décrits au paragraphe 3.1 de ce chapitre n'est pas, à ce jour, clairement défini.

6. But du travail effectué

Ce travail fait suite aux travaux menés, au sein du LGRE, par Jennifer Klein [96] dont l'objectif était de mettre en évidence l'influence de la présence de noir de carbone sur le fonctionnement de catalyseurs 'pièges à NO_x '. Au cours de ce travail, 4 matériaux (Al_2O_3 , $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, et $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ont été étudiés. L'impact d'un contact faible entre le carbone et les catalyseurs sur la capacité d'adsorption de ces derniers a été recherché. Jennifer Klein a montré que la présence d'un tel contact diminue la stabilité des nitrates adsorbés et ainsi, la capacité de stockage des matériaux catalytiques. Ce phénomène a été attribué à une réduction des espèces nitrates adsorbées par les particules de carbone adjacentes. Il a également été montré que l'inhibition de la CSN en présence de carbone est d'autant plus importante que les catalyseurs sont dépourvus de platine du fait que la présence d'un site platine à proximité d'un site de carbone conduit à la formation de complexes oxygénés de surface $-\text{C}(\text{O})$. Ces derniers

limitent l'effet réducteur du carbone à l'origine de la déstabilisation des 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 de plus révélée irréversible à l'issue de l'oxydation totale du carbone présent dans le lit catalytique. L'ensemble de ce travail a été effectué en présence d'un mélange réactionnel simple (NO+O₂) dépourvu d'eau.

Dans la continuité de ces travaux, et de sorte à améliorer la compréhension des phénomènes intervenant lors de l'adsorption des NO_x et de la combustion de la suie au sein d'un catalyseur 4 voies en présence d'un mélange réactionnel contenant de l'eau, nous avons défini un plan de travail permettant d'identifier l'influence de la présence d'eau sur le fonctionnement d'un catalyseur NSR :

- synthèse et stabilisation d'un catalyseur NSR (1wt.%Pt/10wt.%Ba/Al₂O₃)
- influence de la présence de l'eau sur la fonction d'oxydation et sur la capacité de stockage du catalyseur NSR : proposition de mécanismes
- étude du stockage des NO_x sur le catalyseur NSR en présence de suies (noir de carbone Vulcan 6).
- Influence de la présence d'eau sur le stockage des NO_x en présence de suies et sur l'oxydation passive du noir de carbone : proposition de mécanismes

De sorte à apporter de nouveaux éléments de compréhension sur les interactions H₂O-NO_x-noir de carbone, différentes techniques expérimentales ont été utilisées lors de ce travail de thèse, afin d'identifier les modifications intervenant dans les mécanismes réactionnels impliqués dans l'oxydation des suies et lors du stockage des NO_x.

Références bibliographiques :

- [1] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Fuel Processing Technology* 47 (1996) 1–69.
- [2] P. Glarborg, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 77–98.
- [3] P. E. Morrow, *Journal of Toxicology and Environmental Health* 13 (1984) 205–227.
- [4] M. V. Twigg, *Catal. Today* 117 (2006) 407–418.
- [5] K. Nakakita, *R&D Review of Toyota CRDL* 37 (2002) 1–8.
- [6] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 35–45.
- [7] C. van Gulijk, J. J. Heiszwolf, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1705–1712.
- [8] Issa, May, Université de Haute-Alsace, 2007
- [9] PSA Peugeot Citroën, *Dossiers de presse PSA Peugeot Citroën*, 2012, 09/24
- [10] M. Issa, C. Petit, A. Brillard, J.-F. Brillhac, *Fuel* 87 (2008) 740–750.
- [11] E. E. Iojoiu, B. Bassou, N. Guilhaume, D. Farrusseng, A. Desmartin-Chomel, K. Lombaert, D. Bianchi, C. Mirodatos, *Catalysis Today* 137 (2008) 103–109.
- [12] D. Fino, V. Specchia, *Powder Technology* 180 (2008) 64–73.
- [13] Johnson Matthey, http://www.matthey.com/innovation/history/continuously_regenerating_trap
- [14] V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catalysis Today* 46 (1998) 233–316.
- [15] M. V. Twigg, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 2–15.
- [16] G. Groppi, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, L. Lietti, A. Beretta, in *Structured Catalysts and Reactors*, eds. A. Cybulski and J. Moulijn, CRC Press, 2005, vol. 20052222, pp. 171–214
- [17] U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco, *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 10–17.
- [18] Y. Cheng, J. Hoard, C. Lambert, J. H. Kwak, C. H. F. Peden, *Catalysis Today* 136 (2008) 34–39.
- [19] A. Schuler, M. Votsmeier, P. Kiwic, J. Gieshoff, W. Hautpmann, A. Drochner, H. Vogel, *Chemical Engineering Journal* 154 (2009) 333–340.
- [20] J. M. Fedeyko, B. Chen, H.-Y. Chen, *Catalysis Today* 151 (2010) 231–236.
- [21] Find AdBlue Locations, www.findadblue.com
- [22] R. Burch, D. Ottery, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 105–111.
- [23] J. N. Armor, *Catalysis Today* 26 (1995) 99–105.
- [24] S. Roy, A. Baiker, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4054–4091.
- [25] W. S. Epling, J. E. Parks, G. C. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, L. E. Campbell, *Catal. Today* 96 (2004) 21–30.
- [26] M. P. Harold, *Current Opinion in Chemical Engineering* 1 (2012) 303–311.
- [27] H. Ohki, S. Ishiyama, A. Asano, *SAE transactions* 112 (2003) 1532–1536.
- [28] A. Shoji, S. Kamoshita, T. Watanabe, T. Tanaka, M. Yabe, *Development of a Simultaneous Reduction System of NOx and Particulate Matter for Light-Duty Truck*, SAE International, Warrendale, PA, 2004
- [29] T. Mizuno, J. Suzuki, *Development of a New DPNR Catalyst*, SAE International, Warrendale, PA, 2004
- [30] J. Suzuki, S. Matsumoto, *Top. Catal.* 28 (2004) 171–176.
- [31] C.-N. Millet, R. Chédotal, P. Da Costa, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 339–346.
- [32] J. M. López, F. Jiménez, F. Aparicio, N. Flores, *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 14 (2009) 1–5.
- [33] S. Biswas, V. Verma, J. J. Schauer, C. Sioutas, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 1917–1925.
- [34] T. C. Watling, M. R. Ravenscroft, G. Avery, *Catalysis Today* 188 (2012) 32–41.
- [35] H. Mahzoul, J. F. Brillhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 47–55.
- [36] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, *J. Catal.* 222 (2004) 377–388.
- [37] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6895–6906.
- [38] P. Broqvist, H. Grönbeck, E. Fridell, I. Panas, *Catalysis Today* 96 (2004) 71–78.
- [39] K. Mudiyansele, J. Szanyi, *Catal. Today* 181 (2012) 116–123.
- [40] D. Bhatia, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Catal. Today* 151 (2010) 314–329.
- [41] A. Kumar, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *J. Catal.* 270 (2010) 214–223.
- [42] R. Büchel, R. Strobel, F. Krumeich, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 201–207.
- [43] E. C. Corbos, X. Courtois, F. Can, P. Marécot, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 514–523.
- [44] F. Frola, M. Manzoli, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, L. Lietti, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12869–12878.
- [45] M. Piacentini, R. Strobel, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 243 (2006) 43–56.
- [46] J. S. Mandur, M. Al-Harbi, W. S. Epling, H. M. Budman, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 607–615.
- [47] W. S. Epling, D. Kisinger, C. Everest, *Catal. Today* 136 (2008) 156–163.
- [48] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, *Energy Fuels* 15 (2001) 205–213.
- [49] L. J. Gill, P. G. Blakeman, M. V. Twigg, A. P. Walker, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 157–164.

- [50] L. Olsson, E. Fridell, *J. Catal.* 210 (2002) 340–353.
- [51] M. Crocoll, S. Kureti, W. Weisweiler, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 480–489.
- [52] C. Verrier, J. H. Kwak, D. H. Kim, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Catalysis Today* 136 (2008) 121–127.
- [53] J. Szanyi, J. H. Kwak, R. J. Chimentao, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2661–2669.
- [54] J. H. Kwak, D. Mei, C.-W. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 17–22.
- [55] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204 (2001) 175–191.
- [56] X. Li, M. Meng, P. Lin, Y. Fu, T. Hu, Y. Xie, J. Zhang, *Topics in Catalysis* 22 (2003) 111–115.
- [57] A. Lindholm, N. W. Currier, J. Dawody, A. Hidayat, J. Li, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 240–248.
- [58] S. S. Chaugule, A. Yezerets, N. W. Currier, F. H. Ribeiro, W. N. Delgass, *Catal. Today* 151 (2010) 291–303.
- [59] E. C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 357–367.
- [60] L. Castoldi, L. Lietti, I. Nova, R. Matarrese, P. Forzatti, F. Vindigni, S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 416–423.
- [61] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 161–168.
- [62] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormählen, A. Hinz, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 85–90.
- [63] E. Xue, K. Seshan, J. R. H. Ross, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1996) 65–79.
- [64] C. M. L. Scholz, V. R. Gangwal, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 143–150.
- [65] N. W. Cant, M. J. Patterson, *Catal. Lett.* 85 (2003) 153–157.
- [66] W. S. Epling, G. C. Campbell, J. E. Parks, *Catal. Lett.* 90 (2003) 45–56.
- [67] J. Szanyi, J. H. Kwak, D. H. Kim, X. Wang, R. Chimentao, J. Hanson, W. S. Epling, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4678–4687.
- [68] J. Szanyi, J. H. Kwak, D. H. Kim, X. Wang, J. Hanson, R. J. Chimentao, C. H. F. Peden, *Chem. Commun.* (2007) 984–986.
- [69] D. H. Kim, J. H. Kwak, J. Szanyi, S. D. Burton, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 233–239.
- [70] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, W. P. Partridge, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255–264.
- [71] A. Lindholm, N. W. Currier, E. Fridell, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 78–87.
- [72] R. J. Hendershot, R. Vijay, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2588–2592.
- [73] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge, W. S. Epling, G. Campbell, J. E. Parks, Chicago, 2003
- [74] L. Castoldi, N. Artioli, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 157 (2010) 384–389.
- [75] J. A. Sullivan, O. Keane, A. Cassidy, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 102–106.
- [76] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 25–34.
- [77] I. S. Pieta, M. García-Diéguez, C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany, *J. Catal.* 270 (2010) 256–267.
- [78] N. Artioli, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 169 (2011) 36–44.
- [79] R. Matarrese, N. Artioli, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 184 (2012) 271–278.
- [80] J. Klein, I. Fechete, V. Bresset, F. Garin, V. Tschamber, *Catal. Today* 189 (2012) 60–64.
- [81] H. Lin, Y. Li, W. Shanguan, Z. Huang, *Combust. Flame* 156 (2009) 2063–2070.
- [82] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 278–285.
- [83] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 136 (2008) 11–17.
- [84] K. Krishna, M. Makkee, *Catal. Today* 114 (2006) 48–56.
- [85] B. R. Stanmore, V. Tschamber, J.-F. Brilhac, *Fuel* 87 (2008) 131–146.
- [86] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 185–194.
- [87] M. Jeguirim, V. Tschamber, J. F. Brilhac, P. Ehrburger, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 72 (2004) 171–181.
- [88] M. Jeguirim, V. Tschamber, J. F. Brilhac, P. Ehrburger, *Fuel* 84 (2005) 1949–1956.
- [89] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 9–17.
- [90] A. Setiabudi, B. A. A. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) 159–166.
- [91] S. Jelles, R. Krul, M. Makkee, J. Moulijn, *Catalysis Today* 53 (1999) 623–630.
- [92] S. Liu, A. Obuchi, J. Oi-Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 259–265.
- [93] M. Jeguirim, V. Tschamber, P. Ehrburger, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 235–240.
- [94] V. Tschamber, M. Jeguirim, K. Villani, J. Martens, P. Ehrburger, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 299–303.
- [95] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, *Catalysis Today* 197 (2012) 228–235.
- [96] J. Klein, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011

Chapitre II

Procédures et techniques expérimentales

Procédures et techniques expérimentales

1. Matériaux utilisés.....	- 53 -
1.1. Préparation de catalyseurs modèles.....	- 53 -
1.2. Le Noir de Carbone.....	- 53 -
2. Caractérisations.....	- 54 -
2.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	- 54 -
2.2. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS).....	- 55 -
2.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	- 55 -
3. Dispositif Expérimental.....	- 56 -
3.1. Dispositif de d'introduction des gaz et le réacteur.....	- 57 -
3.2. Dispositif d'Analyse.....	- 58 -
3.3. Console Programmable pour l'Utilisation des Electrovannes.....	- 59 -
3.4. Conditions Opératoires.....	- 59 -
3.5. Adsorption des NO _x suivie d'une désorption en température programmée(TPD)-	61 -
4. Exploitation des Résultats.....	- 62 -
4.1. Détermination de la quantité de NO _x adsorbés après 1h d'exposition au mélange réactionnel.....	- 62 -
4.2. Quantification des NO _x Désorbés.....	- 66 -
4.3. Quantification du Noir de Carbone consommé.....	- 67 -
4.4. Vitesse Spécifique d'Oxydation du Carbone.....	- 68 -
5. Calcul de l'équilibre thermodynamique de l'oxydation du NO.....	- 68 -
5.1. Pendant la phase d'adsorption du NO.....	- 68 -
5.2. Pendant la phase de désorption en température programmée (TPD).....	- 70 -

1. Matériaux utilisés

1.1. Préparation de catalyseurs modèles

Deux catalyseurs ont été préparés et étudiés au cours de ce travail. Le premier est constitué de 1%wt.Pt/10%wt.Ba/Al₂O₃ (qui sera noté dans la suite de ce manuscrit Pt/Ba/Al₂O₃) et le second de 1%wt Pt/Al₂O₃ (qui sera noté dans la suite de ce manuscrit Pt/Al₂O₃). Ces deux catalyseurs ont été préparés selon la même méthode, décrite ci-dessous.

Le support alumine utilisé est initialement sous forme de pellets, broyés et tamisés entre 250µm et 400µm. Les précurseurs utilisés pour l'imprégnation du support sont : une solution de Diammine-dinitrito-platinum(II) (Pt(NH₃)₂(NO₂)₂) 3,4% wt dilué dans l'hydroxide d'ammonium (sigma ALDRICH chemistry) et, pour le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃, du nitrate de baryum (Ba(NO₃)₂) (Fluka Chemie). Le protocole suivi pour la préparation des catalyseurs, par imprégnation humide avec excès de solution, est le suivant :

- Dilution des précurseurs sous agitation dans :
 - 5 mL d'eau pour la solution du Pt(NH₃)₂(NO₂)₂
 - 15 mL d'eau pour le Ba(NO₃)₂
- Imprégnation de la solution Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ sur l'alumine sous agitation puis chauffage et évaporation du solvant ;
- Séchage à l'étuve durant une nuit à 110°C ;
- Calcination statique, dans le four à moufle sous air à 600°C pendant 2 heures ;
- Pour le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ :
 - Imprégnation de la solution Ba(NO₃)₂ sous agitation puis chauffage et évaporation du solvant
 - Séchage à l'étuve durant une nuit à 110°C ;
 - Calcination statique dans le four à moufle sous air à 600°C pendant 2 h ;
- Tamisage entre 250 µm et 400 µm.

1.2. Le Noir de Carbone

Pour l'étude de l'effet de la présence des suies dans le système catalytique, un matériau modèle est utilisé : un noir de carbone (NC) commercial (Vulcan 6 de Cabot). L'analyse élémentaire de Vulcan 6 est détaillée dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Analyse élémentaire du NC Vulcan 6 [1]

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

2. Caractérisations

2.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les techniques de diffraction des rayons X sont utilisées dans le but de déterminer la nature de la phase cristalline constituant le matériau analysé, le degré de cristallinité de ces phases et la taille des particules constituant l'échantillon. Dans le cas de nos échantillons nous avons utilisé cette technique afin de déterminer les modifications structurales en volume des catalyseurs lorsque ces derniers sont soumis à différents traitements (traitement en présence d'eau, mélange avec des suies).

L'appareil utilisé est un appareil diffractif D8 avance (Bruker axs) dont la gamme d'angle de diffraction 2θ va de 5 à 90°. L'onde monochromatique est produite par une anticathode de cuivre excitée à une tension maximale (40kV) d'émission du rayonnement (raie $K\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$).

L'échantillon est finement broyé avant d'être déposé de manière uniforme sur une lame plane de verre. L'enregistrement du faisceau diffracté est effectué grâce à un détecteur amené dans chaque direction de diffraction au fur et à mesure de la rotation angulaire. Les résultats sont obtenus sous forme d'un diffractogramme.

L'identification des phases est effectuée à l'aide des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) qui permettent d'indexer les raies de diffraction de l'échantillon.

La distance inter-réticulaire est calculée à l'aide de la formule de Bragg : $2d \sin\theta=n\lambda$. λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, dans notre cas $\lambda=1,54 \text{\AA}$. L'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons est facilitée par le logiciel EVA.

2.2. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)

La spectroscopie infrarouge sur solides lors d'un test catalytique permet d'obtenir des informations sur la nature des espèces présentes en surface du catalyseur. L'identification de telles espèces permet une meilleure compréhension des mécanismes catalytiques et d'adsorption.

Les spectres DRIFTS ont été obtenus sur un appareil Varian Excalibur 4100 FTIR spectromètre travaillant sur le principe de la réflexion diffuse. Les mesures ont été réalisées par Bruno AZEMBRE et Alexandre WESTERMANN au laboratoire de Chimie et Physique des Milieux Complexes de l'institut Jean Barriol de l'Université de Lorraine. Ce spectromètre est équipé avec un détecteur (MCT) qui permet de mesurer des spectres infrarouge dans le domaine spectral 4000-700 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Une chambre d'environnement sur l'appareil permet d'enregistrer les spectres infrarouges in-situ, à différentes températures, sous atmosphère contrôlée. Dans le cas de notre étude le catalyseur a été placé à 300°C sous : 1500ppm NO, 10% O₂ complété avec de l'hélium ou 1500ppm NO, 10% O₂, 1% H₂O complété avec de l'hélium.

L'échantillon est alors placé sur un porte échantillon dans la chambre d'environnement. Avant exposition de l'échantillon sous le mélange réactionnel, un prétraitement in-situ sous He à 420°C a été réalisé. La chambre est ensuite refroidie à 300°C sous He, conditions pour lesquelles un spectre de référence a été enregistré. L'acquisition d'un spectre débute par la réalisation d'un « blanc » avec du catalyseur modèle pur à la température de travail. Le mélange réactif (1500ppm NO, 10% O₂ complété avec de l'hélium ou 1500ppm NO, 10% O₂, 1% H₂O complété avec de l'hélium) est ensuite introduit dans la chambre et les spectres DRIFTS sont enregistrés au cours du temps jusqu'à saturation du catalyseur. Avant analyse des spectres DRIFTS, le spectre de référence est déduit des spectres enregistrés sous mélange réactionnel. Ainsi, ces analyses nous permettent de mettre en évidence la formation et l'évolution, au cours du temps d'exposition, des espèces azotées ou carbonatées (lors de la présence du noir de carbone) adsorbées à la surface du catalyseur.

2.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet de mettre en évidence la structure des catalyseurs. Cette technique de microscopie est basée sur le principe

de diffraction des électrons. Un faisceau électronique produit par un canon à électrons bombarde un échantillon suffisamment mince (10 à 100 nm). 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.

Les clichés MET sont obtenus à partir d'un microscope à haute résolution de type EM-002B de TOPCON, fonctionnant à 200 kV. Cette technique a été utilisée pour caractériser l'influence de l'exposition des catalyseurs sous une atmosphère contenant ou non de l'eau et de leur mise en contact avec du noir de carbone, sur leur structure.

Pour réaliser cette analyse, l'échantillon est broyé et dispersé dans l'éthanol. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre qui sera introduite dans l'appareil. Le microscope est également équipé d'un détecteur par dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray, EDX) permettant ainsi l'analyse semi-quantitative d'éléments. La combinaison de ces deux techniques permet de vérifier l'homogénéité de l'échantillon.

3. Dispositif Expérimental

Le banc expérimental utilisé pour réaliser les différents essais est représenté par la Figure II-1. 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 le mélange de gaz différents grâce à des électrovannes. Ces électrovannes (❶, ❷ et ❸ sur la Figure II-1) sont reliées à une console programmable et permettent d'alterner le passage des mélanges de gaz. 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.

Les parties grisées sur la figure 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. Deux autres

thermocouples (type K) sont placés en amont et en aval du lit catalytique afin de mesurer la température des gaz et d'évaluer l'exothermicité des réactions mises en jeu.

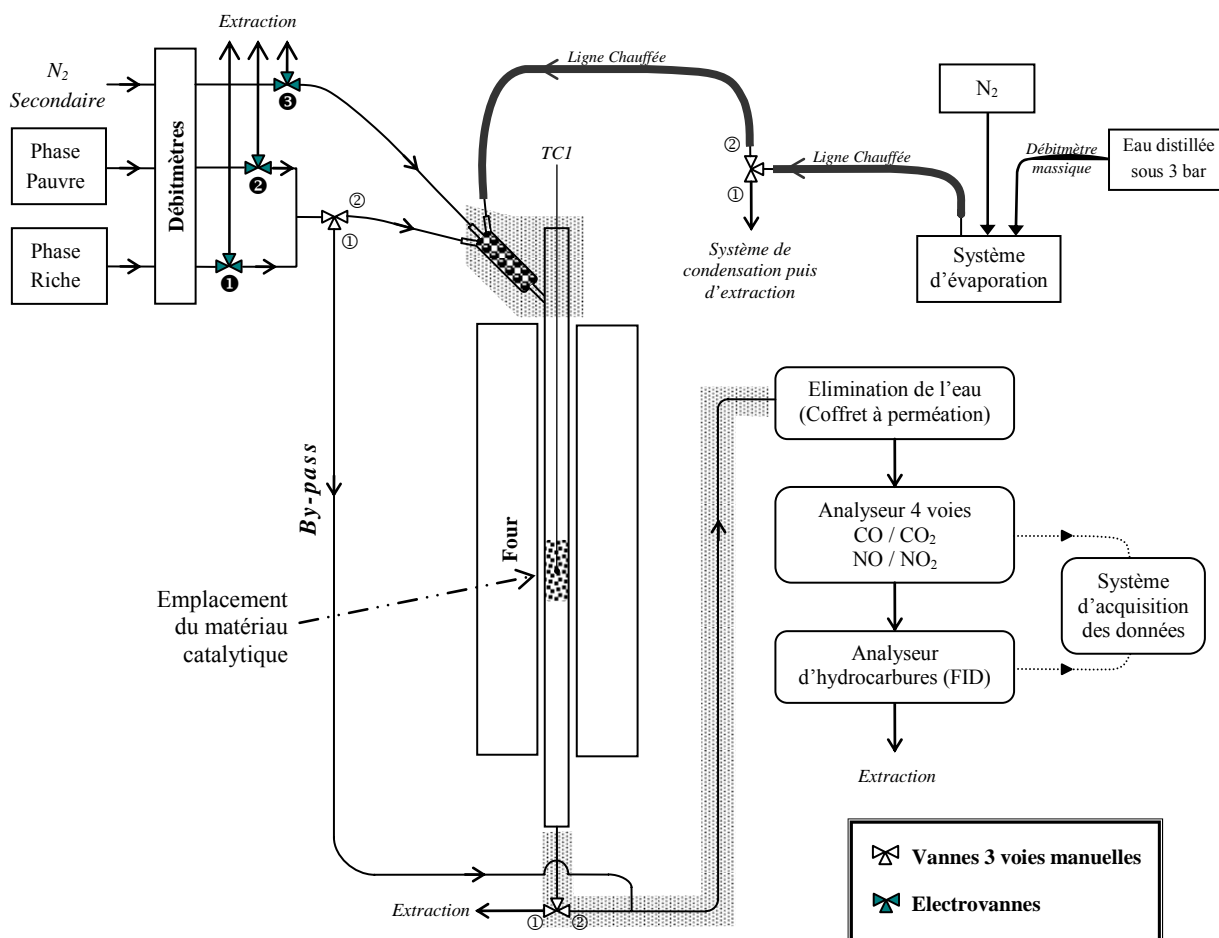


Figure II-1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pendant l'adsorption des NO_x et les TPD

3.1. Dispositif de d'introduction des gaz et 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.

Les gaz sont introduits 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 vecteur utilisé pour étalonnage 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. Ainsi lorsque les 3 vannes trois voies manuelles sont en position ① et l'électrovanne ③ active, le mélange gazeux voulu (phase riche pour l'électrovanne ① et phase pauvre pour l'électrovanne ②) passe par le by-pass et arrive au système d'analyse sans passer par le réacteur. L'azote secondaire assure le flux gazeux dans le réacteur via l'électrovanne ③ puis est dirigé vers l'extraction. Après stabilisation du mélange gazeux, les électrovannes ① et ② sont désactivées et les 3 vannes manuelles sont basculées en position ②. Ensuite, l'électrovanne ③ est désactivée et l'électrovanne ① ou ② est activée pour lancer l'adsorption. 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.

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 est assuré par un débitmètre massique et l'eau est introduite dans le vaporisateur par un débitmètre massique à liquide BROOKS FLΩMEGA (T85113/001 model : 5881/D1A1C1A001). Le transfert du gaz humide sortant du vaporisateur est assuré par une ligne chauffée jusqu'au mélangeur pour éviter la condensation.

Pour éliminer l'eau qui peut 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.

3.2. 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 NGA2000MLT Analyzer 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 toutes les secondes et enregistrée sur ordinateur via le logiciel Labview Signal Express.

3.3. Console Programmable pour l'Utilisation des Electrovanes

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 en programme, 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 en programme.

3.4. Conditions Opératoires

❖ Conditionnement et prétraitement

Le catalyseur est stabilisé par traitement thermique. En effet, le protocole de préparation des échantillons (I.1.1) inclut une calcination à haute température (600°C) sous air. Cette manipulation permet de « pré-vieillir » nos échantillons, de manière à pouvoir s'affranchir des phénomènes de vieillissement thermiques 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.

❖ Vitesse volumique horaire (VVH)

La vitesse volumique horaire s'exprime en h⁻¹ :

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

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).

Pour chacun des deux catalyseurs 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 les deux catalyseurs, les masses engagées sont identiques. L'intérêt de conserver des masses identiques est d'obtenir une quantité de platine constante dans le réacteur quel que soit l'essai.

❖ Composition des mélanges réactionnels

Les mélanges gazeux utilisés pour les essais sont des mélanges synthétiques modélisant les effluents en sortie de moteur Diesel. Deux types de mélanges gazeux, détaillés ci-dessous, ont été utilisés durant la phase d'adsorption des NO_x sur le catalyseur.

- Mode « normal » en absence d'eau : correspond à l'injection de 300 ppm de NO ou NO₂, 10% de O₂ et l'azote ;
- Mode « normal » en présence d'eau : correspond à l'injection de 300 ppm de NO ou NO₂, 10% de O₂ et 5% de vapeur de H₂O et l'azote ;

Comme mentionné au paragraphe 3.1., lors de l'injection d'eau dans le mélange réactionnel, un débit d'azote passe dans le vaporisateur pour entraîner l'eau. Ce débit est compris dans le débit d'azote nécessaire au complément (Tableau II-2). Lors du passage des gaz dans le coffret à perméation, l'eau est extraite du mélange et seuls les gaz secs arrivent aux analyseurs, diminuant ainsi le débit gazeux. Ces analyseurs sont donc étalonnés au débit d'analyse (pour 5% d'eau, 95% des gaz injectés arrivent aux analyseurs, soit un débit de 57 NL/h).

Tableau II-2: Compositions des mélanges gazeux utilisés

composant	<u>Normal en absence d'eau</u>	<u>Normal en présence d'eau</u>
NO	300 ppm	300 ppm
O ₂	10%	10%
H ₂ O	0	5%
N ₂	Complément	Complément

❖ Mélanges catalyseur-noir de carbone

L'étude de l'influence de la présence du noir de carbone au sein du lit catalytique, sur le comportement des catalyseurs vis-à-vis de l'adsorption des NO_x, a été réalisée après

mélange des catalyseurs avec le noir de carbone dans un rapport massique 1/6. Deux types de contact catalyseur-noir de carbone ont été étudiés :

- Un mélange manuel du noir de carbone avec le catalyseur à la spatule de sorte à obtenir un contact faible (loose contact).
- Broyage manuel du noir de carbone avec le catalyseur dans un mortier durant 15 min afin d'obtenir un contact plus intime (tight contact)

Pour éviter la présence de noir de carbone aggloméré, celui-ci est, préalablement au mélange avec le catalyseur, broyé au mortier. Il est à noter qu'une étude quantitative de la combustion du noir de carbone est possible par suivi des émissions de CO₂

3.5. Adsorption des NO_x suivie d'une désorption en température programmée (TPD)

L'étude du stockage des NO_x sur les matériaux étudiés se fait par défaut à 300°C, avec un débit de 60 NL/h. Lors des essais destinés à déterminer la capacité de stockage d'un matériau (mode normal), la durée de la phase d'adsorption est fixée à une heure. L'étude des signaux obtenus lors des essais permet de déterminer par intégration les quantités de NO_x adsorbés à leur surface. Après l'adsorption des NO_x, le mélange gazeux est arrêté et un flux d'azote à 300°C durant 48 minutes permet de désorber les NO_x faiblement adsorbés à la surface des matériaux au cours de l'étape d'adsorption. Ensuite, la température a été abaissée à 150°C et une désorption en température programmée (TPD) est réalisée.

La TPD mise 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. La TPD se réalise sous un flux d'azote, de 150°C à 600°C, à raison d'une augmentation de 5°C/min.

La quantité de NO_x désorbés, quantifiée grâce à la TPD, est comparée à la quantité adsorbée, calculée à partir des résultats d'émissions des NO_x lors de la 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 N₂ ou N₂O 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 57 NL/h en présence d'eau.

4. Exploitation des Résultats

4.1. Détermination de la quantité de NO_x adsorbés après 1h d'exposition au mélange réactionnel

La quantité de NO_x adsorbés au cours de la phase d'adsorption est une donnée qui permet d'apprécier l'efficacité du stockage des NO_x sur le catalyseur. Cette quantité varie en fonction des mélanges gazeux étudiés ainsi que des conditions expérimentales. Elle sera exprimée dans ce travail en millimole de NO_x par gramme de catalyseur. La Figure II-2 présente pour exemple les émissions de NO, NO₂ et NO_x ainsi que l'évolution de la température du catalyseur lors d'un essai réalisé sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ en mode normal en absence d'eau. On y distingue plusieurs phases :

- Le passage du mélange réactionnel dans le by-pass durant les 150 premières secondes
- L'adsorption des NO_x sur le catalyseur tout au long de la phase d'adsorption d'une durée de 1 heure
- La désorption, à 300°C, des NO_x faiblement adsorbés
- La désorption des NO_x pendant la TPD sous azote

La quantité d'oxydes d'azote adsorbés par le catalyseur durant la période de stockage est calculée par différence entre la quantité introduite et la quantité émise durant la période d'adsorption (Figure II-2). Cette période est définie à partir de t_i (début de l'adsorption) jusqu'à t_f (correspondant à une exposition sous le mélange réactionnel d'une durée de 1 heure, soit $t_f = t_i + 3600$)).

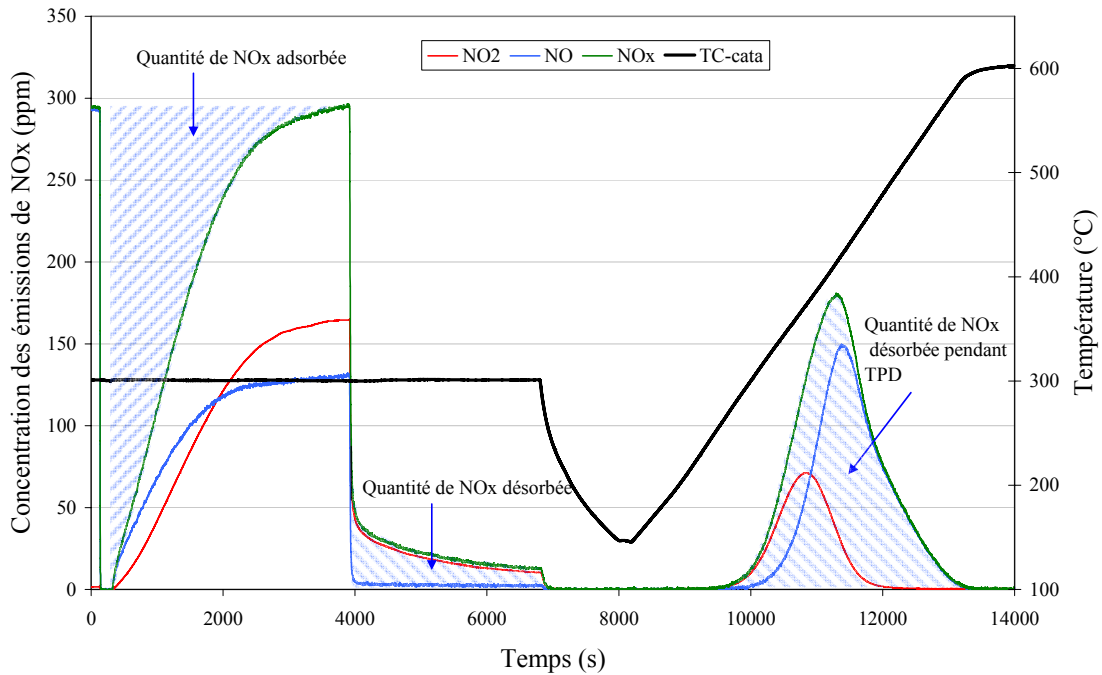


Figure II-2: Exemple d'adsorption des NO_x (300 ppm NO / 10% O₂ ; 300°C) suivie d'une TPD sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃

La quantité des NO_x adsorbés est calculée par intégration du signal mesuré selon la formule (2). L'intégrale $\int_{t_i,tf}$ correspond à l'aire hachurée en gris sur la Figure II-2 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 adsorbés (mol)
 - $X_{\text{NO}_x \text{ intro}}$: fraction molaire de NO_x introduits (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 trois remarques :

- La valeur de t_i doit être connue ;
- La valeur de l'intégrale est affectée par le temps de réponse des analyseurs ;
- La valeur de $X_{\text{NO}_x \text{ intro}}$ doit être connue

❖ Détermination de l'instant où le mélange gazeux est en contact avec le catalyseur (t_0)

La Figure II-3 présente les 600 premières secondes d'un essai d'adsorption en mode normal. 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. Celle-ci caractérise le début des réactions de stockage, c'est-à-dire la mise en contact des gaz avec le catalyseur 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 .

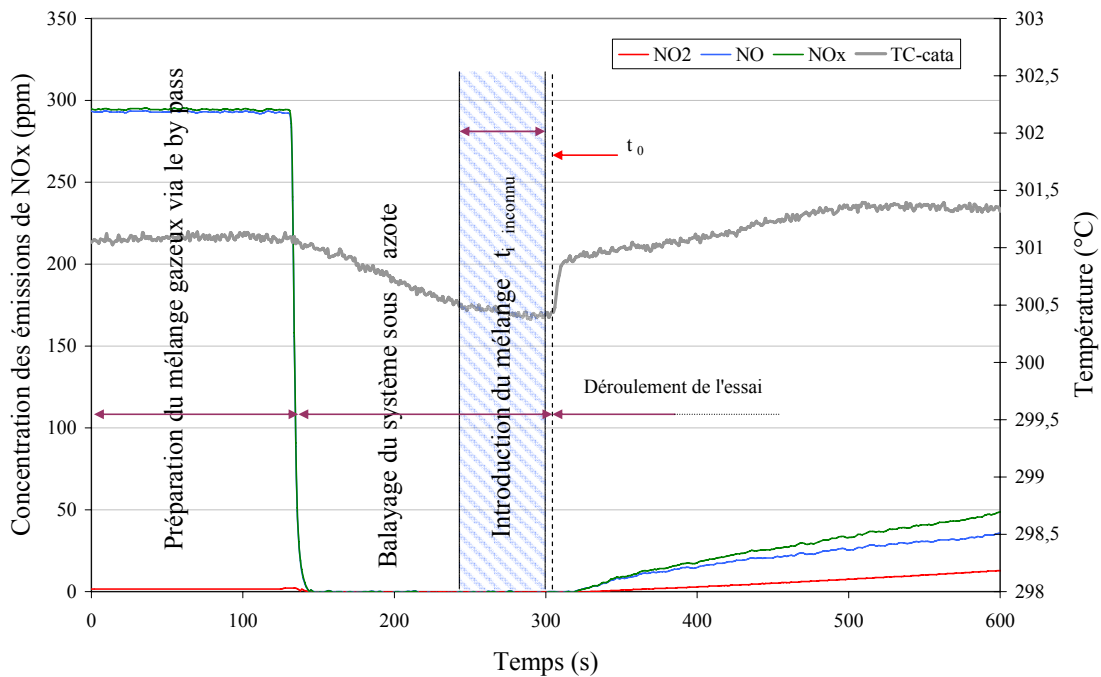


Figure II-3: Exemple d'adsorption des NO_x sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ : évaluation de la valeur de t_0 ; 300ppm NO / 10% O₂ ; 300°C

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.

❖ Détermination du début de l'adsorption (t_i)

En absence de matériau adsorbant dans le réacteur, un décalage dans le temps de 22 secondes (15 s de temps de transfert et 7 s de temps de réponse à 90%) apparaît entre l'instant

t_0 et l'instant où le signal NO_x ne varie plus. L'aire entre t_0 et t_i n'est pas liée à l'adsorption des NO_x et doit donc être déduite des aires calculées pour la quantité de NO_x stockés.

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

❖ Détermination de la quantité de NO_x injectés en présence d'eau

En absence d'eau dans le mélange réactionnel, la valeur de la quantité de NO_x introduit dans le réacteur ($X_{\text{NO}_x \text{ intro}}$) correspond à la quantité de NO_x mesurée par les analyseurs lors du passage du mélange gazeux dans le by pass, en début d'expérience (les 150 premières secondes).

En présence d'eau dans le mélange gazeux, la mise en œuvre des essais varie légèrement. 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 II-2). Ainsi, lors de la préparation du mélange gazeux par le by pass, le débit gazeux est inférieur (49NL/h) à celui qui passe dans la baie analytique lors de la réaction (57NL/h) et donc les concentrations en NO_x sont plus importantes que celles réellement injectées sur le catalyseur.

Pour exploiter correctement les résultats, il faut pouvoir mesurer $X_{\text{NO}_x \text{ By pass}}$ à 57 NL/h (débit du flux gazeux analysé par la baie analytique). Un complément d'azote de 8NL/h est donc ajouté au mélange gazeux passant par le by pass en début d'expérience. Le Tableau II-3 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 5% à 60 NL/h.

Tableau II-3: Débit total de mélange gazeux de NO 300ppm / O_2 10% dans le réacteur en présence d'eau

Gaz introduits	Débit	Introduction dans le réacteur	Introduction dans le by-pass
NO (920 ppm)	19,91 NL/h	Mélange gazeux 49 NL/h	Mélange gazeux pour la détermination de $X_{\text{NO}_x \text{ By pass}}$ 57 NL/h
O_2	6,0 NL/h		
N_2 Complément	23,09 NL/h		
N_2 Vecteur Eau	8 NL/h	Eau + gaz vecteur 11 NL/h	
Vapeur d'eau	3 NL/h		
<i>Débit baie analytique</i>		<i>57 NL/h</i>	<i>57 NL/h</i>

4.2. Quantification des NO_x Désorbés

La quantité de NO_x désorbés au cours de la TPD peut être comparée à la quantité de NO_x adsorbés 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 II-4 présente, pour exemple, les émissions de NO_x enregistrées lorsque le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ est placé sous flux d'azote à l'issue d'une phase d'adsorption sous mélange de NO (300 ppm) et O₂ (10%). Nous pouvons distinguer deux phases :

- ❖ Emissions de NO_x à 300°C dès modification de la composition du flux gazeux du mélange réactionnel à l'azote. Ces émissions correspondent à celles des NO_x faiblement adsorbés à la surface du catalyseur lors de la phase de stockage.
- ❖ Emissions de NO_x au cours de la montée en température (TPD).

L'aire correspondant à la quantité de NO_x désorbée est celle hachurée sous la courbe. La période considérée pour l'intégration débute au passage sous azote du réacteur (t_{N_2}) 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 du matériau catalytique, afin de prendre en compte $\Delta t_{Transfert}$ et $\Delta t_{Réponse}$. Ainsi, le calcul de la quantité de désorption des NO_x se fait numériquement par la méthode des trapèzes selon la formule ci-dessous :

$$\text{❖ } n_{NO_x \text{ désorbés}} = \frac{D}{3600 \times V_M} \times 10^{-6} \times \left(\int_{t_{N_2}}^{t_{fin}} X_{NO_x} dt - \int_{t_{N_2}}^{t_{fin}} X_{NO_x \text{ réacteur vide}} dt \right) \quad (4)$$

Avec t_{N_2} : temps auquel la composition du flux gazeux est modifiée

t_{fin} : temps à partir duquel les émissions de NO_x sont nulles, en fin de rampe de température

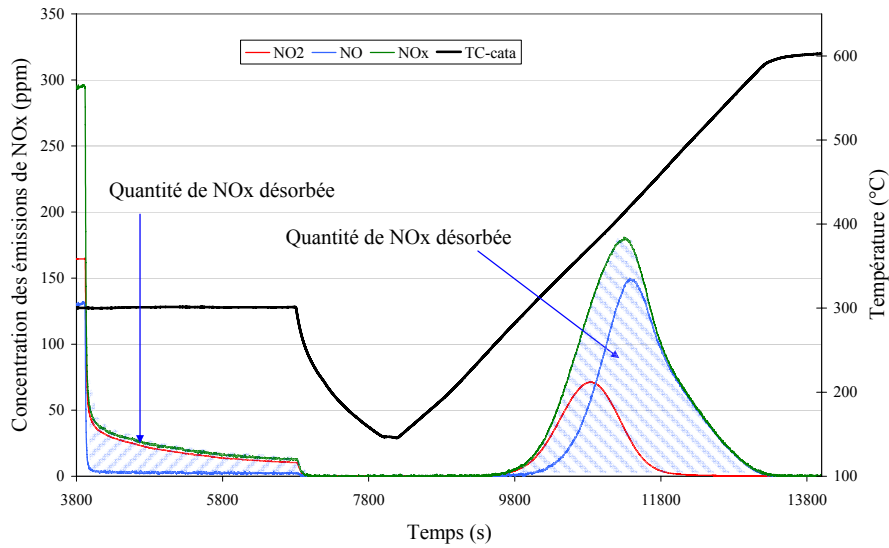


Figure II-4: Exemple de désorption des NO_x sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ à l'issue d'une phase d'adsorption sous 300ppm NO et 10% O₂ à 300°C

4.3. Quantification du Noir de Carbone consommé

La quantité de NC consommé 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 :

$$(NC_{\text{Conso}})_t = \frac{D \times M_C}{3600 \times V_M} \times 10^{-3} \times \int_{t_0}^t (X_{\text{COx}_{\text{émis}}} - X_{\text{COx}_{\text{LigneDeBase}}}) dt \quad (5)$$

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

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

X_{COx 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/mole)

La borne t₀ de l'intégrale est identique à celle utilisée pour le calcul de la quantité de NO_x adsorbés, 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 t₀ et l'instant initial t_i, les émissions de CO et CO₂ sont nulles.

4.4. 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. Elle se détermine selon la formule suivante :

$$V_{ox} = \frac{X_{CO_x \text{émis}} \times 10^{-3} \times M_C \times D}{3600 \times V_M \times m_{NC}} \quad (6)$$

Avec : V_{ox} : vitesse spécifique d'oxydation du carbone ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{NC}^{-1}$)

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

5. Calcul de l'équilibre thermodynamique de l'oxydation du NO

5.1. Pendant la phase d'adsorption du NO

L'espèce de NO_x dans le flux gazeux que nous utilisons est NO, donc il est nécessaire de l'oxyder en NO₂ afin qu'il soit adsorbé sur le catalyseur NSR modèle. La fonction d'oxydation du platine assure cette réaction :



Il est nécessaire de vérifier si, dans nos conditions expérimentales, au cours de la phase d'adsorption, cette oxydation se trouve sous contrôle thermodynamique ou cinétique. Selon la réaction, la constante d'équilibre est

$$K = \frac{[\text{NO}_2]_{eq}}{[\text{NO}]_{eq} \times [\text{O}_2]_{eq}^{0.5}} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (7)$$

Avec :

- $[\text{NO}_2]_{eq}$, $[\text{NO}]_{eq}$, $[\text{O}_2]_{eq}$: concentrations dans la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique,

- A : facteur pré exponentiel (0.0001057 s^{-1})
- Ea : énergie d'activation ($-58,281 \text{ kJ/mol}$),
- R : constante des gaz parfait.

Nous avons utilisé 10% d'oxygène pendant la phase d'adsorption, soit une concentration en oxygène très supérieure à celle de NO ce qui nous permet de la considérer constante ($[O_2]_{eq} = 0,1$). L'équation se simplifie donc comme suit :

$$\frac{[NO_2]}{[NO]}_{eq} = K \times (0,1)^{0,5} \quad (8)$$

$$\frac{[NO_2]}{[NO_x]}_{eq} = \frac{[NO_2]}{[NO_2] + [NO]}_{eq} = \frac{\frac{[NO_2]}{[NO]}_{eq}}{\frac{[NO_2]}{[NO]}_{eq} + 1} = \frac{K \times (0,1)^{0,5}}{K \times (0,1)^{0,5} + 1} \quad (9)$$

Selon l'équation (9) nous pouvons calculer le rapport NO₂ sur NO_x à l'équilibre thermodynamique pendant la phase d'adsorption en fonction de la température choisie pour effectuer cette adsorption. La figure II-5 présente la courbe du rapport NO₂ en NO_x à l'équilibre thermodynamique pendant la phase d'adsorption en fonction de la température et le rapport NO₂ en NO_x obtenu sur le catalyseur stabilisé en fin de la phase d'adsorption à 300°C sur banc expérimental. Le rapport obtenu à 300°C sur banc expérimental est inférieur à la courbe de l'équilibre thermodynamique. Il semble donc que la quantité de NO₂ formé par l'oxydation du NO pendant la phase d'adsorption à 300°C sur banc expérimental soit inférieure à la quantité de NO₂ présent dans la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. Les résultats montrent que l'oxydation de NO pendant la phase d'adsorption s'opère sous régime cinétique.

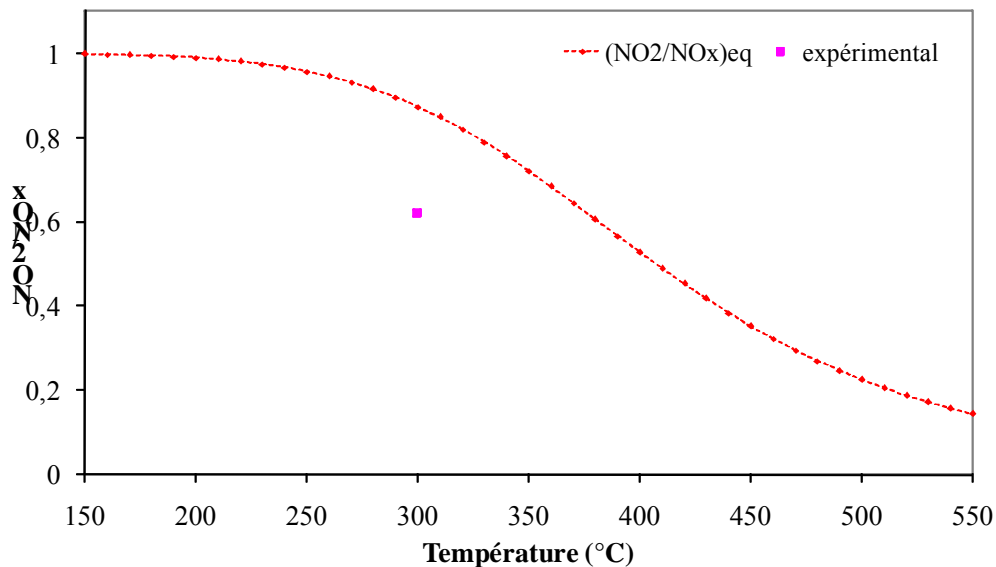


Figure II-5: Courbe du rapport NO₂ en NO_x à l'équilibre thermodynamique pendant la phase d'adsorption en fonction de la température et rapport NO₂/NO_x obtenu sur le catalyseur stabilisé en fin de la phase d'adsorption à 300°C sur banc expérimental

5.2. Pendant la phase de désorption en température programmée (TPD)

Suite à la phase de purge, nous avons réalisé des TPD sous azote. Selon la réaction (E1) et l'équation (7), nous pouvons calculer l'équilibre thermodynamique pendant la phase de TPD. Comme nous n'avons pas injecté l'oxygène pendant la phase de TPD, la formation de l'oxygène est attribuée à la décomposition du NO₂ selon la réaction (E1). Donc la concentration de l'oxygène pendant la phase de TPD est égale à la moitié de la concentration de NO. Donc

$$[O_2]_{eq} = \frac{1}{2} [NO]_{eq} \quad (10)$$

Ensuite, l'équation (7) est simplifiée comme suit :

$$K = \frac{[NO_2]_{eq}}{[NO]_{eq} \times [O_2]_{eq}^{0.5}} = \frac{[NO_2]_{eq}}{[NO]_{eq} \times (0,5 \times [NO]_{eq})^{0.5}} = \sqrt{2} \frac{[NO_2]_{eq}}{[NO]_{eq}^{1.5}} \quad (11)$$

Donc,

$$\frac{[NO_2]_{eq}}{[NO]_{eq}^{1.5}} = \frac{K}{\sqrt{2}} \quad (12)$$

La figure II-6 présente l'évolution du rapport $[NO_2]_{eq}/[NO]_{eq}$, obtenu par le calcul pour l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température et les valeurs obtenues sur banc expérimental pendant la phase de TPD. Sur cette figure, les résultats montrent que la présence de NO₂ n'est pas limitée par l'équilibre thermodynamique jusqu'à 450°C.

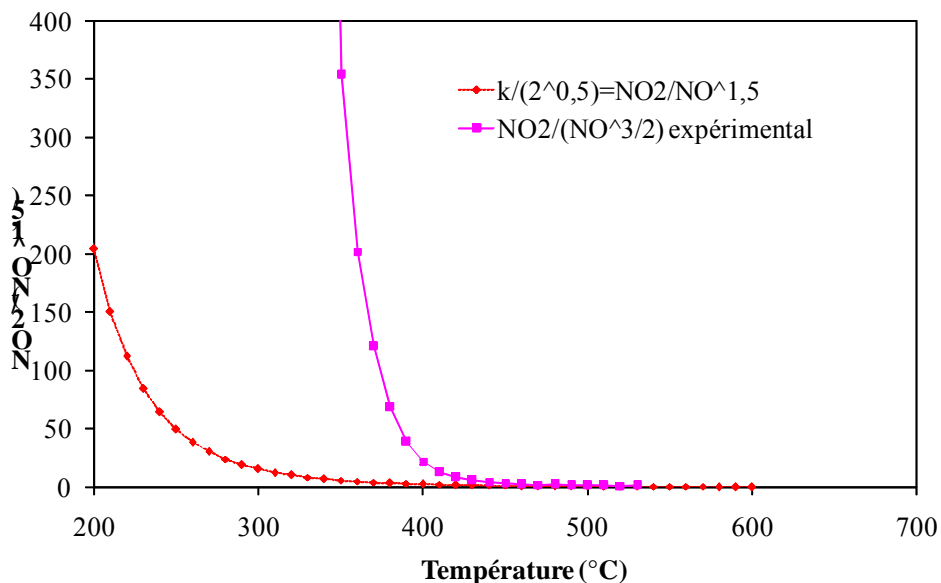


Figure II-6: Courbe du rapport à l'équilibre thermodynamique pendant la phase de TPD en fonction de la température et les valeurs obtenues sur banc expérimental

Référence bibliographique:

[1] J. Klein, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011

Chapitre III

*Influence de la présence d'eau sur la nature des espèces
adsorbées lors de l'injection de NO à 300°C en mélange
pauvre sur un catalyseur modèle*

Influence de la présence d'eau sur la nature des espèces adsorbées lors de l'injection de NO à 300°C en mélange pauvre sur un catalyseur modèle

1. Effet de l'eau lors de la phase d'adsorption de NO et de stabilisation du catalyseur modèle	- 73 -
1.1. Phase d'adsorption des NO _x	- 73 -
1.1.1. En absence de vapeur d'eau	- 73 -
1.1.2. En présence de vapeur d'eau	- 76 -
1.2. Phase de purge sous azote après l'adsorption	- 79 -
1.3. Phase de désorption en température programmée (TPD)	- 82 -
1.4. Discussion	- 86 -
1.5. Conclusion	- 90 -
2. Influence de la présence de l'eau à différents instants du cycle d'adsorption sur la nature et la quantité des espèces adsorbées.....	- 92 -
2.1. Comportement du catalyseur modèle en présence d'eau à différents instants de la phase d'adsorption de NO	- 92 -
2.2. Phase de désorption en température programmée (TPD)	- 94 -
2.3. Conclusion	- 97 -
3. Caractérisations de surface.....	- 98 -
3.1. Analyse de surface par Diffraction de Rayons X.....	- 98 -
3.2. MET	- 101 -
3.3. DRIFTS.....	- 103 -
3.3.1. Tests d'adsorption <i>in situ</i> réalisés sur le catalyseur modèle frais.....	- 104 -
3.3.2. Tests d'adsorption <i>in situ</i> réalisés sur le catalyseur modèle stabilisé.....	- 108 -
3.4. Discussion	- 114 -
4. Conclusion.....	- 115 -

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats portant sur la nature, la stabilité et la quantité des espèces adsorbées lors de l'injection de NO sur un catalyseur modèle 1% Pt/10% Ba/Al₂O₃ en présence d'un mélange pauvre (300ppm NO, 10% O₂) avec ou sans injection de vapeur d'eau. Pour mieux connaître la nature et la quantité des espèces adsorbées, nous avons utilisé la désorption en température programmée (TPD) après chaque cycle d'adsorption de NO. Cette étude a pour but d'améliorer la compréhension de l'influence de la présence d'eau sur le comportement d'un catalyseur NSR modèle. Avant chaque cycle d'adsorption/désorption, les échantillons ont subi un prétraitement sous une atmosphère réductrice (2% d'H₂ dans N₂ à 300°C pendant 30 minutes) de sorte à obtenir un état de surface du précurseur métallique du catalyseur identique pour chaque essai.

Dans cette partie du manuscrit nous présenterons tout d'abord les résultats portant sur l'effet de la présence d'eau lors de la phase de stabilisation du catalyseur modèle, et sur les conséquences en matière de quantités adsorbées et d'espèces présentes sur le catalyseur. Ensuite, nous discuterons les résultats obtenus lors de la phase d'adsorption des NO_x en utilisant l'eau lors de différentes phases (avant l'adsorption, pendant et après l'adsorption). Cette partie permettra notamment de mettre en avant le rôle de l'eau sur la stabilité des espèces de surface faiblement adsorbées. Une partie concernant les caractérisations de surface permettra de comprendre les évolutions observées lors des différentes phases étudiées, elle sera suivie d'une discussion dans laquelle nous émettrons un certain nombre d'hypothèses notamment concernant l'influence de l'eau sur les mécanismes à l'origine du stockage des NO_x sur le catalyseur modèle étudié.

1.Effet de l'eau lors de la phase d'adsorption de NO et de stabilisation du catalyseur modèle

Dans un premier temps, nous avons étudié l'adsorption de NO sur le catalyseur modèle à 300°C avec un flux gazeux contenant 300 ppm de NO et 10% d'O₂ dans l'azote en absence d'eau, à une VVH de 60 000h⁻¹. Le cycle d'adsorption désorption a été répété quatre fois pour chaque échantillon de sorte à ce que la quantité de NO_x adsorbés soit constante. Le premier cycle d'adsorption est appelé «frais», et le quatrième cycle d'adsorption est appelé «stabilisé». Ensuite, la même opération a été réalisée sur le catalyseur modèle, toujours à 300°C, en présence d'un mélange gazeux contenant 300 ppm de NO, 10% O₂ et 5% H₂O dans l'azote.

1.1.Phase d'adsorption des NO_x

1.1.1.En absence de vapeur d'eau

La Figure III-1 présente les émissions de NO, NO₂ et CO₂ au cours de la phase d'adsorption sur le catalyseur «frais» et sur le catalyseur «stabilisé». Nous décrivons dans cette partie l'évolution de l'activité catalytique pour les états «frais» ou «stabilisés» et nous analyserons par la suite la nature et la quantité d'espèces stockées sur le catalyseur modèle.

Lors du premier cycle d'adsorption (Figure III-1(a), catalyseur «frais»), nous observons l'émission d'une certaine quantité de CO₂ (0,087 mmol/g_{cata}). Cette émission de CO₂ est attribuée à la décomposition de carbonates de baryum encore présents sur le catalyseur après la phase de réduction. Ce phénomène a déjà été observé par de nombreux auteurs [1–4] lors de travaux effectués en présence de CO₂ ou de CO lors des phases d'adsorption ou de réduction respectivement. Dans notre cas, l'origine des carbonates est encore différente sachant que les échantillons de catalyseur modèle ont subi une calcination à 600°C, puis une réduction sous hydrogène à 300°C. Cependant, suite à la phase de calcination, le retour à la température ambiante se fait en présence d'air. La présence de CO₂ dans l'air conduit certainement à la formation de carbonates lors de la phase de descente en température.

Si l'on s'intéresse maintenant au suivi des émissions de NO_x, on remarque que les émissions de NO se stabilisent plus rapidement que celles de NO₂, et que le rapport NO/NO₂ est supérieur à 1 en fin d'expérimentation, lorsque 100% de ce qui est injecté ressort du

réacteur (c.à.d. lorsque la saturation est atteinte). Au bout du quatrième cycle d'adsorption (Figure III-1(b), catalyseur «stabilisé»), aucune trace de CO₂ n'est détectée lors de la phase d'adsorption, ce qui implique l'absence de carbonate de baryum sur le catalyseur modèle. Ce résultat n'est pas surprenant sachant que le catalyseur n'a pas été remis à l'air entre les différents cycles d'adsorption/désorption. Concernant le rapport NO/NO₂, celui-ci s'inverse après quatre cycles, les émissions de NO se stabilisant toujours avant celles de NO₂.

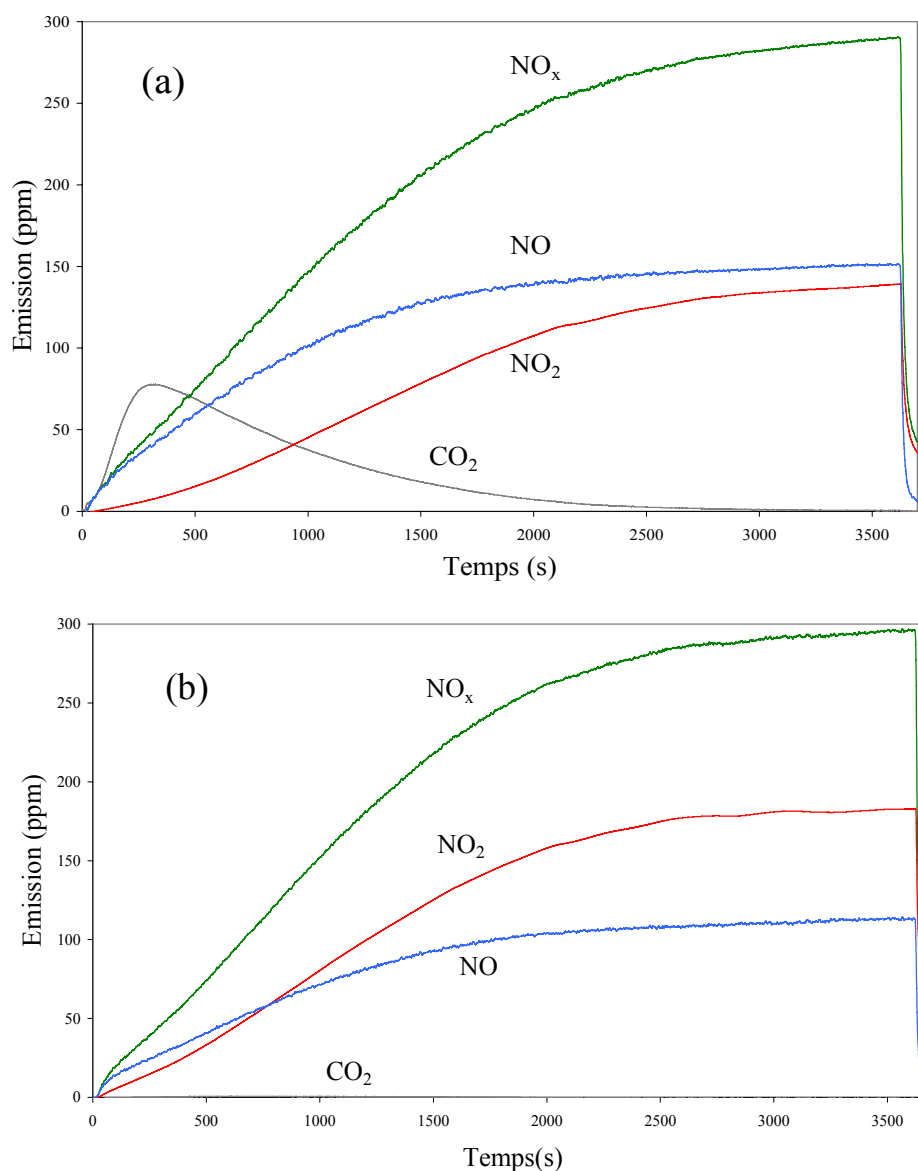


Figure III-1: Emissions de NO, NO₂ et CO₂ au cours de la phase d'adsorption de NO sur le catalyseur «frais» (a) et le catalyseur «stabilisé» (b) (300 ppm NO + 10% O₂) à 300°C

Les quantités de NO_x adsorbés ainsi que le rapport de NO₂/NO_x observé à la fin de la phase d'adsorption sont présentés dans le Tableau III-1 (les quantités adsorbées sont

calculées à partir des courbes d'émissions obtenues lors de la phase d'adsorption). Lors des différents cycles, la quantité de NO_x adsorbés diminue légèrement pour se stabiliser à 0,38 mmol/g_{cata}. Concernant le rapport NO₂/NO_x, il évolue lors de cette phase de stabilisation (de 0,48 pour le catalyseur « frais » à 0,62 pour le catalyseur « stabilisé »), ce qui indique que l'activité du platine évolue sensiblement pendant cette période. Cela est certainement dû à une évolution de la dispersion métallique lors des différents cycles [5–9].

Nous avons calculé le taux de saturation théorique du catalyseur modèle en faisant l'hypothèse que 100% des espèces adsorbées l'étaient sur le baryum. En effet, nous faisons ici l'hypothèse que très peu de NO s'adsorbe sur l'alumine, comme cela a déjà été montré dans la littérature [10]. Le taux de saturation du catalyseur est calculé à partir de la quantité de baryum présente sur le catalyseur (10% en masse) et en considérant que chaque site baryum peut adsorber deux espèces azotées sous la forme NO_x. La quantité maximale théoriquement adsorbable sur les sites baryum se trouvant sur le catalyseur modèle est donc :

$$n_{NO_{x\text{ saturé}}} = \frac{x\%wtBa}{M_{Ba}} \times 2 = \frac{10\%}{137,327\text{ g/mol}} \times 2 \times 1000\text{ mmol/mol} = 1,456\text{ mmol/g}$$

Les taux de saturation en NO_x des différents échantillons de catalyseur modèle testés lors de cette étude sont présentés dans le Tableau III-1. Dans notre cas, le taux de la saturation « théorique » est estimé à 26% sur l'échantillon stabilisé. Ce résultat est tout à fait comparable à celui obtenu par Castoldi et al. [11] sur des catalyseurs identiques. On observe une légère diminution lors de la phase de stabilisation, liée certainement à un phénomène de frittage du baryum lors des différents cycles.

Tableau III-1: Evolution de la capacité stockage des NO_x (CSN) du catalyseur modèle en absence d'eau et du rapport NO₂/NO_x à la fin de la phase d'adsorption lors de la phase de stabilisation du catalyseur modèle

Nombre de cycles adsorption/TPD	premier cycle («frais»)	deuxième	troisième	Quatrième cycle («stabilisé»)
CSN (mmol/g _{cata})	0,41	0,37	0,38	0,38
Estimation du taux de saturation par rapport au baryum présent dans le catalyseur (%)	28	25	26	26
Rapport NO ₂ /NO _x	0,48	0,56	0,60	0,62

1.1.2. En présence de vapeur d'eau

La Figure III-2 présente le suivi des émissions de NO, NO₂ et CO₂ au cours de la phase d'adsorption lors des tests effectués sur le catalyseur «frais» et le catalyseur «stabilisé», en présence d'un mélange réactionnel composé de 300 ppm de NO, 10% d'O₂ et 5% d'H₂O. Comme lors des expérimentations conduites en absence d'eau, des émissions de CO₂ sont observées lors du premier cycle d'adsorption sur le catalyseur «frais». La quantité de CO₂ désorbé est un peu moins importante lorsque l'expérimentation est réalisée en présence d'eau (0,074 mmol/g_{cata}) par rapport à celle réalisée en absence d'eau (0,087 mmol/g_{cata}). Cette différence peut être attribuée à un ralentissement de la vitesse de décomposition des carbonates en présence d'eau. Cependant, les profils des courbes d'émission de CO₂ sont quasiment identiques en absence ou en présence d'eau.

On observe également que, lors du premier cycle d'adsorption, la concentration maximale de NO₂ (à la saturation du catalyseur) est plus faible en présence d'eau qu'en absence d'eau. Il en est de même pour le catalyseur «stabilisé», pour lequel la saturation du catalyseur intervient au bout d'environ 2500 secondes. Le premier constat qui peut être fait est, qu'en présence d'eau, la concentration en NO₂ à la saturation (qui correspond à l'activité maximale d'oxydation du catalyseur) est toujours plus faible que celle de NO.

Contrairement au cas de l'adsorption réalisée en absence d'eau sur le catalyseur «stabilisé», de légères émissions de CO₂ sont encore observées lors du dernier cycle d'adsorption. La présence d'eau dans le flux gazeux aurait par conséquent un effet « barrière » ou « retardant » sur la décomposition des carbonates présents sur le catalyseur.

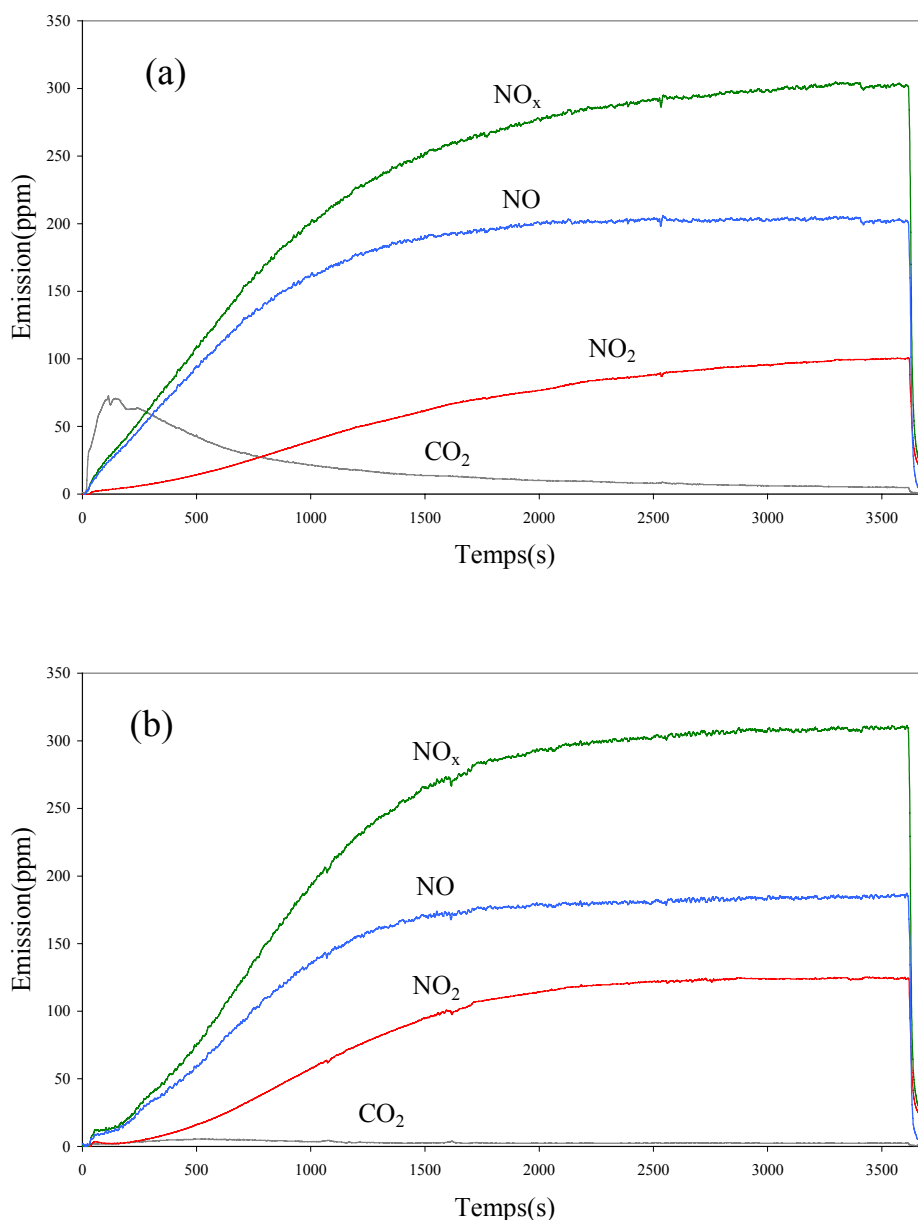


Figure III-2: Emissions de NO, NO₂, NO_x et CO₂ au cours de la phase d'adsorption des NO_x sur le catalyseur «frais» (a) et sur le catalyseur «stabilisé» (b) (300 ppm NO + 10% O₂ + 5% H₂O)

La quantité de NO_x adsorbés et le rapport de NO₂/NO_x à la fin de la phase d'adsorption en présence d'eau sont présentés dans le Tableau III-2. Nous observons que la quantité de NO_x adsorbés diminue de 13% (passage de 0,38 mmol/g_{cata} à 0,33 mmol/g_{cata}), après 4 cycles d'adsorption/désorption par rapport aux essais réalisés en absence d'eau. Le rapport de NO₂/NO_x observé lors du premier cycle d'adsorption (catalyseur frais) diminue de 0,48 (sans eau) à 0,34 (en présence d'eau) à la fin de la phase d'adsorption, et de 0,62 (sans eau) à 0,40 (en présence d'eau) pour le catalyseur «stabilisé». Ce résultat indique une

perte de l'activité d'oxydation de 35% en présence d'eau lorsque le catalyseur est stable (30% lors du premier cycle), ce qui est assez proche des observations faites par Olsson et al. [12] sur un catalyseur Pt/Al₂O₃ en présence de 5% d'eau (perte d'activité d'oxydation de 33%). Ce phénomène est présenté dans la littérature comme étant lié à une diminution de l'adsorption dissociative de O₂ sur les sites Pt en présence d'eau [4]. L'augmentation du rapport NO₂/NO_x pendant la phase de stabilisation (en présence et en absence d'eau) est souvent associée à une augmentation de la taille des particules métalliques (Pt) après plusieurs cycles d'adsorption/désorption (phénomène de frittage) [9,14,15].

Tableau III-2: Capacité de stockage des NO_x (NSC) du catalyseur modèle en présence d'eau, et rapport NO₂/NO_x observé à la fin de la phase d'adsorption lors de chaque cycle

Nombre de cycles adsorption/TPD	Premier cycle («frais»)	deuxième	troisième	Quatrième cycle («stabilisé»)
CSN (mmol/g _{cata})	0,33	0,33	0,34	0,33
Estimation du taux de saturation par rapport au baryum présent dans le catalyseur (%)	23%	23%	23%	23%
Rapport NO ₂ /NO _x	0,34	0,37	0,39	0,40

Une autre remarque peut être faite suite à ces expérimentations. Lorsque l'eau est présente, la capacité d'adsorption du catalyseur est stable dès le premier cycle d'adsorption/désorption, alors que deux cycles sont nécessaires lorsqu'il n'y a pas d'eau. L'évolution des « cinétiques » d'adsorption des NO_x observées lors des différentes expérimentations (catalyseur frais, stabilisé avec ou sans eau) est présentée sur la Figure III-3.

On s'aperçoit que lorsque l'eau est présente dans le flux gazeux lors de la phase d'adsorption, la cinétique d'adsorption des NO_x est différente sur le catalyseur frais et le catalyseur stabilisé au bout de 500 secondes, alors que les quantités adsorbées en fin d'expérimentation sont les mêmes. A l'opposé, en absence d'eau dans l'effluent gazeux, les cinétiques d'adsorption sont identiques au début (pendant environ 1500 secondes) puis un ralentissement est observé pour le catalyseur stabilisé, ce qui peut être lié à une diminution du nombre de sites d'adsorption. Une interprétation de ces résultats peut être que la présence d'eau ralentit la vitesse de stockage des NO_x sur le catalyseur frais, en raison d'une

diminution de l'activité d'oxydation du catalyseur, car les particules métalliques sont plus petites et donc plus affectées par la présence d'eau que lorsque le catalyseur est stabilisé.

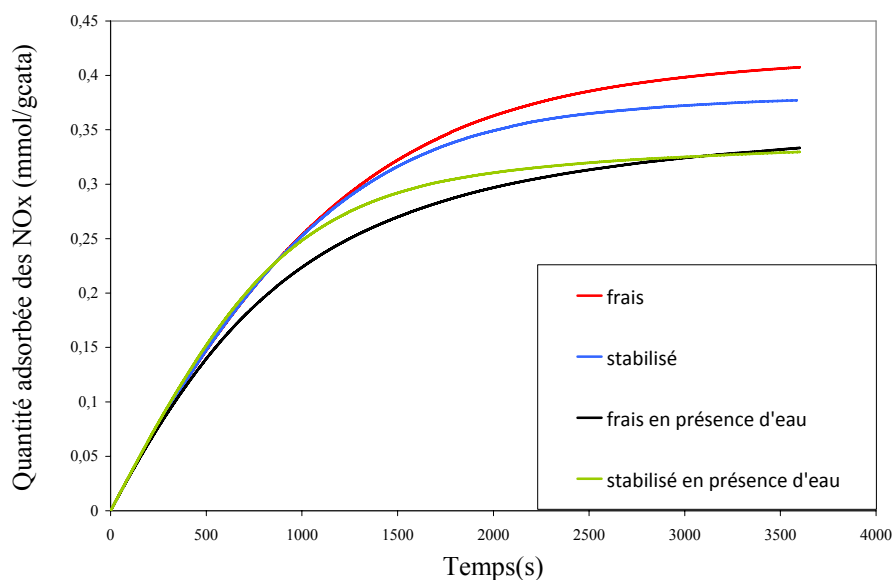


Figure III-3: Evolution temporelle de la quantité de NO_x stockés au cours de la phase d'adsorption sur le catalyseur «frais» et le catalyseur «stabilisé» en absence ou en présence d'eau

1.2.Phase de purge sous azote après l'adsorption

Suite aux phases d'adsorption, l'injection d'oxygène est stoppée, puis l'acquisition des données est poursuivie afin de quantifier la désorption des NO_x faiblement adsorbés sous flux d'azote à 300°C. L'évolution des émissions de NO_x en sortie du réacteur pendant la phase purge obtenue avec le catalyseur «frais» en absence (a) et en présence d'eau (b) sont présentées sur la Figure III-4. La première observation est que l'espèce majoritairement désorbée correspond à NO₂, que l'adsorption ait eu lieu en présence d'eau ou pas. La seconde concerne le fait que la présence d'eau pendant la phase d'adsorption conduit à une diminution de la quantité de NO_x désorbés pendant la phase de purge, correspondant à 63% (Tableau III-3).

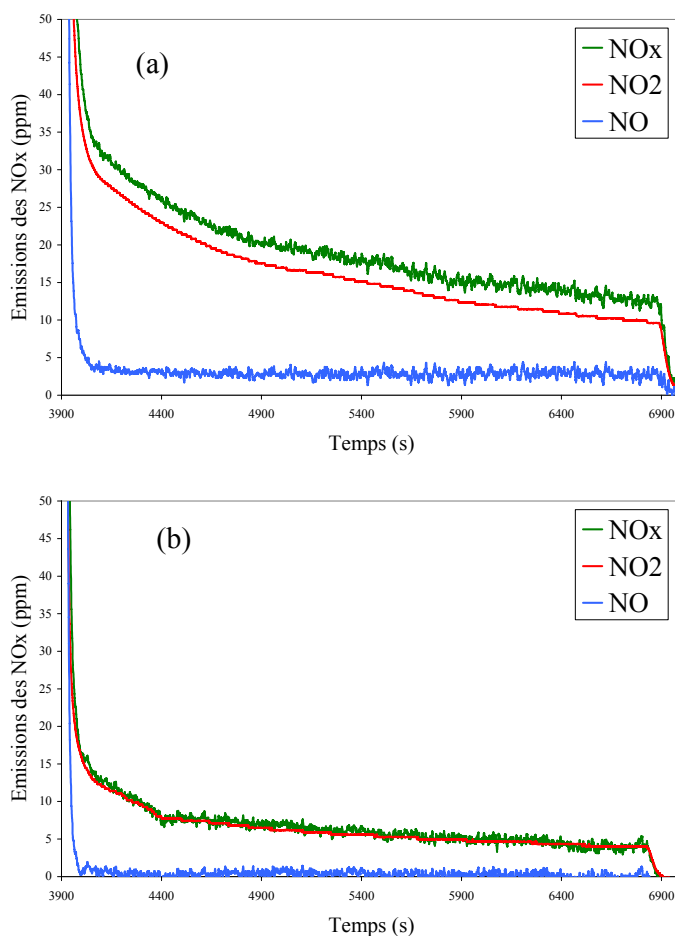


Figure III-4: Emissions de NO, NO₂ et NO_x après l'adsorption sur le catalyseur «frais» en absence (a) ou en présence (b) d'eau

La Figure III-5 présente les émissions de NO_x obtenues durant la phase purge sous N₂ après l'adsorption sur le catalyseur «stabilisé» en absence (a) et en présence d'eau (b). Comme pour le catalyseur frais, une diminution de la quantité de NO_x émis au cours de cette phase de désorption, lors de présence d'eau au cours de la phase d'adsorption, est observée (-56%). Cependant, les quantités de NO_x désorbés sur le catalyseur «stabilisé» sont plus importantes par rapport à celles observées sur le catalyseur «frais» (Tableau III-3). Ce résultat est surprenant sachant que pour le catalyseur stabilisé avec ou sans eau la capacité totale d'adsorption diminue (en absence d'eau) ou n'évolue pas dans le meilleur des cas (en présence d'eau).

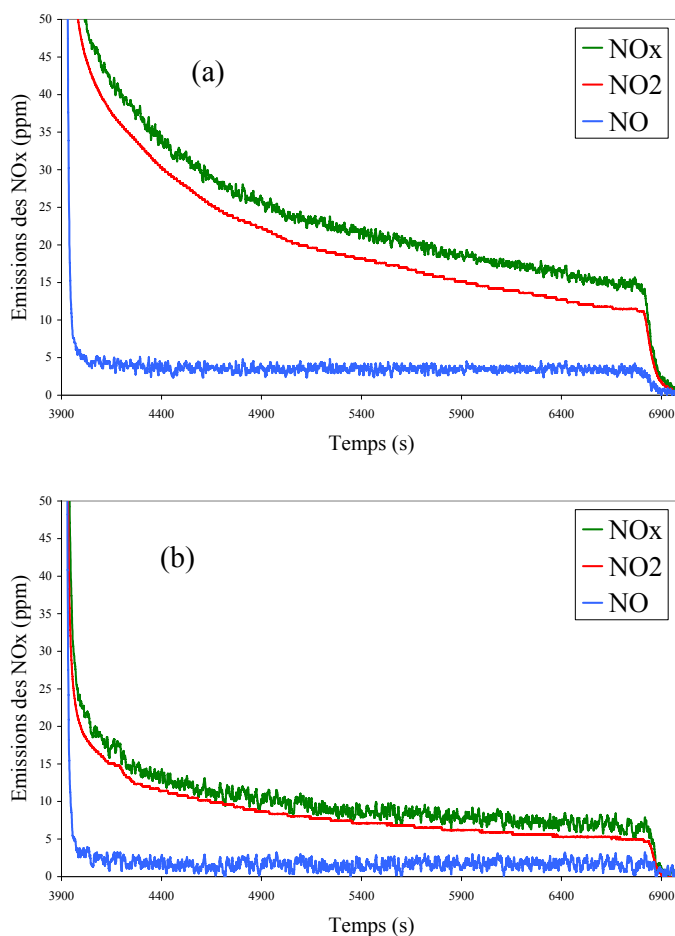


Figure III-5: Emissions de NO, NO₂ et NO_x après l'adsorption de NO_x sur le catalyseur «stabilisé» en absence (a) ou en présence (b) d'eau

De nombreux auteurs ont montré que sur des catalyseurs similaires l'inhibition de l'adsorption des NO_x par l'eau est essentiellement due à une diminution de l'accessibilité des sites Al³⁺ suite à une augmentation du nombre de groupements hydroxyles présents à la surface de l'alumine et donc, d'une modification des propriétés acido-basiques de celle-ci [3,4,10,16,17]. Sholtz et al. ont même constaté [4] qu'en présence de 10% d'eau à 300°C, l'adsorption des NO_x sur l'alumine (1%Pt/30%Ba/Al₂O₃) n'est plus observée. Il est donc probable que la diminution de NO_x désorbés en présence d'eau soit associée à l'inhibition partielle de l'adsorption des NO_x à la surface de l'alumine. L'augmentation de la quantité de NO_x désorbés après stabilisation des échantillons de catalyseurs peut être liée au frittage des particules de baryum conduisant à une plus grande surface d'alumine disponible à l'adsorption et par conséquent à l'augmentation de la quantité d'espèces peu stables à la surface du catalyseur stabilisé.

Tableau III-3: Quantités de NO_x désorbés durant la phase purge en fonction de l'état de préparation du catalyseur et de l'absence ou de la présence d'eau pendant la phase d'adsorption

		Désorption sous forme de NO ₂		Désorption sous forme de NO		NO _x totaux
		Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	Répartition	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	Répartition	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})
Catalyseur «frais»	En absence d'eau	0,058	83%	0,012	17%	0,070
	En présence d'eau	0,023	89%	0,003	11%	0,026
Catalyseur «stabilisé»	En absence d'eau	0,071	85%	0,013	15%	0,084
	En présence d'eau	0,030	80%	0,007	20%	0,037

1.3.Phase de désorption en température programmée (TPD)

Suite à ces phases de purge, la température du catalyseur a été abaissée à 150°C, puis une désorption en température programmée a été réalisée jusqu'à 600°C avec une rampe de température de 5°C/min. La Figure III-6 présente les émissions de NO_x obtenues durant les désorptions réalisées après les phases d'adsorption des NO_x (en absence ou en présence d'eau) en fonction de la température pour les catalyseurs frais ou stabilisés. Le Tableau III-4 reprend les températures de désorption maximales observées pour les émissions de NO et de NO₂.

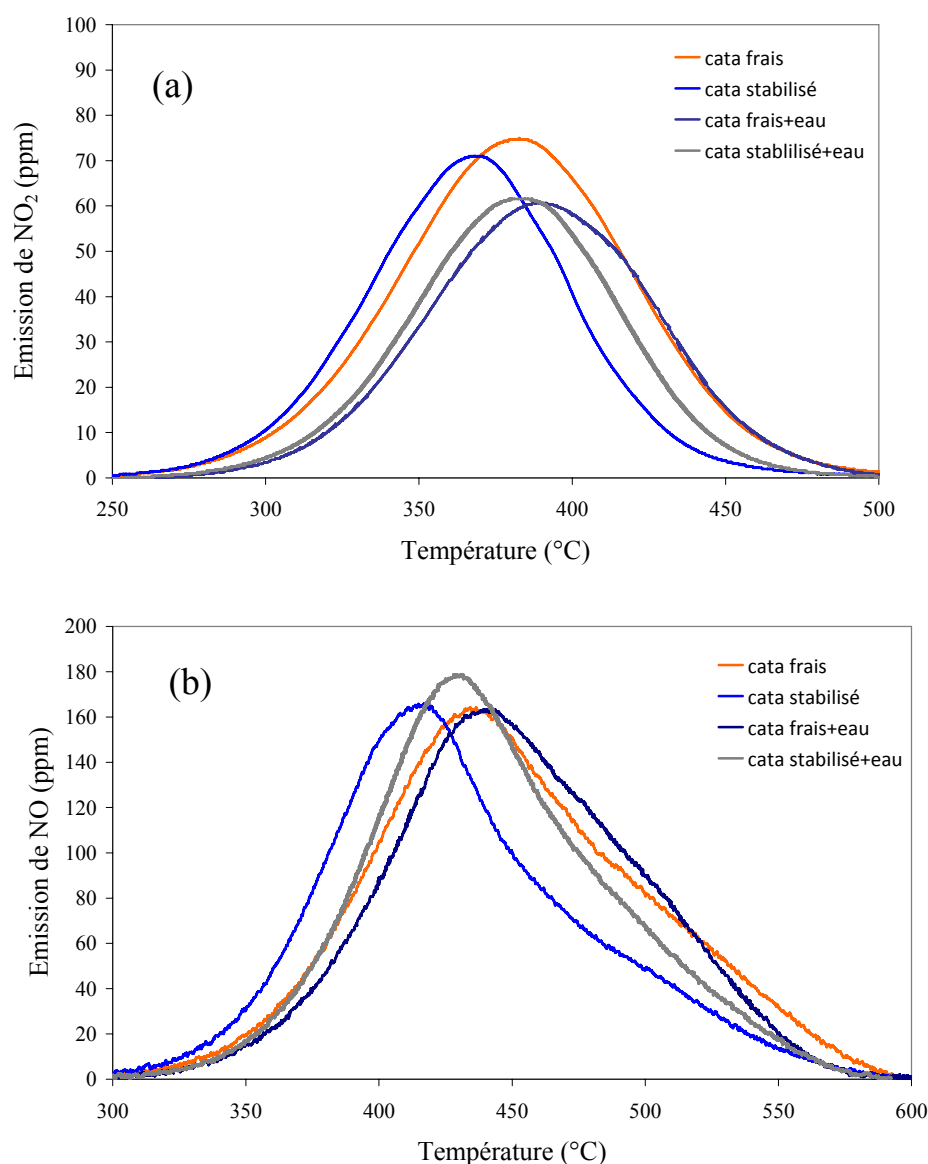


Figure III-6: Emissions des NO₂ (a) et NO (b) au cours de la phase de désorption des NO_x en fonction de la température mesurée dans le lit de matériau sur le catalyseur «frais» et «stabilisé»

Quelles que soient les conditions d'adsorption ou l'état de surface du catalyseur, la désorption de NO₂ intervient toujours avant celle de NO. La désorption de NO₂ est associée majoritairement à la décomposition des nitrates de surface, alors que la désorption de NO correspond majoritairement à la décomposition des nitrates de cœur. La présence d'eau dans le mélange gazeux lors de la phase d'adsorption conduit dans chaque cas à une augmentation de la température maximale de désorption des espèces azotées. Par contre, la stabilisation du catalyseur conduit à une diminution des températures de désorption des oxydes d'azote, qu'il y ait eu adsorption de NO en absence ou en présence d'eau.

Tableau III-4: Températures de désorption maximales de NO, NO₂ observées lors des TPD sous N₂ sur les catalyseurs «frais» et «stabilisés» après adsorption de NO en absence ou en présence d'eau

		Température de désorption maximale des NO _x sous forme de	
		NO ₂	NO
Catalyseur «frais»	En absence d'eau	384°C	436°C
	En présence d'eau	390°C	440°C
Catalyseur «stabilisé»	En absence d'eau	369°C	417°C
	En présence d'eau	384°C	430°C

Les Figures III-7 (a) et (b) permettent la comparaison des quantités de NO_x désorbés en fonction de la température de désorption pour les catalyseurs «frais» et «stabilisé» saturés en NO_x en absence ou en présence d'eau. On observe que la décomposition des espèces de surface (désorption de NO₂) intervient plus tôt lorsque le catalyseur est saturé en absence d'eau. En ce qui concerne la décomposition des espèces de cœur (désorption de NO), les différents profils obtenus sont quasiment identiques ce qui signifie que, hormis la quantité totale d'espèces de cœur décomposées, leur nature semble ne pas être affectée par la présence d'eau. Ces observations vont dans le même sens que celles réalisées précédemment, à savoir que la présence d'eau lors de la phase d'adsorption conduit à une diminution de la quantité d'espèces de surface adsorbées, qui sont les moins stables.

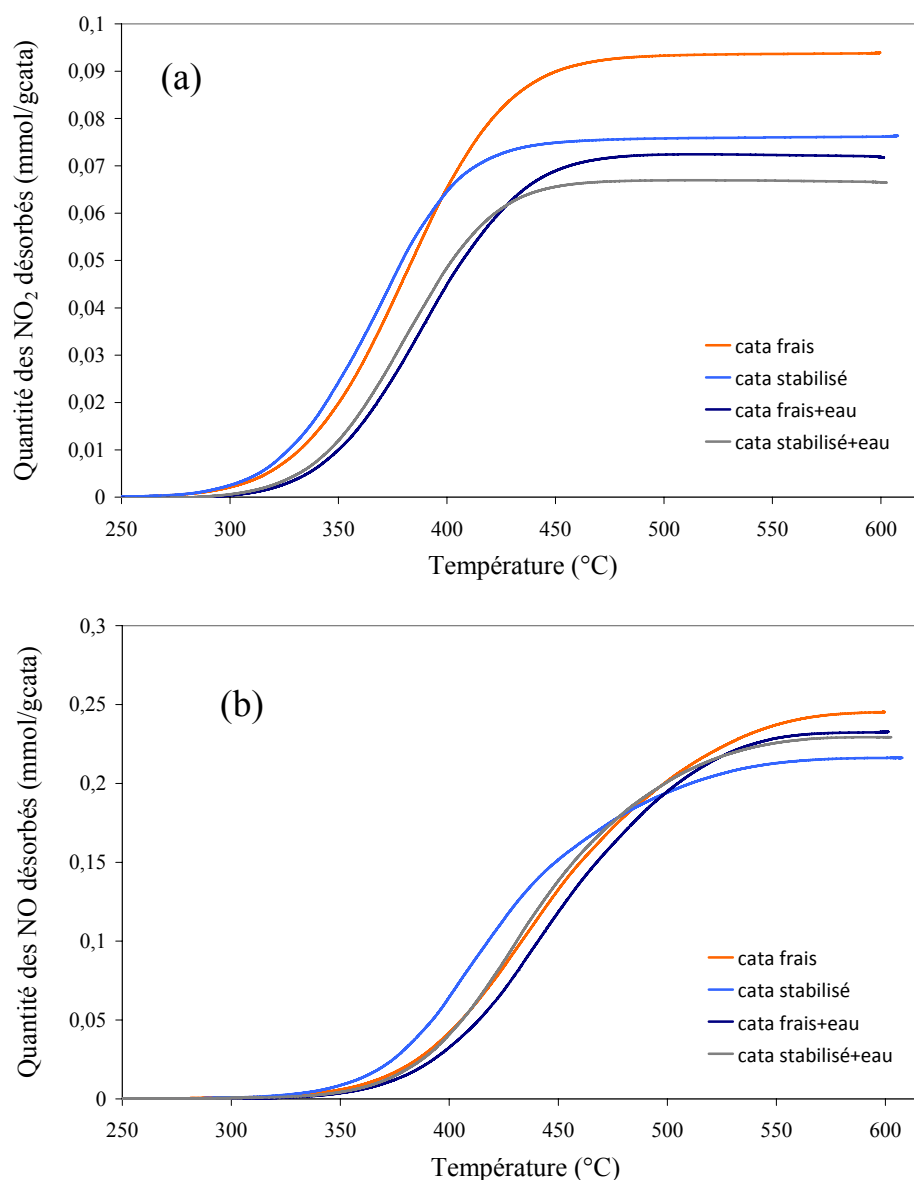


Figure III-7: Evolution des quantités de NO₂ (a) et de NO (b) désorbés au cours des TPD effectuées sur le catalyseur frais et le catalyseur stabilisé après saturation en NO_x à 300°C avec eau et sans eau

Le Tableau III-5 présente les quantités des NO_x désorbés lors des différentes TPD. On s'aperçoit que, indépendamment de l'état de surface du catalyseur et de la présence ou de l'absence d'eau lors de la phase d'adsorption, ce sont les nitrates de cœur qui sont formés majoritairement sur le catalyseur. On peut également observer que la quantité de NO₂ désorbé diminue en présence d'eau que ce soit sur le catalyseur frais (-23%) ou sur le catalyseur stabilisé (-12%). Cependant, le constat est différent pour la désorption de NO. En effet, si la quantité de NO désorbé diminue pour le catalyseur frais (-5%), elle augmente

dans le cas du catalyseur stabilisé (+6%). Un autre point à signaler correspond au fait que la stabilisation du catalyseur conduit (après une adsorption réalisée en absence ou en présence d'eau) à une diminution de la quantité de NO₂ ou de NO désorbés sauf pour la part de NO désorbé en présence d'eau où elle reste constante. Au final, nous pouvons également noter que le pourcentage final d'espèces de cœur qui sont décomposées lors de la TPD augmente lorsque l'eau est présente lors de la phase d'adsorption. Cette observation a également été faite par Szanyi et al. [18] ainsi que par Verrier et al. [13] sur un adsorbant de type BaO/Al₂O₃. Ce dernier point vient une fois de plus soutenir l'hypothèse d'une déstabilisation plus importante des espèces de surface lorsque l'eau est présente lors de la phase d'adsorption.

Tableau III-5: Quantité de NO_x désorbés durant les différentes TPD réalisées sur les catalyseurs frais et stabilisés après saturation en NO_x en absence ou en présence d'eau

		Désorption sous forme de NO ₂		Désorption sous forme de NO		NO _x totaux
		Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	Répartition	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	Répartition	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})
Catalyseur «frais»	En absence d'eau	0,094	28%	0,245	72%	0,339
	En présence d'eau	0,072	24%	0,232	76%	0,304
Catalyseur «stabilisé»	En absence d'eau	0,076	26%	0,216	74%	0,292
	En présence d'eau	0,067	22%	0,229	78%	0,296

1.4.Discussion

Comme nous venons de le voir, la présence de l'alumine ne peut pas être négligée lors de la phase d'adsorption des NO_x, car une quantité non négligeable de NO_x peut être stockée sur ce support. Cependant, comme cela a été démontré par Nova et al. [19] lors d'essais réalisés à 350°C sur Al₂O₃ et sur Pt/Al₂O₃ en présence de NO ou de NO₂ (1000 ppm), l'adsorption de NO_x sur Al₂O₃ est observée à la surface du support. Cette adsorption se traduit par la formation de nitrates bidentés identifiés en spectroscopie infrarouge par la présence de bandes d'absorption spécifiques à 1585, 1292, 1255, 1030 et 1000 cm⁻¹. L'étude

de la stabilité de ces nitrates réalisée par TPD, indique qu'ils se décomposent essentiellement sous la forme de NO_2 , (comparable aux résultats présentés précédemment et à ceux obtenus par Verrier et al. [13]). D'après les résultats obtenus par Nova et al. [19], l'adsorption de NO_2 sur Al_2O_3 conduit à la formation d'espèces faiblement liées à l'alumine, tout comme Szanyi et al.[20] l'ont indiqué suite à l'adsorption de NO_2 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à température ambiante.

De sorte à vérifier ces résultats, nous avons synthétisé un catalyseur modèle Pt 1%wt/ Al_2O_3 sur lequel nous avons reproduit les mêmes tests d'adsorption à 300°C en présence de 300 ppm de NO et de 10% d' O_2 . La Figure III-8 représente les profils des TPD obtenus (NO_2 et NO) suite à la saturation en NO_x du catalyseur en absence ou en présence d'eau.

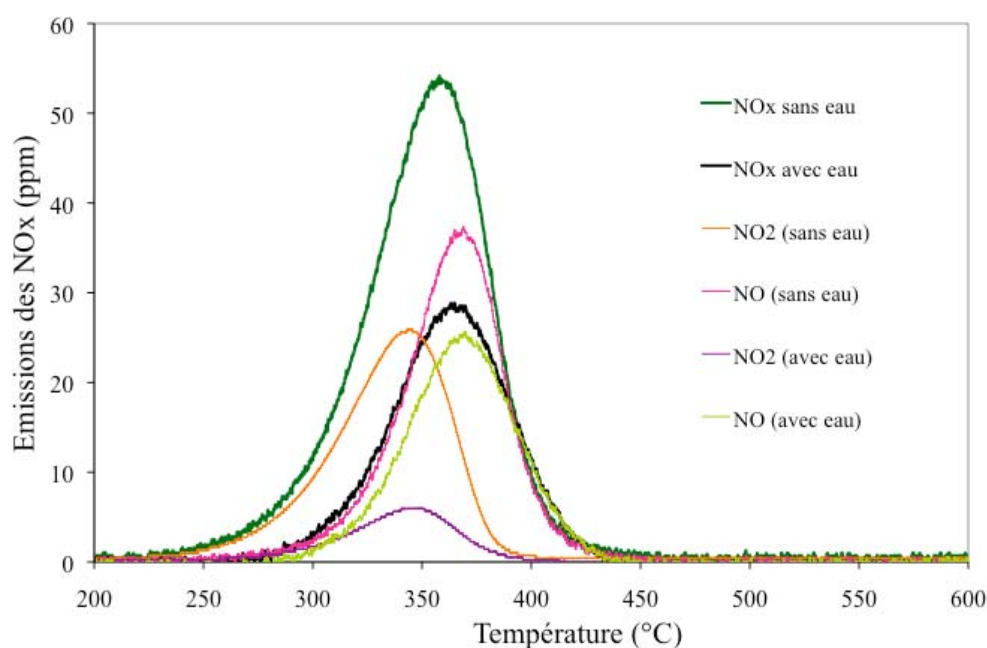


Figure III-8: Quantité de NO_2 et de NO désorbés au cours des TPD réalisées sur un catalyseur modèle (1%Pt/ Al_2O_3) après saturation en NO_x à 300°C en absence ou en présence d'eau (5%) et d' O_2 (10%)

Lors des différentes TPD, nous avons constaté la désorption de NO_2 (maximale à environ 345°C) et de NO (maximale à environ 370°C et majoritaire). Lorsque l'eau est présente lors de la phase d'adsorption, ce sont majoritairement les espèces de surface les moins stables qui sont affectées (correspondant au pic de désorption de NO_2), alors que les espèces de surface plus stables semblent moins touchées. Le Tableau III-6 contient les

différentes informations enregistrées suite à ces expérimentations. On peut notamment constater que les quantités de NO_x désorbés lors de la phase de purge sous N₂ (à 300°C), sont similaires à celles observées sur le catalyseur modèle stabilisé (Tableau III-3). Il est intéressant de voir également qu'il reste encore des NO_x adsorbés sur l'alumine après la phase de purge, et que les espèces les moins stables (désorbées sous la forme de NO₂ lors de la TPD) ont quasiment disparue de la surface de l'alumine après la phase de purge lorsque l'eau est présente lors de la phase d'adsorption.

Tableau III-6: Capacité de stockage des NO_x (CSN) et quantités de NO_x désorbés durant les phases de purge et TPD réalisées sur un catalyseur modèle 1%Pt/Al₂O₃ après saturation en NO_x en absence ou en présence d'eau à 300°C sous 10% d'O₂

Catalyseur	Composition du mélange gazeux lors de la phase d'adsorption	CSN (mmol/g _{cata})	Phase de purge			TPD		
			Quantités désorbées (mmol/g _{cata}) pendant les différentes phases					
			NO ₂	NO	NO _x	NO ₂	NO	NO _x
Pt/Al ₂ O ₃	NO/O ₂	0,148	0,078	0,013	0,091	0,025	0,029	0,054
	NO/O ₂ /H ₂ O	0,052	0,016	0,007	0,023	0,005	0,021	0,026

Concernant le rôle du baryum dans le catalyseur NSR étudié, il est à l'origine de la formation des espèces fortement adsorbées sur le catalyseur, sous la forme de nitrates de surface et de nitrates de cœur. Les travaux effectués par Verrier et al. [13] ont notamment porté sur l'évolution de la CSN du baryum supporté sur de l'alumine. Les nitrates de surface sont caractérisés par des températures de décomposition plus faibles et par l'émission de NO₂ au cours de leur décomposition, alors que la décomposition des nitrates de cœur donne lieu à la formation de NO. A partir de calculs effectués par DFT (Density Functional Theory) sur différents sites de BaO (de surface ou de cœur) supportés par Al₂O₃, Kwak et al. [21] ont réussi à prédire les fréquences de vibration des nitrates de cœur et de surface. Après confrontation avec les résultats expérimentaux obtenus par analyse infrarouge de la surface d'un adsorbant modèle (8% BaO/Al₂O₃) saturé en NO₂ à 27°C, ils ont validé l'existence de nitrates de surface et de cœur sur ce type d'adsorbant. Ces résultats nous permettent de considérer que lors de la phase de purge se sont principalement les espèces adsorbées sur les sites de surface de l'alumine qui sont désorbées, et que lors de la TPD ce sont les espèces adsorbées sur le baryum qui se décomposent. A partir de cette hypothèse, nous avons

« estimé » une nouvelle fois le taux de saturation du baryum et de l'alumine à la saturation en attribuant la quantité de NO_x désorbés lors de la phase de purge à l'alumine et la quantité de NO_x désorbés lors de la TPD au baryum. Le Tableau III-7 présente les quantités de NO_x désorbés durant ces 2 phases ainsi que l'estimation des taux de saturation de l'alumine et du baryum. Le taux de saturation théorique de l'alumine est calculé à partir de la quantité d'alumine présente dans catalyseur. Le catalyseur contient 89% d'alumine en masse et nous considérons que chaque groupement d'alumine (Al₂O₃) peut adsorber trois molécules de NO_x. La quantité théoriquement adsorbable par l'alumine du catalyseur modèle est calculée de la façon suivante:

$$n_{NO_x \text{ saturé}} = \frac{x\%wtAl_2O_3}{M_{Al_2O_3}} \times 2 \times 3 = \frac{89\%}{101,961g/mol} \times 2 \times 3 \times 1000mmol/mol = 52,372mmol/g$$

Nous constatons que, le taux de saturation du baryum évolue très peu lors de la phase de stabilisation et en présence d'eau, et qu'il est bien plus important que celui de l'alumine. Cela confirme bien le rôle d'adsorbant spécifique du baryum dans le catalyseur étudié. Concernant l'alumine, le taux de saturation est très faible, mais compte tenu des quantités d'alumine engagées dans la formulation du catalyseur, une faible variation de ce taux correspond à des quantités de NO_x assez conséquentes. En fait, si l'on croise les données correspondant aux quantités de NO_x adsorbés sur l'alumine présentées au Tableau III-6 à celle des TPD se trouvant dans le Tableau III-5, on constate que la quantité de NO_x adsorbés sur le baryum augmente lorsque l'adsorption est réalisée en présence d'eau. A l'opposé, la quantité de NO_x adsorbés sur l'alumine diminue. Concernant la phase de stabilisation, on s'aperçoit que la quantité de NO_x adsorbés sur l'alumine augmente légèrement (en absence ou en présence d'eau), ce qui peut s'expliquer par le frittage des particules de baryum qui libère une partie de la surface de l'alumine initialement recouverte par le baryum.

Au final, il apparaît que la présence d'eau lors de la phase d'adsorption n'a pas un effet très important sur le taux de saturation du baryum. Cela ne signifie cependant pas qu'il n'y a aucune modification de la nature des espèces adsorbées ou sur les mécanismes voire les cinétiques d'adsorption. Il est intéressant de noter que le taux de saturation du baryum est déjà stable sur le catalyseur «frais» en présence d'eau (environ 20%), même si comme nous l'avons observé précédemment l'activité d'oxydation du platine n'est pas encore stabilisée. La présence d'eau joue peut être un rôle lors de la phase d'adsorption des NO_x sur le baryum.

Tableau III-7: Quantités de NO_x désorbés et estimation du taux de saturation de l'alumine et du baryum calculer à partir de l'observation des phases de purge et des TPD réalisées sur le catalyseur modèle frais ou stabilisé saturé en NO_x en absence ou en présence d'eau

		Désorption lors de la phase purge		Désorption lors de la TPD	
		Quantité de NO _x désorbés (mmol/g _{cata})	Taux de saturation de l'alumine	Quantité de NO _x désorbés (mmol/g _{cata})	Taux de saturation du baryum
Catalyseur «frais»	En absence d'eau	0,070	0,13%	0,339	23,3%
	En présence d'eau	0,026	0,05%	0,304	20,9%
Catalyseur «stabilisé»	En absence d'eau	0,084	0,16%	0,292	20,1%
	En présence d'eau	0,037	0,07%	0,296	20,3%

1.5. Conclusion

Lors de cette première partie, le travail a essentiellement porté sur la compréhension du rôle de l'eau lors de la phase d'adsorption de NO sur un catalyseur «frais» et sur un catalyseur «stabilisé». Les principaux résultats et les commentaires qui ressortent de cette partie sont les suivants :

❖ L'émission de CO₂ est observée au début de la phase d'adsorption sur le catalyseur frais, en présence ou en absence d'eau. Celle-ci est attribuée à la formation de carbonates lors de la phase de refroidissement sous air du catalyseur qui suit la calcination de ce dernier.

❖ Pendant la stabilisation du catalyseur modèle, le rapport de NO₂/NO_x observé à la saturation augmente progressivement pour se stabiliser à une valeur égale à 0,62 lorsque l'adsorption de NO est réalisée en absence d'eau. Ce même phénomène est également observé en présence de vapeur d'eau lors de la phase d'adsorption, avec un rapport NO₂/NO_x égal à 0,40 à la stabilisation. A la stabilisation, le rapport NO₂/NO_x est plus faible en présence d'eau (-35%), ce qui s'explique par une inhibition partielle de la fonction d'oxydation du platine par l'eau.

❖ Pendant la phase de purge, l'émission de NO_x est attribuée à la désorption d'espèces de surface instables, essentiellement formées sur l'alumine. La quantité de NO_x émis augmente lorsque l'adsorption a été réalisée en absence d'eau. Cependant, lorsque le catalyseur est stabilisé, la quantité de NO_x désorbés pendant la phase de purge est supérieure à celle du catalyseur frais. Ce résultat peut être expliqué par le frittage des particules de baryum qui conduit à une augmentation de la surface d'alumine disponible à l'adsorption.

❖ Lors des TPD effectuées après l'adsorption de NO en absence d'eau, la quantité de NO_x désorbés diminue lors de la stabilisation du catalyseur. Lorsque l'adsorption est effectuée en présence d'eau seule la quantité d'espèces de surface diminue alors que celle des espèces de cœur reste constante. En absence d'eau lors de la phase d'adsorption, la température de début de décomposition des espèces de surface (émission sous la forme de NO₂) est plus faible et leur quantité est plus importante. Ce résultat confirme le rôle inhibiteur de l'eau sur la formation d'espèces de surface.

❖ Les expérimentations réalisées sur un catalyseur modèle de type Pt/Al₂O₃ permettent de mettre en évidence le rôle inhibiteur de l'eau sur l'adsorption de NO sur l'alumine. Les quantités de NO_x désorbés lors de la phase de purge sont quasiment identiques à celles observées sur le catalyseur modèle saturé en présence d'eau. A partir de ce résultat, nous faisons l'hypothèse que la totalité des espèces désorbées lors de la phase de purge sur le catalyseur modèle correspondent à des espèces instables se trouvant à la surface du support (l'alumine).

❖ Le taux de saturation de l'alumine et du baryum ont été « estimés » et montrent que les sites baryum sont saturés à environ 20% quelles que soient les conditions opératoires. Cependant, l'eau a certainement un effet lors de la phase d'adsorption des NO_x sur le baryum.

2. Influence de la présence de l'eau à différents instants du cycle d'adsorption sur la nature et la quantité des espèces adsorbées

De sorte à mieux identifier le rôle ou l'interaction entre l'eau et les espèces de surface, nous avons décidé de modifier le protocole opératoire présenté au début de ce chapitre. Dans cette seconde partie, nous présenterons les résultats obtenus lors d'expérimentations où l'eau a été injectée à différents instants avant la phase de désorption en température programmée (TPD). Toutes les expérimentations ont été réalisées sur des échantillons de catalyseur modèle stabilisés. Le mélange gazeux utilisé lors de la phase d'adsorption est composé de 300 ppm NO, 10% O₂ et un complément à l'azote pour une VVH de 60 000h⁻¹. La teneur en vapeur d'eau est fixée à 5% vol. Celle-ci est injectée durant 30 min avant ou après la phase d'adsorption, ou encore pendant la durée complète de la phase d'adsorption (une heure). A l'issue de ces différentes phases, une désorption en température programmée (TPD) est effectuée sous flux d'azote de 150°C à 600°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de NO et de NO₂ en sortie de réacteur.

2.1. Comportement du catalyseur modèle en présence d'eau à différents instants de la phase d'adsorption de NO

Afin de mieux comprendre l'influence de la présence d'eau sur le comportement d'un catalyseur NSR modèle pendant la phase d'adsorption de NO, nous avons injecté la vapeur d'eau avant et après la phase d'adsorption. L'évolution des émissions de NO, NO₂ et NO_x relevées au cours de l'adsorption sont présentées sur la Figure III-9 (a) et (b). Dans un premier temps, nous avons injecté l'eau pendant 30 minutes à 300°C après la phase de réduction du catalyseur (sous 2% vol. H₂), juste avant l'adsorption de NO (Figure III-9(a)). Puis, lors d'une seconde expérimentation, l'eau a été injectée après la phase d'adsorption, lors de la phase de purge (Figure III-9(b)). Visiblement, l'injection d'eau avant l'adsorption ne modifie pas l'activité d'oxydation du catalyseur. Les données les plus intéressantes ont été relevées après la phase d'adsorption. En effet, nous pouvons constater une déstabilisation de certaines espèces adsorbées lors de l'introduction de vapeur d'eau dans le flux gazeux lors de la purge. Les données correspondant aux quantités désorbées lors de cette phase sont reportées dans le Tableau III-8. Dans chaque cas, l'espèce désorbée correspond

majoritairement à NO₂. La présence d'eau avant l'adsorption de NO ne modifie pas la quantité de NO_x désorbés lors de la phase de purge (0,078 mmol/g). Ce résultat est comparable à celui obtenu sur le catalyseur stabilisé en absence d'eau (Tableau III-3).

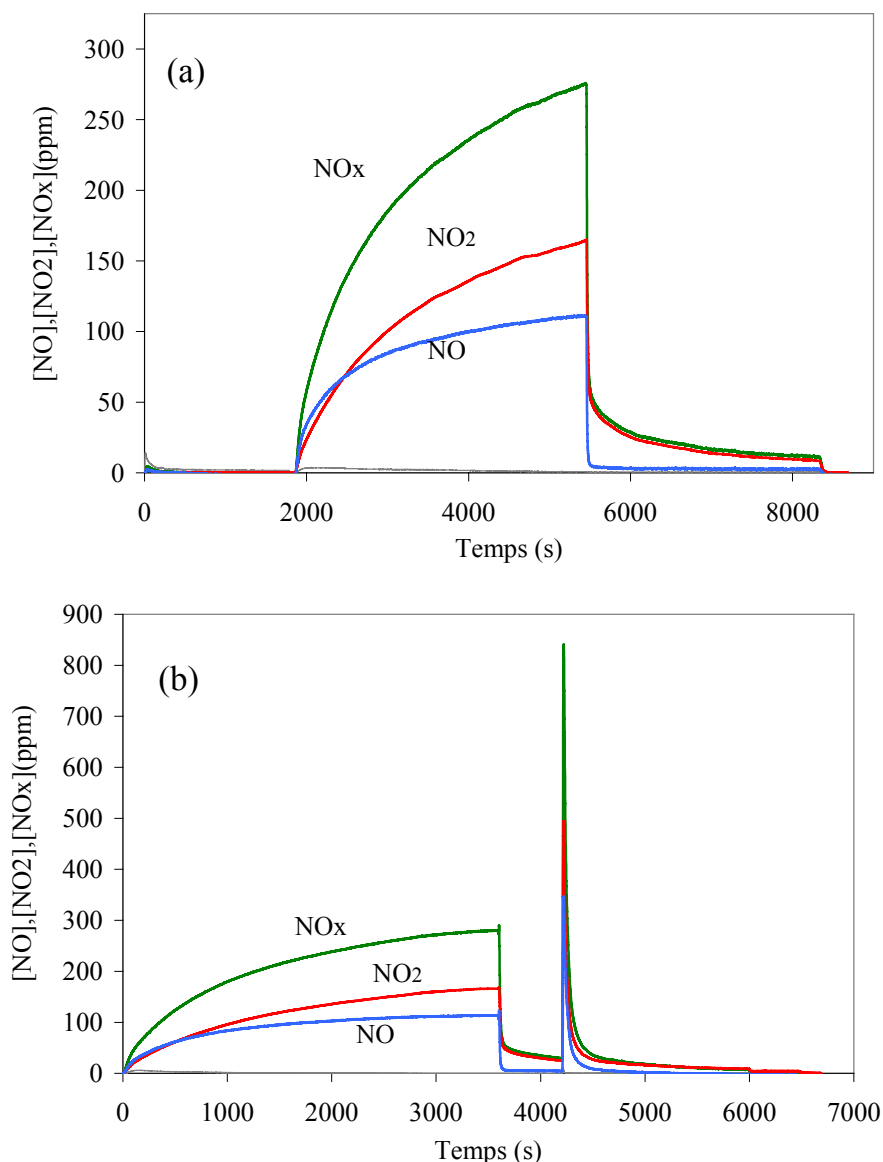


Figure III-9: Emissions de NO, NO₂ et NO_x observées lors de la phase d'adsorption (300 ppm NO + 10% O₂) sur le catalyseur modèle 1%Pt/10%Ba/Al₂O₃ à 300°C en présence de 5% vol. de vapeur d'eau avant (a) ou après (b) la phase d'adsorption

Concernant l'expérimentation qui a été réalisée en présence d'eau lors de la phase d'adsorption (Tableau III-8), on peut remarquer que l'émission de NO lors de la phase de purge disparaît quasi totalement. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'eau est capable de remplacer certaines espèces azotées adsorbées faiblement (à la limite de l'équilibre d'adsorption/désorption), telles que les nitrates se trouvant à la surface de

l'alumine ou sur les sites baryum se trouvant à proximité immédiate de particules de platine. La dernière expérimentation, lors de laquelle l'eau est injectée pendant la phase de purge, conduit à une augmentation de la quantité de NO_x désorbés (0,106 mmol/g) lors de la phase de purge (Figure III-9(b)). NO et NO₂ sont désorbés dans des proportions identiques à celles observées en absence d'eau (respectivement 0,023 and 0,083 mmol/g), ce qui indique qu'il n'y a pas de sélectivité particulière lors de leur désorption. Nous supposons que l'injection brutale d'eau déplace l'équilibre d'adsorption/désorption des nitrates ayant une stabilité assez faible, notamment ceux formés sur l'alumine [17,22]. Certains auteurs indiquent également la possibilité d'une conversion de certaines espèces de nitrates (bidentés) en une forme moins stable (monodentés) [20,23].

Tableau III-8: Quantités de NO_x désorbés lors de la phase de purge et rapports NO₂/NO_x obtenus à la fin de la phase d'adsorption (saturation)

	Quantité de NO _x désorbés lors de la phase de purge (mmol/g)		Rapport NO ₂ /NO _x observé à la fin de la phase d'adsorption
	NO ₂	NO	
Injection de l'eau avant l'adsorption	0,062	0,016	0,60
Injection de l'eau pendant l'adsorption	0,030	0,007	0,40
Injection de l'eau lors de la phase de purge	0,083	0,023	0,59

2.2.Phase de désorption en température programmée (TPD)

Une fois la phase de purge passée, les échantillons sont portés à 150°C puis une TPD est effectuée sous azote avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Les Figures III-10 (a) et (b) correspondent aux suivis des émissions de NO₂ et de NO observées lors de ces TPD. Contrairement à la désorption des espèces peu stables observées lors des différentes phases de purge sous azote, les espèces désorbées lors des différentes TPD sont majoritairement sous la forme de NO (environ 80%), ce qui confirme que les espèces les plus stables (nitrates de cœur) se décomposent majoritairement sous la forme de NO.

Sur les Figures III-10(a) et (b), nous constatons que les désorptions de NO et de NO₂ commencent à de plus hautes températures pour les TPD réalisées sur le catalyseur ayant subi une injection d'eau après l'adsorption. De même, les températures correspondant aux quantités maximales de NO₂ et de NO émis lors des différentes TPD (Tableau III-9) sont maximales lorsque l'eau est injectée après l'adsorption (384 et 425°C respectivement), et

minimales lorsque l'eau est injectée avant l'adsorption de NO (364 et 404°C respectivement). Cela nous permet de considérer que l'absence d'eau conduit notamment à la formation d'espèces faiblement adsorbées à la surface du catalyseur. Par contre, l'injection d'eau après l'adsorption conduit à une désorption massive des espèces de surface faiblement adsorbées. Il est intéressant de noter que le décalage des températures maximales de désorption de NO₂ et de NO observés lors de ces deux expérimentations est d'environ 20°C.

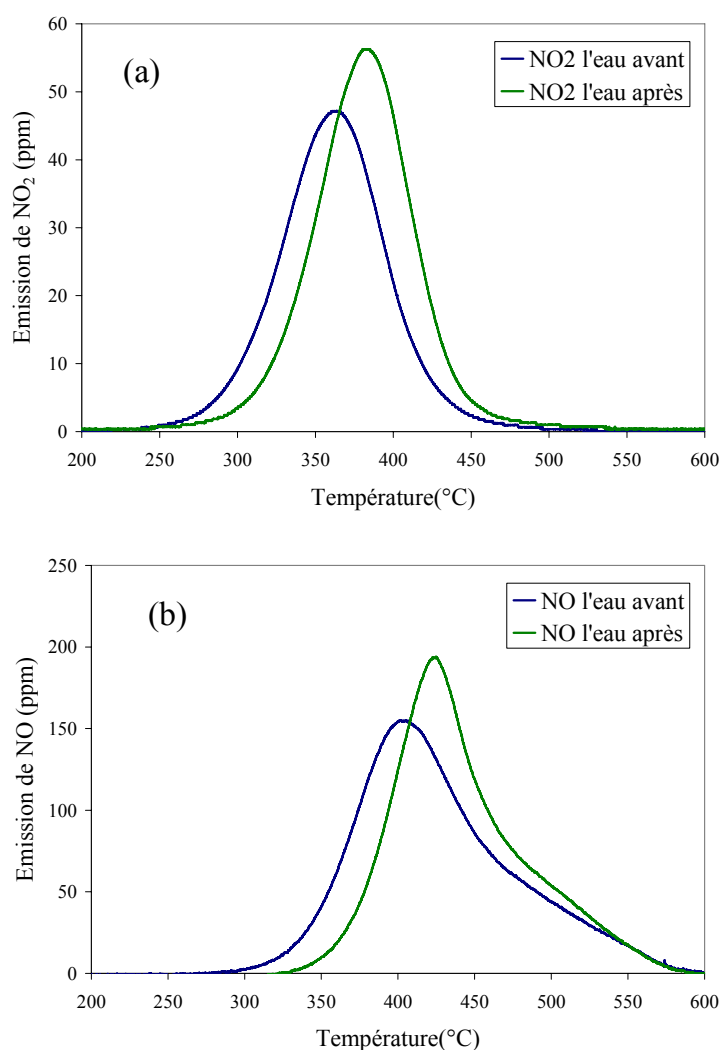


Figure III-10: Emissions des NO₂ (a) et NO (b) au cours des TPD effectuées après saturation du catalyseur modèle avec injection d'eau avant et après la phase d'adsorption

Comme l'ont montré Scholtz et al. [4,24], la présence d'eau pendant la phase d'adsorption de NO conduit à une légère diminution de la CSN du catalyseur. Lors de nos expérimentations nous avons également observé que la présence d'eau pendant ou après la phase d'adsorption conduit également à une modification de la CSN du catalyseur modèle

(Tableaux III-7 et III-9). En fait, si l'on compare les quantités de NO₂ et de NO désorbés lorsque l'eau est injectée avant ou après la phase d'adsorption (Tableau III-9), on s'aperçoit que ces quantités sont quasiment identiques (respectivement 0,265 et 0,260 mmol/g), seule la stabilité des espèces formées diffère (températures de désorption plus élevées lorsque l'eau est injectée après l'adsorption). En revanche, si l'on s'intéresse à la nature des espèces adsorbées et à la CSN des échantillons ayant subi une adsorption en présence d'eau (Tableaux III-4 et III-7) et ceux ayant subi une injection d'eau pendant la phase de purge (Tableau III-9), on remarque deux choses :

- les températures maximales de désorption de NO₂ et de NO sont identiques pour ces deux échantillons (384°C pour la température de désorption de NO₂, 425 et 430°C pour NO), ce qui signifie que les espèces présentes sur le catalyseur ont des stabilités identiques
- la quantité de NO_x désorbés suite à l'injection d'eau lors de la phase de purge est inférieure à celle observée lorsque l'eau est injectée lors de la phase d'adsorption de NO (-12%) : certaines espèces de surface sont peut être transformées en espèces de cœur lorsque l'eau est présente pendant la phase d'adsorption

Tableau III-9: Données caractéristiques relevées suite aux TPD effectuées sur les catalyseurs ayant subi une injection d'eau avant ou après l'adsorption de NO

		Injection d'eau avant l'adsorption des NO _x	Injection d'eau après l'adsorption des NO _x
Désorption sous forme de NO	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	0,214	0,206
	Part de NO _x désorbés	81%	79%
	Température maximale de désorption	404°C	425°C
Désorption sous forme de NO ₂	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	0,051	0,055
	Part de NO _x désorbés	19%	21%
	Température maximale de désorption	364°C	384°C
NO _x	Quantité désorbée (mmol/g _{cata})	0,265	0,260

2.3.Conclusion

Dans cette partie expérimentale, l'injection d'eau à différents instants de la phase d'adsorption a été étudiée. L'analyse des émissions de NO_x pendant la phase de purge ainsi que lors de la désorption en température programmée (TPD) révèle que :

❖ La présence d'eau avant l'adsorption ne modifie pas l'activité d'oxydation du platine ainsi que la stabilité des espèces adsorbées à la surface du catalyseur. La présence d'eau après la phase d'adsorption conduit à la désorption brutale de NO_x faiblement liées au catalyseur dans des proportions plus importantes que lorsque l'adsorption est réalisée en absence d'eau.

❖ NO₂ est l'espèce majoritairement désorbée lors de la phase de purge et NO l'espèce majoritairement désorbée lors de la TPD. Cela confirme le fait que les espèces les moins stables désorbent sous la forme de NO₂, alors que les espèces les plus stables se décomposent majoritairement sous la forme de NO.

❖ Lorsque l'eau est injectée pendant ou après la phase d'adsorption de NO, la nature des espèces désorbées lors de la TPD est la même. Cependant, la quantité d'espèces désorbées (NO₂ et NO) est plus importante lorsque l'adsorption est menée en présence d'eau. La présence d'eau lors de la phase d'adsorption peut jouer un rôle sur la localisation des espèces adsorbées.

❖ Les quantités de NO₂ et de NO désorbées lorsque l'eau est injectée avant ou après la phase d'adsorption sont identiques. Cependant, on observe un décalage des pics de désorption de NO₂ et de NO égal à 20°C lorsque l'eau est injectée après l'adsorption. Les espèces restant adsorbées sur le catalyseur après la purge sous azote sont donc plus stables lorsque l'eau est injectée après l'adsorption de NO.

3.Caractérisations de surface

Cette partie du manuscrit est dédiée aux analyses de surfaces qui ont été réalisées sur le catalyseur modèle (1%Pt/10%Ba/Al₂O₃). Les différentes techniques utilisées pour l'identification des phases et également de la morphologie des échantillons de catalyseurs sont : la DRX et la MET. En ce qui concerne l'analyse des mécanismes et des cinétiques réactionnels ainsi que la nature des espèces adsorbées, nous avons utilisé la DRIFTS. Les échantillons utilisés lors des différentes caractérisations sont représentatifs de ceux que nous avons utilisé lors des expérimentations en lit traversé. Ainsi, l'influence du prétraitement, de la présence de l'eau lors de la phase d'adsorption, ou encore de la stabilisation du catalyseur est discutée dans cette partie du manuscrit.

3.1.Analyse de surface par Diffraction de Rayons X

Avant de réaliser les analyses pour la DRX, cinq échantillons ont été préparés : un échantillon du catalyseur frais non stabilisé, un échantillon stabilisé sans injection d'eau pendant les phase d'adsorption (récupéré après la dernière TPD), un échantillon stabilisé en présence d'eau (récupéré après la dernière TPD), un échantillon stabilisé saturé en NO_x en absence d'eau et un échantillon stabilisé saturé en NO_x en présence d'eau (récupérés avant la dernière TPD). La stabilisation des échantillons a été réalisée après quatre cycles d'adsorption/désorption (en lit traversé), comme décrit au début de ce chapitre. La Figure III-11 présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons frais, stabilisés en présence d'eau, et saturés en NO_x en absence ou en présence d'eau. Le diffractogramme obtenu avec l'échantillon de catalyseur stabilisé sans eau est strictement identique à celui obtenu après stabilisation en présence d'eau. Nous avons donc fait le choix de ne pas le présenter sur la Figure III-11. La reconnaissance des phases a été réalisée en utilisant les cartes de diffraction des poudres du Ba(NO₃)₂ (1) (carte n°01-070-9288), de γ -Al₂O₃ (2) (carte n°00-010-0425) et de BaCO₃ (3) (carte n°00-005-037). La recherche de phases cristallisées correspondant à BaO et à BaO₂ a également été faite.

La présence de Ba(NO₃)₂ a été identifiée sur l'échantillon de catalyseur modèle saturé en NO_x en présence d'eau (Figure III-11(a): pics de diffraction à 19.05°, 22.00°, 24.64°, 26.74°, 31.27°, 36.80°, 38.49°, 48.97°, 50.30°, 55.50°, 59.23° et 68.42° correspondant au système cristallin cubique de Ba(NO₃)₂) ainsi que celle de γ -Al₂O₃ (pics de diffraction à 39.89°, 46.09°, 67.04° et 85.31° correspondant au système cristallin cubique de

γ -Al₂O₃). Cependant, la présence de BaCO₃ n'a pas été mise en évidence sur les échantillons stabilisés et saturés en NO_x, ce qui confirme les observations faites lors des expérimentations réalisées en lit traversé (cf § 1.1.1 et 1.1.2 du chapitre III), où l'on n'observe plus d'émission de CO₂ lors de la phase d'adsorption des NO_x au bout de quatre cycles d'adsorption/désorption. La présence de platine n'a pas pu être mise en évidence compte tenu de sa faible concentration (1%), tout comme certaines intensités réfléchies de γ -Al₂O₃ qui sont masquées par la présence de pics spécifiques au Ba(NO₃)₂.

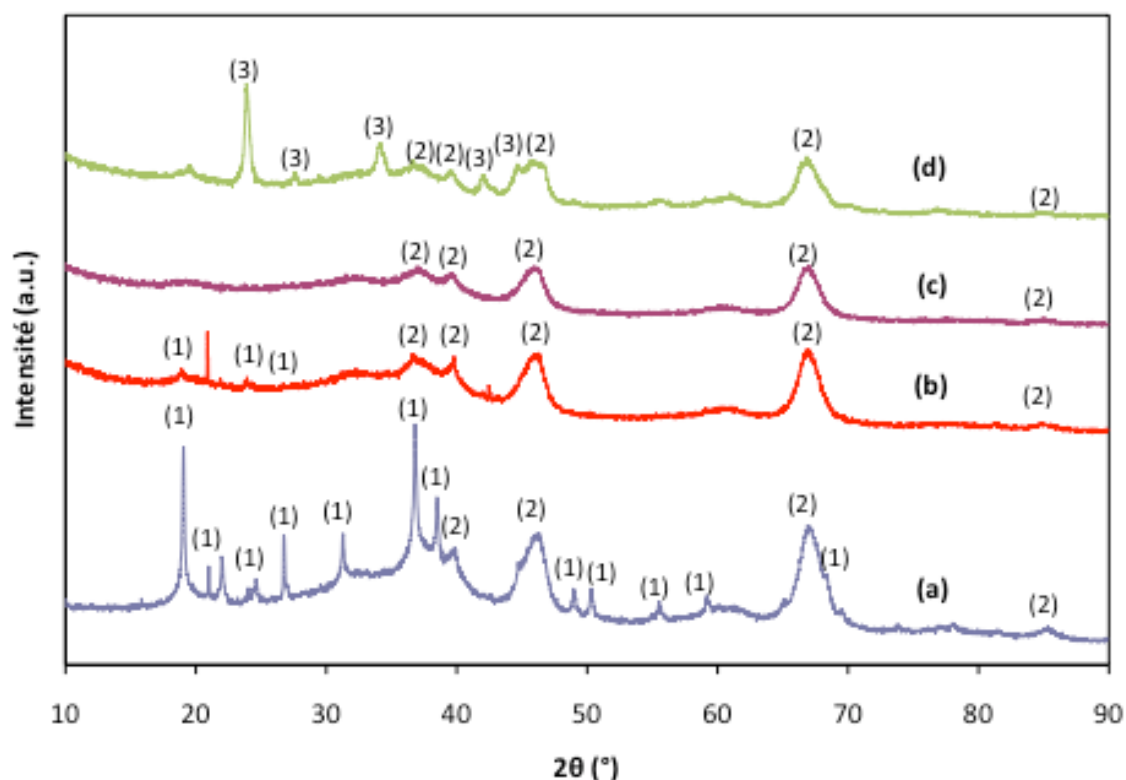


Figure III-11: Diffractogrammes obtenus sur différents échantillons du catalyseur modèle : (a) catalyseur stabilisé saturé en NO_x en présence de 5% d'eau, (b) catalyseur stabilisé saturé en NO_x en absence d'eau (c) catalyseur stabilisé en présence ou en absence d'eau, (d) catalyseur frais

Le diffractogramme correspondant à l'échantillon de catalyseur stabilisé puis saturé en NO_x en absence d'eau (Figure III-11(b)), présente quelques pics de diffraction très faibles correspondant au nitrate de baryum (pics de diffraction à 18.94°, 24.52 et 26.91 correspondant au système cristallin cubique de Ba(NO₃)₂) par rapport à l'échantillon saturé en présence d'eau. Nous observons également γ -Al₂O₃ (pics de diffraction à 37.6°, 39.49°, 45.86°, 60.90°, 67.03° et 85.02° correspondant au système cristallin cubique de γ -Al₂O₃). Au

final ce diffractogramme est quasiment comparable à celui correspondant aux échantillons stabilisés avec ou sans eau (Figure III-11(c)). La formation de nitrate de baryum est pourtant avérée et conséquente (Tableau III-5) sur cet échantillon comme nous avons pu le montrer précédemment. Les nitrates de baryum se trouvent donc majoritairement sous une forme amorphe, non détectable en DRX. Ce résultat est en accord avec les observations faites par Szanyi et al. [18] sur un adsorbant de type BaO/Al₂O₃, ainsi que par Kim et al. [25], qui ont observé une augmentation de la cristallinité des particules de nitrate de baryum en présence d'eau.

Concernant les échantillons stabilisés en présence ou en absence d'eau (Figure III-11(c)), nous avons pu observer γ -Al₂O₃ (pics de diffraction à 19.47°, 32.17°, 37.18°, 39.56°, 45.98°, 60.6 2°, 66.95° et 85.10° correspondant au système cristallin cubique de γ -Al₂O₃). Cependant, la présence de pics caractéristiques à Ba(NO₃)₂, BaO₂ ou BaO n'a pas été possible. Cela signifie que ces phases cristallines sont absentes, ou tout du moins minoritaires dans les échantillons analysés. L'analyse élémentaire de ces échantillons par fluorescence X a permis de confirmer la présence du platine, du baryum (sous la forme BaO) et de l'alumine (dans des proportions respectives proches de 1 et 10% massiques pour Pt et Ba). L'absence de pics caractéristiques pour BaO peut être expliquée par la formation de BaO amorphe suite à la TPD (température maximale égale à 600°C). L'analyse DRX de ces échantillons a également montré l'absence de BaCO₃ à l'issue de la phase de stabilisation du catalyseur modèle.

Enfin, l'analyse DRX de l'échantillon correspondant au catalyseur frais (Figure III-11(d)) a permis de mettre en évidence la présence de γ -Al₂O₃ (pics de diffraction à 19.47°, 37.18°, 39.56°, 45.98°, 66.95° et 85.10° correspondant au système cristallin cubique de γ -Al₂O₃), et également de BaCO₃ (pics de diffraction à 23.90°, 27.72°, 34.09°, 41.98° et 44.85° correspondant au système cristallin orthorhombique de BaCO₃). De même que précédemment, les phases cristallines de BaO ou de BaO₂ n'ont pas pu être identifiées sur cet échantillon de catalyseur. Le résultat obtenu permet de confirmer la présence de carbonate de baryum après la phase de calcination du catalyseur, lesquels seraient formés lors de la phase de refroidissement suivant la calcination (hypothèse émise au §1.1.1 et 1.1.2 du chapitre III).

Il est important de noter que la présence de carbonate de baryum a été mise en évidence lors de précédents travaux réalisés sur des catalyseurs modèles similaires [1-3], quand CO₂ ou CO sont présents dans le flux gazeux durant la phase pauvre (adsorption de NO) ou la phase riche (réduction des NO_x) respectivement. Dans ce cas, la formation de nitrate de baryum est influencée par la présence de carbonates ce qui conduit à une modification de la CSN du catalyseur [26,27]. Lors de nos essais, la compétition d'adsorption conduisant à la formation carbonates ou de nitrates a été déplacée en faveur de la formation des nitrates sachant que nous n'avons pas utilisé de CO₂ lors de nos tests d'adsorption.

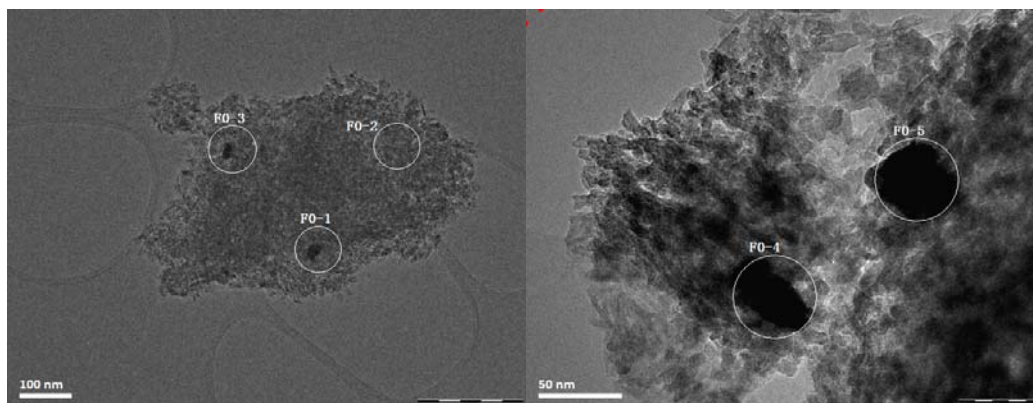
Un autre point concerne la formation de phases cristallines en présence d'eau (nitrates ou carbonates). Nous avons voulu vérifier sur le catalyseur modèle stabilisé, que la formation de nitrate de baryum sous une forme cristalline est bien liée à la présence simultanée d'eau et de NO_x. Pour cela, après réduction pendant 30 minutes sous H₂ à 300°C, nous avons soumis un échantillon « stabilisé » à une atmosphère contenant 5% de H₂O et 10% de O₂ à 300°C pendant 1 heure. Le diffractogramme obtenu suite à ce traitement (non présenté) ne montre pas la présence de phases BaO ou BaO₂ ce qui indique que l'eau ne joue aucun rôle particulier vis à vis de la structure du baryum ou de l'oxyde/hydroxyde de baryum en absence de NO_x. La vapeur d'eau joue certainement le rôle d'agent minéralisant en présence de NO_x, ce qui permet aux NO_x de se trouver sous forme ionique à la surface du baryum et donc de favoriser la formation d'une phase cristalline en lieu et place d'une forme amorphe (pseudomorphisme).

3.2.MET

Les caractérisations effectuées par MET ont pour but de vérifier la dispersion du platine à la surface du catalyseur ainsi que celle du baryum. Pour cela différents échantillons ont été préparés :

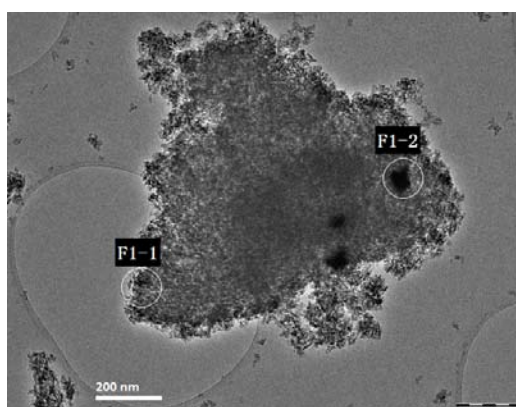
- un échantillon de catalyseur frais (clichés 1 et 2)
- un échantillon de catalyseur modèle stabilisé sans eau (cliché 3)
- un échantillon de catalyseur modèle stabilisé en présence d'eau (clichés 4 et 5)

Les clichés ont été couplés à une analyse EDX de sorte à vérifier la nature des espèces observées.



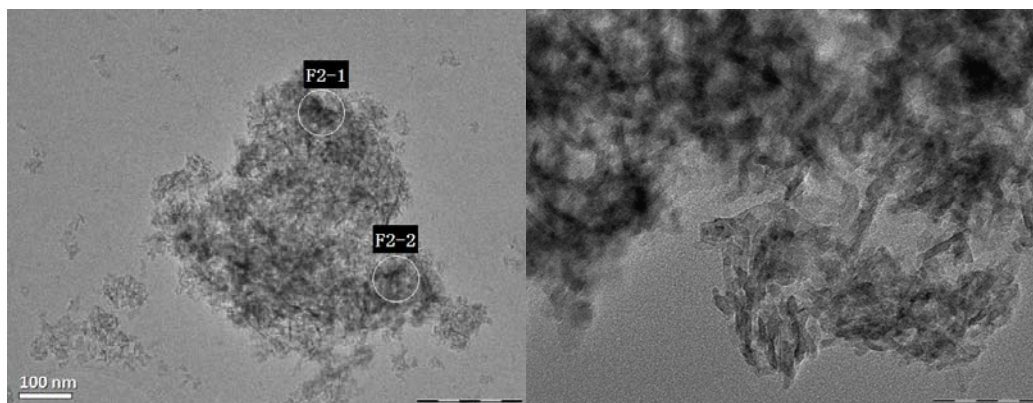
Clichés MET 1 (gauche) et 2 (droite): Catalyseur modèle frais

Les clichés 1 et 2 présentent 2 zones distinctes observées sur le catalyseur frais. Les analyses EDX ont été effectuées sur les zones repérées par des cercles de sorte à identifier les masses foncées présentes en surface. Il apparaît que ces masses (F0-1, F0-3, F0-4 et F0-5) correspondent à de l'oxyde de baryum, celui-ci n'est cependant pas (ou très peu) repéré sur la zone F0-2, qui est majoritairement constituée d'alumine. La taille des particules de baryum correspondant aux zones citées précédemment a été évaluée respectivement à 25-35, 15-30, 25-55 et 47-50 nm.



Cliché MET 3 : Catalyseur modèle stabilisé sans eau

Le cliché 3 présente 2 zones distinctes observées sur le catalyseur stabilisé en absence d'eau. L'analyse EDX de la zone F1-1 indique la présence importante d'alumine et également quelques traces de baryum, tandis que la zone F1-2 (masse foncée) correspond à nouveau à une particule de baryum. La taille de celle-ci est estimée à 70-85 nm, ce qui semble indiquer une augmentation de la taille des particules de baryum suite à la stabilisation du catalyseur (autre particule présente un peu plus bas à gauche d'une taille égale à 70-70 nm).



Clichés MET 4 (gauche) et 5 (droite) : Catalyseur modèle stabilisé en présence d'eau (échelle 50 nm pour le cliché de droite)

Le cliché 4 est représentatif des observations faites sur le catalyseur stabilisé en présence d'eau. Les analyses EDX ont été effectuées sur les zones repérées par des cercles de sorte à identifier 2 zones différentes. Il apparaît que ces 2 zones (F2-1 et F2-2) sont essentiellement composées d'alumine et de baryum, le platine n'étant pas détecté dans ces 2 zones. L'observation du cliché 5 a permis d'observer des particules de platine dont la taille moyenne a été estimée à 1 nm. Un fait important est que les masses sombres présentes sur les échantillons de catalyseur modèle frais et stabilisé en absence d'eau, sont absentes sur le catalyseur stabilisé en présence d'eau. Cette observation qui laisse penser que l'eau intervient dans la modification de la dispersion des particules de baryum, devra être confirmée.

3.3. DRIFTS

Les expérimentations réalisées en DRIFTS ont pour but de suivre et de comprendre l'évolution des espèces formées à la surface du catalyseur modèle lors de la phase d'adsorption de NO en présence de 10% d'oxygène à 300°C, ceci en présence ou en absence d'eau. Le principal objectif est de vérifier, et potentiellement de confirmer, les hypothèses faites dans les parties 1 et 2 de ce chapitre. Un autre objectif concerne la proposition de mécanismes à l'origine de la formation des nitrates lors de la présence d'eau pendant la phase d'adsorption. Pour y parvenir, nous avons utilisé les mêmes protocoles de prétraitement et de stabilisation avant d'utiliser les échantillons de catalyseur modèle pour les expérimentations d'adsorption *in situ* réalisées en DRIFTS, la seule modification concerne la concentration en NO qui a été portée à 1500 ppm de sorte à réduire le temps d'acquisition des données, et celle de l'eau (1%). Nous présentons dans un premier temps les

résultats obtenus sur des échantillons de catalyseur frais, puis dans un second temps nous discuterons les résultats obtenus sur le catalyseur modèle stabilisé.

3.3.1. Tests d'adsorption *in situ* réalisés sur le catalyseur modèle frais

Le premier test d'adsorption a été réalisé sur un échantillon frais de catalyseur modèle, en absence d'eau (Figure III-12). Les spectres obtenus sont le résultat d'une soustraction des spectres enregistrés au cours du temps par le spectre de référence (catalyseur frais à 300°C sous He). Les bandes positives (dirigées vers le haut) correspondent à des espèces formées pendant l'adsorption et les bandes négatives (dirigées vers le bas) à des espèces consommées.

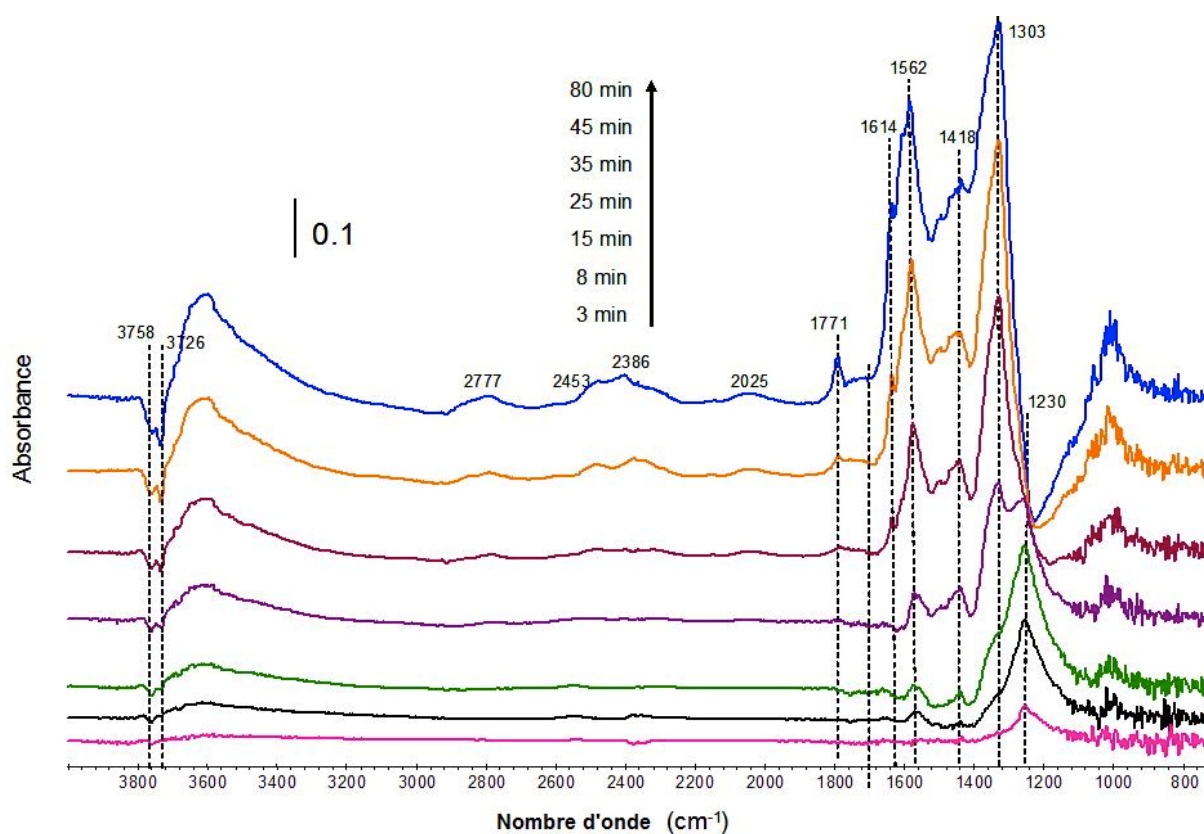


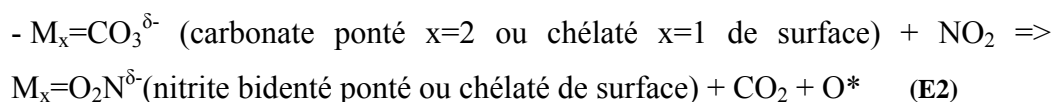
Figure III-12 : Evolution des spectres d'absorption observés en DRIFTS sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ frais lors de l'adsorption de NO (1500 ppm) en présence d'O₂ (10 %) à 300 °C

Pendant les 15 premières minutes (Figure III-12), les principales évolutions que nous avons observées correspondent à la substitution de certaines espèces carbonates (bandes faiblement négatives près de 1580 et de 1380 cm⁻¹) au profit principalement d'une bande

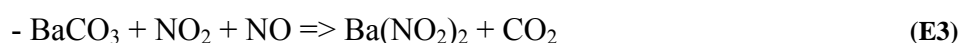
intense à 1230 cm^{-1} (accompagnée d'un épaulement vers 1320 cm^{-1}). Cette bande intense est attribuée aux nitrites bidentés pontés ($M_2=O_2N^{\delta-}$) ou chélatés ($M=O_2N^{\delta-}$). Ces nitrites bidentés, contrairement aux monodentés n'ont pas de mode de vibration correspondant à la liaison N=O, ce qui permet de les distinguer en assez facilement en spectroscopie infrarouge. La localisation des espèces nitrites sur les sites Al ou Ba est cependant incertaine, car elles absorbent quasiment à la même position dans le spectre infrarouge pour l'un ou l'autre composant. Pour autant, on retrouve dans la littérature des spectres similaires pour des expérimentations réalisées sur des catalyseurs de type Pt/Al₂O₃ [28]. Nous faisons la supposition que les nitrites sont formés sur des sites de surface (Al ou Ba), se trouvant à proximité des sites Pt via les deux mécanismes suivant :



O* désigne une espèce oxygénée activée



Certains auteurs [29] proposent une réaction combinant NO et NO₂ telle que :



Cependant, cette réaction peut laisser penser que l'on obtiendrait une phase nitrite de cœur, ce qui n'a pas été observé par infrarouge dans notre cas. La réaction (2) impliquant des intermédiaires de surface paraît alors plus pertinente, car elle tient compte des observations spectroscopiques. Elle traduit une substitution des carbonates de surface par NO₂ pendant les premières minutes de l'adsorption.

En parallèle, nous observons la présence de bandes négatives dès le début de l'adsorption à 3758 et 3722 cm^{-1} (15 premières minutes), correspondant à la disparition de groupements hydroxyles présents sur l'alumine. Ces derniers interagissent probablement avec NO ou NO₂ pour former des espèces HONO en surface, repérées par la formation d'une bande d'absorption positive proche de 3590 cm^{-1} .

Au bout de 25 minutes, la bande d'absorption liée à la formation des nitrites de surface commence à perdre en intensité au profit de plusieurs bandes d'absorption correspondant à la formation de nitrates de surface bidentés $nM^{x+}=O_2NO^-$ ($n=1,2$: pontés ou chélatés) ($1620-1550\text{ cm}^{-1}$) et monodentés $nM^{x+}-ONO_2^-$ (1300 cm^{-1}) présents sur l'alumine et le baryum, ainsi que des nitrates de cœur (ou nitrates ioniques) ($1450-1390\text{ cm}^{-1}$)

[23]. Cette transformation est certainement liée à la migration des espèces nitrites lors de leur oxydation vers des sites plus stables (Al ou Ba).

Si la formation de nitrates de cœur peut être attribuée sans ambiguïté à la présence d'une phase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (bandes d'absorption spécifiques centrées à 1418, 1771, 2386, 2453 et 2777 cm^{-1}), il est plus compliqué d'identifier spécifiquement les nitrates de surface. En effet, les spectres obtenus présentent une allure très complexe aux bandes d'absorption concernées en raison de : (a) la superposition des signaux des différentes espèces nitrates de surface (pontées, chélatées, voire ioniques ou monodentées pour certaines bandes d'absorption) ; (b) l'hétérogénéité des sites d'adsorption; (c) le recouvrement de certaines de ces bandes avec les signaux des carbonates (bandes négatives se chevauchant avec les bandes positives dues à l'adsorption des NO_x). Pour l'ensemble, de ces raisons, il est donc extrêmement difficile d'attribuer avec certitude les signaux à des sites baryum ou alumine.

L'adsorption de NO a été répétée dans les mêmes conditions, en ajoutant cette fois 1% d'eau dans le mélange réactionnel. Les spectres obtenus présentent des bandes d'absorption identiques, seules les intensités des pics d'absorption diffèrent. Pour une question de concision, la Figure III-13 présente les portions de spectres d'absorption (entre 900 et 1900 cm^{-1}) obtenues après 30 et 80 minutes d'adsorption de NO en absence et en présence d'eau.

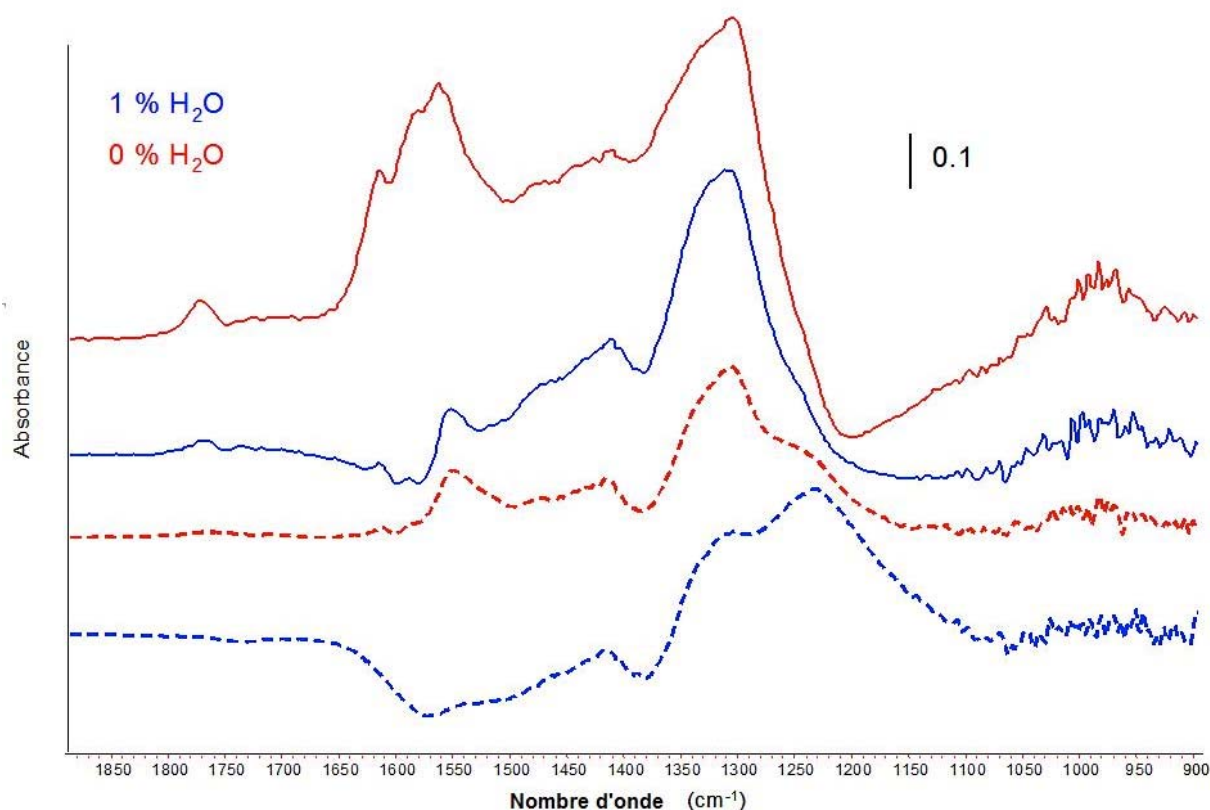


Figure III-13 : Comparaison de l'évolution des spectres d'absorption observés en DRIFTS (entre 900 et 1900 cm^{-1}) sur le catalyseur Pt/Ba/ Al_2O_3 frais lors de l'adsorption de NO (1500 ppm) en absence (spectres en rouge) et en présence d'eau (1%, spectres en bleu) à 300 °C : présentation des spectres acquis au bout de 30 (spectres en pointillés) et de 80 minutes (spectres en traits pleins)

D'une façon générale, les bandes négatives à 1748, 1570, 1500 et 1385 cm^{-1} dues à la consommation des espèces carbonates au début de l'adsorption sont nettement plus intenses (ou du moins plus visibles, car elles sont partiellement superposées aux bandes des nitrates) en présence d'eau. Dans la littérature [26], il a été reporté que l'eau réduisait la quantité de carbonates de surface via la réaction suivante :



La transformation des nitrites (bande d'absorption centrée à 1230 cm^{-1}) en nitrates (comparaison des spectres à $t = 30$ min) est retardée en présence d'eau. Les espèces nitrates bidentées de surface (bande d'absorption centrée à 1560 cm^{-1}) semblent plus affectées par la présence d'eau que les espèces de cœur (phase $\text{Ba(NO}_3)_2$) au bout de 80 minutes d'adsorption.

Si l'on considère en première approche que les intensités maximales des bandes d'absorbance relatives aux différentes espèces reflètent leurs populations respectives sur la surface du catalyseur, alors on remarque que pour des temps d'adsorption similaires, la capacité d'adsorption en NO_x semble diminuer en présence d'eau. Cette observation peut être mise en parallèle avec les résultats obtenus avec le catalyseur frais, présentés dans ce chapitre dans le Tableau III-5 (§ 1.3).

A l'issue de ces premiers résultats obtenus en DRIFTS avec un échantillon de catalyseur frais, il semblerait que la cinétique de production des nitrates, et notamment des nitrates de surface, soit ralentie par la présence d'eau dans le mélange réactionnel. Des conclusions similaires ont été obtenues pour l'adsorption des NO_x sur l'alumine [26]. Ceci pourrait expliquer pourquoi, dans nos conditions, la formation des nitrates de surface bidentés est en partie inhibée.

3.3.2. Tests d'adsorption *in situ* réalisés sur le catalyseur modèle stabilisé

Des tests d'adsorption de NO ont également été réalisés sur le catalyseur stabilisé en absence et en présence d'eau. Les Figures III-14 et III-15 présentent l'évolution des spectres infrarouges enregistrés au cours du temps lors de la phase d'adsorption de NO, respectivement en absence et en présence d'eau. Comme nous avons pu l'observer précédemment, dans les premiers instants de la phase d'adsorption, on observe la formation de nitrites de surface bidentés (bande d'absorption centrée à 1230 cm⁻¹ présentant un épaulement à 1320 cm⁻¹). Après 15 minutes, l'intensité de la bande d'absorption correspondant aux nitrites de surface diminue, alors que les bandes correspondant aux nitrates de surface bidentés (1620-1550 cm⁻¹), monodentés (1470-1465 et 1300 cm⁻¹) et de cœur (1430-1325 et 1330-1320 cm⁻¹) apparaissent.

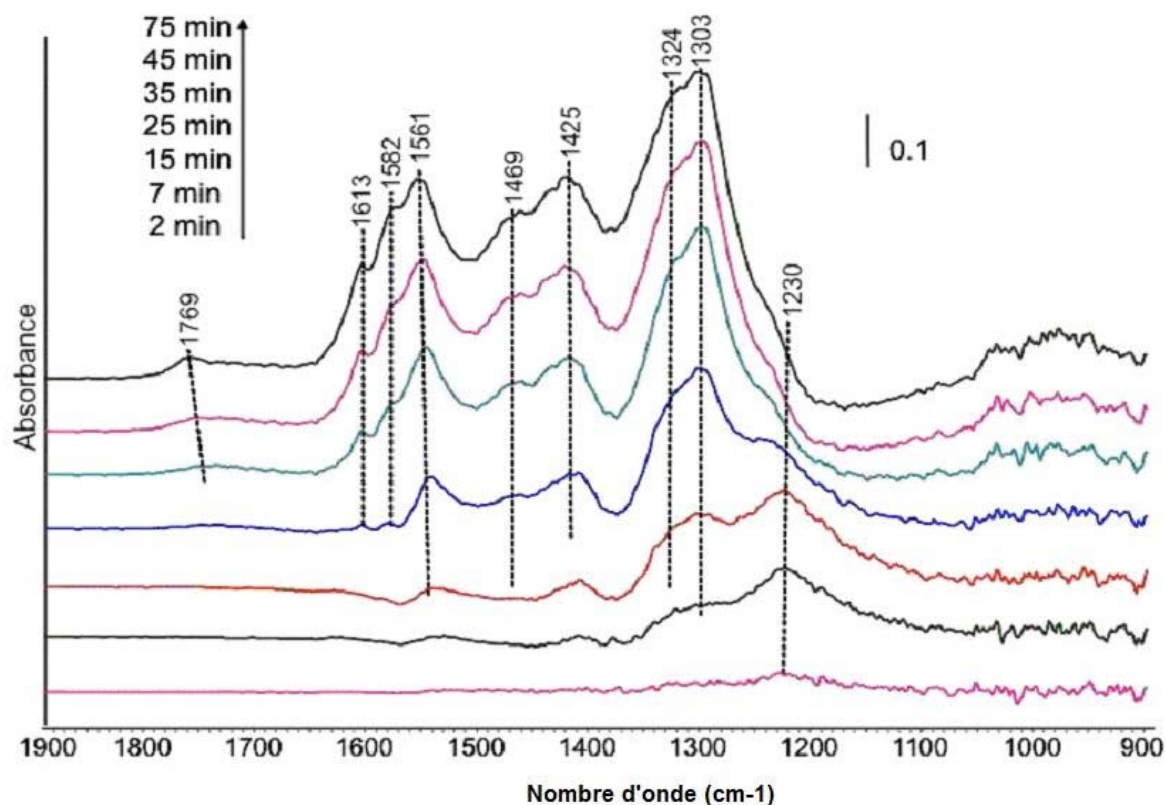


Figure III-14 : Evolution des spectres d'absorption observés en DRIFTS sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ stabilisé lors de l'adsorption de NO (1500 ppm) en présence d'O₂ (10 %) à 300 °C

Nous observons également l'apparition de bandes d'absorption négatives à 3758 and 3726 cm⁻¹ (non présentées sur ces spectres), correspondant au remplacement de groupements hydroxyles par une espèce de type HNO₂ (bande d'absorption large centrée à 3600 cm⁻¹). Enfin, la présence d'une bande d'absorption centrée à 1770 cm⁻¹, à la fin de la période d'adsorption, confirme la formation d'une phase Ba(NO₃)₂ ordonnée correspondant aux nitrates de cœur.

Les résultats obtenus en absence d'eau sont comparables à ceux trouvés dans la littérature avec des catalyseurs NSR modèles [19,20,30], à l'exception de l'accessibilité des sites d'adsorption de l'alumine qui est plus importante dans notre cas compte tenu du faible taux de baryum présent (10%). Pour rendre compte de l'effet de l'eau lors de l'adsorption de NO sur le catalyseur stabilisé, nous avons représenté les cinétiques de transformation/d'apparition des différentes espèces présentes sur le catalyseur.

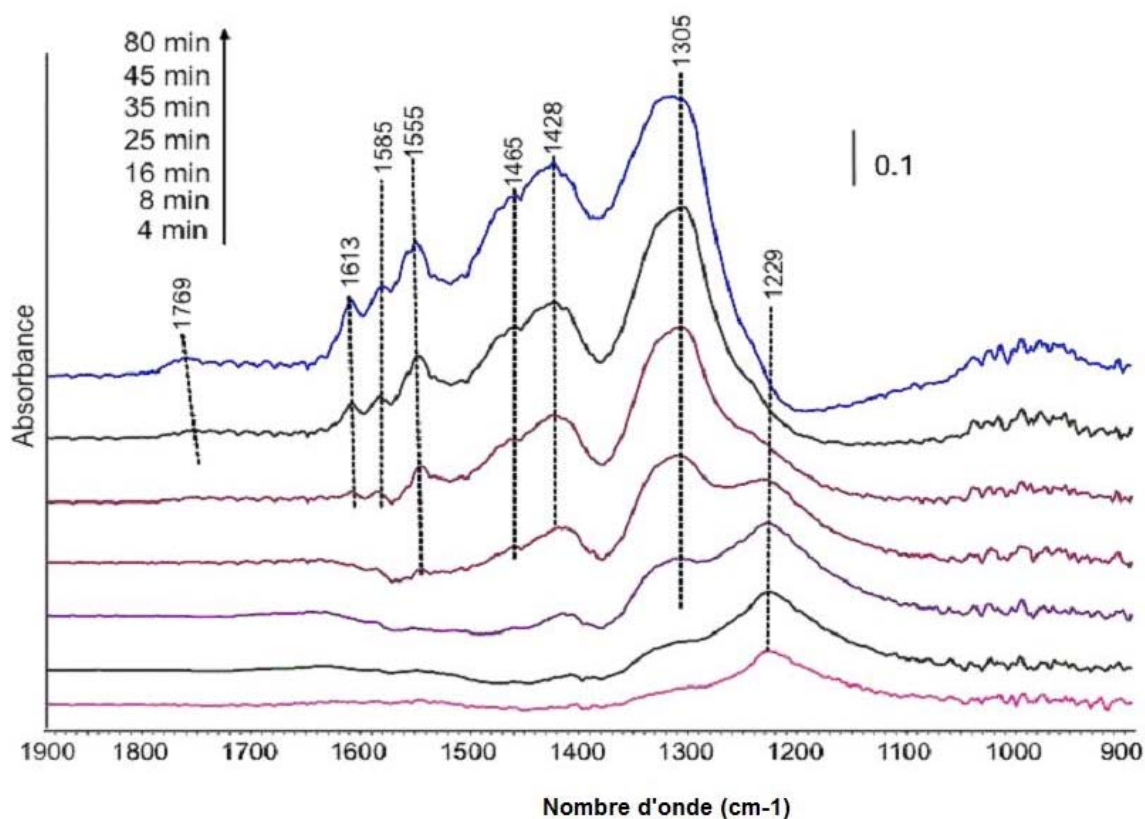


Figure III-15 : Evolution des spectres d'absorption observés en DRIFTS sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ stabilisé lors de l'adsorption de NO (1500 ppm) en présence de 10% d'O₂ et de 1% d'eau à 300 °C

Pour cela, nous avons relevé l'intensité maximale des bandes d'absorbance correspondant aux nitrites (1220 cm⁻¹) et aux nitrates de surface (monodentés à 1310 cm⁻¹ et bidentés à 1560 cm⁻¹) ainsi qu'aux nitrates de cœur (1425 cm⁻¹) au cours du temps. La représentation de l'évolution des intensités maximales des bandes d'absorbance relatives aux différentes espèces permet par conséquent d'avoir une idée de l'évolution de leurs populations respectives au cours du temps. Les Figures III-16(a) et (b) permettent d'observer les cinétiques d'apparition/disparition des différentes espèces citées précédemment.

Dans un premier temps, la comparaison des deux cinétiques permet d'observer un ralentissement de l'oxydation des nitrites bidentés en nitrates dans les premières 20 minutes de la phase d'adsorption lorsque l'eau est présente. Cette étape nécessite la présence d'oxygène activé (O*) pour l'oxydation des nitrites. Les deux espèces à l'origine de la présence de O* étant NO₂ et O₂, il est normal d'observer un ralentissement car comme nous l'avons vu précédemment (§ 1.1.1 et 1.1.2) l'activité d'oxydation du platine est fortement altérée en présence d'eau en raison d'une dissociation de l'oxygène moins importante sur les

sites Pt [18]. De même, le ratio NO_2/NO_x est bien plus faible en présence d'eau (0,40) qu'en absence (0,62) à la saturation.

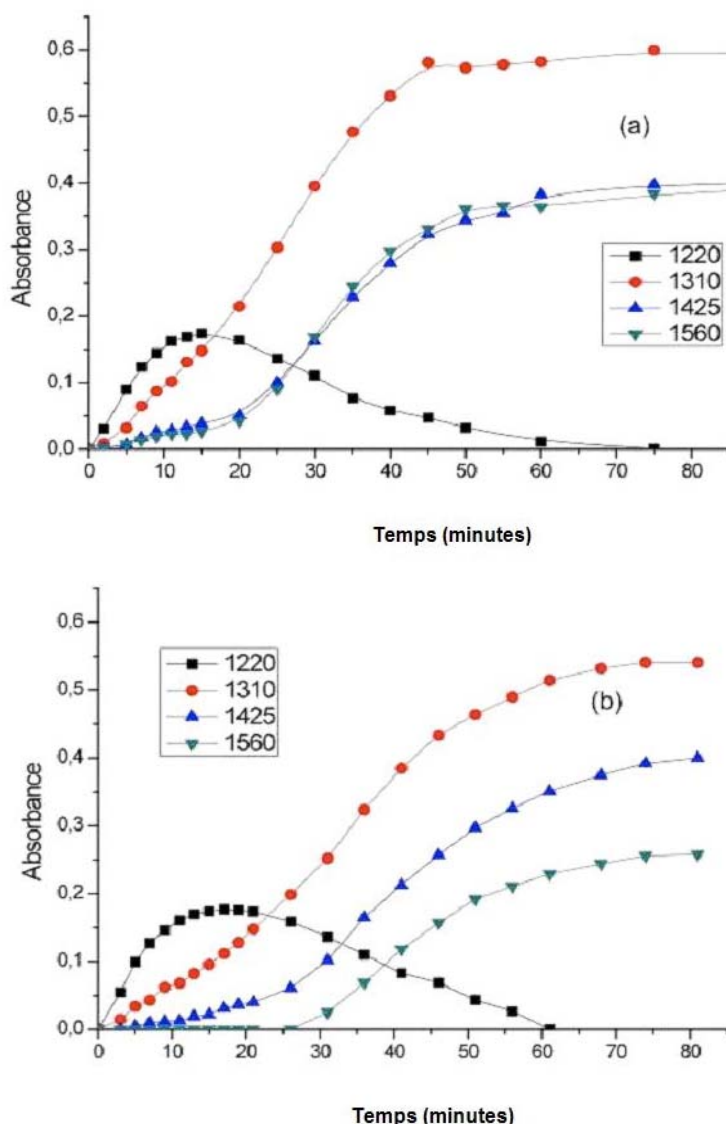


Figure III-16 : Evolution des intensités maximales des bandes d'absorbance observées en DRIFTS lors de l'adsorption de NO (1500 ppm) en présence de 10% d'O₂ sans eau (a) ou avec 1% d'eau (b) à 300 °C sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ stabilisé

Dans un second temps, on observe que lorsque l'eau est absente, les cinétiques de formation des nitrates bidentés et des nitrates de cœur suivent exactement le même profil (Figure III-16(a)). En ce qui concerne l'expérimentation réalisée en présence d'eau, la formation des nitrates bidentés est retardée dans le temps (apparition au bout de 25 minutes ; Figure III-16(b)), et la population obtenue à la saturation paraît moins importante qu'en absence d'eau. Les deux autres populations (nitrates de surface monodentés et nitrates de cœur) ne semblent pas avoir été affectées par la présence d'eau. Si l'on se réfère aux

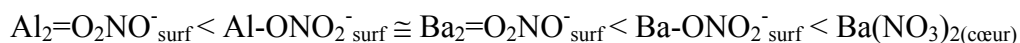
données des Tableaux III-5 (§ 1.3), III-6 et III-7 (§ 1.4), nous pouvons constater que dans les conditions opératoires des expérimentations réalisées sur le catalyseur modèle stabilisé :

- la quantité de NO_x adsorbés à la saturation diminue légèrement en présence d'eau (-12% correspondant aux espèces de surface faiblement adsorbées, désorbées pendant la phase de purge)
- la quantité de NO₂ désorbé diminue au profit de celle de NO en présence d'eau
- la quantité de NO_x adsorbés sur l'alumine diminue sensiblement en présence d'eau

Nous pouvons faire ici quelques suppositions telles que :

- en présence d'eau, la diminution de la population de nitrates bidentés de surface est essentiellement liée à la diminution des espèces présentes sur l'alumine
- en présence d'eau, la formation de nitrates de cœur passe certainement par la formation de nitrates de surface monodentés : oxydation des nitrites en nitrates de surface monodentés puis migration/transformation de ces nitrates en nitrates de cœur

Cela signifie que, si l'on s'intéresse à la stabilité des nitrates formés à la surface du catalyseur modèle, compte tenu des résultats obtenus en TPD et également des observations faites en DRIFTS, il est probable que l'ordre croissant de stabilité de ces espèces puisse être établi tel que :



Le classement proposé reste une hypothèse, mais si l'on considère que les nitrates bidentés de surface les moins stables se forment essentiellement sur l'alumine (Tableaux III-5 du § 1.3 et III-6 du § 1.4), et que les nitrates de baryum sont plus stables que les nitrates d'alumine, ce classement paraît justifié.

De sorte à mettre en évidence les différences observées en DRIFTS lorsque l'eau est présente ou non lors de la phase d'adsorption, nous avons soustrait le spectre IR obtenu au bout de 75 minutes en présence d'eau, au spectre IR obtenu en absence d'eau au même instant (Figure III-17). Comme on peut s'en apercevoir sur le spectre (c), la présence d'un pic d'absorbance correspondant aux nitrates bidentés (à 1615 et 1575 cm⁻¹ ainsi qu'à 1240 cm⁻¹) montre un déficit important de cette population de nitrates en présence d'eau. On s'aperçoit qu'une faible partie des nitrates de surface monodentés (à 1294 cm⁻¹) manque également à proximité de la saturation. Seule la population liée à la présence des nitrates de cœur semble progresser (absorbance négative entre 1430 et 1460 cm⁻¹).

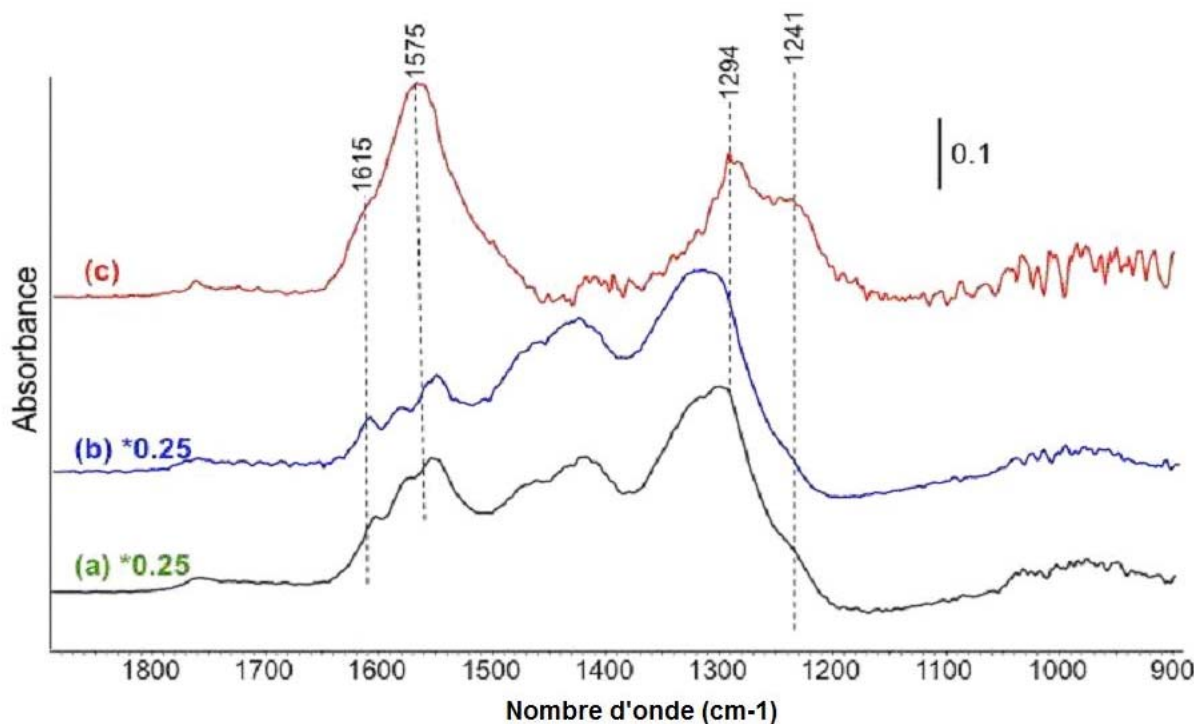


Figure III-17 : Spectre DRIFTS (c) résultant de la différence entre : le spectre DRIFTS obtenu lors de l'adsorption de NO sur Pt/Ba/Al₂O₃ en absence d'eau après 75 minutes (à proximité de la saturation) (a), et le spectre DRIFTS obtenu après adsorption de NO sur Pt/Ba/Al₂O₃ en présence de 1% d'eau après 75 minutes (b). De sorte à être à des échelles d'absorbance identiques, les intensités des spectres (a) et (b) ont été multipliées par 0,25.

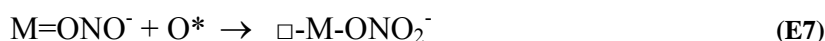
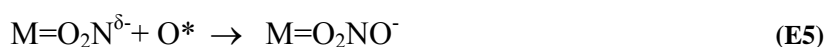
Concernant les nitrates de surface bidentés, l'inhibition partielle de l'adsorption des NO_x sur l'alumine peut expliquer ce phénomène. L'origine correspond certainement à une compétition d'adsorption entre H₂O ou les groupements OH et NO₂ sur les sites Al.

Concernant le devenir des nitrates de surface manquants (mono et bidentés), Szanyi et al. [23] ont montré qu'en présence d'eau une partie des nitrates de baryum de surface se transforme en particules de nitrates de baryum de cœur plus grandes. Il est cependant difficile de statuer sur ce point, même si la tendance semble aller dans ce sens, car les observations réalisées en DRIFTS donnent essentiellement des renseignements sur les phénomènes de surface.

3.4. Discussion

Les différents outils de caractérisation utilisés dans ce chapitre, nous ont permis de mettre en évidence et de comprendre l'effet de l'eau lors de la phase d'adsorption, et également de tirer quelques hypothèses sur son rôle lors de la formation des espèces de surface et de cœur.

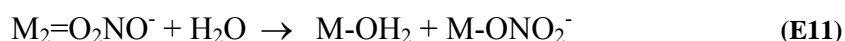
A partir de ces résultats ainsi que des résultats tirés dans la littérature [3,4,19,30,31], nous proposons une série de réactions qui semblent être à l'origine de la formation des espèces de surface (nitrites, nitrates) et de cœur dans une atmosphère oxydante et *en présence d'eau* dans le mélange réactionnel (équations (5) à (16)). Lors des expérimentations réalisées en DRIFTS, nous avons observé la formation de nitrites de surface bidentés lors dans les premiers instants de la phase d'adsorption, décrits par la réaction (2) (§ 3.3.1). Les mécanismes permettant de décrire la formation des différentes espèces de nitrates (monodentés (\square -M-ONO₂⁻), bidentés (M₂=O₂NO⁻) et chélatés (M=O₂NO⁻)) à partir des nitrites de surface (pontés ou chélatés), sont décrits par les équations (5) à (10) :



avec M correspondant à des sites Ba ou Al, et O* à des atomes d'oxygène libres provenant de la dissociation du dioxygène sur des sites Pt (majoritairement).

Nous avons considéré que NO₂ peut également jouer le rôle de l'oxydant lors de cette étape. Les cinétiques permettant de rendre compte de l'évolution des nitrates formés sur le catalyseur modèle (Figures III-16(a) et (b)) indiquent que la formation des nitrates de surface monodentés est prédominante dans les 15 premières minutes de la phase d'adsorption. Ce résultat semble indiquer une voie préférentielle de formation des nitrates de via les équations (7) et (10), et donc de la formation préférentielle de nitrites de surface chélatés en présence d'eau. La formation de nitrates de surface bidentés n'est pas pour autant exclue, elle semble toutefois fortement défavorisée dans ces conditions (Figure III-

16(b)). Cela peut être lié à une compétition entre la formation de nitrates de surface bidentés et l'adsorption/dissociation des molécules d'eau suivant les équations (11) et (12) tel que :



L'étape suivante concerne la formation des nitrates de cœur, à partir de nitrates de surface. Les réactions à l'origine de cette transformation sont présentées au travers des équations (13) à (16):



La formation des nitrates de cœur est majoritairement assurée par les réactions décrites par les équations réactionnelles (13) et (14), et dans une moindre mesure via l'équation (16) au bout d'un certain temps.

Nous proposons que le rôle de l'eau soit essentiellement lié à la nature des nitrites bidentés de surface (chélatés), qui oriente la formation préférentielle de nitrates de surface monodentés, eux mêmes majoritairement à l'origine de la formation des nitrates de cœur. La présence d'eau défavorise la formation des nitrates de surface bidentés, notamment sur l'alumine, et retarde certainement la formation de ces derniers sur le baryum.

Ces résultats, même si ils restent à confirmer, permettent d'envisager une modification de l'approche de la modélisation du stockage des NO_x sur des catalyseurs du type Pt/Ba/ Al_2O_3 . En effet, l'influence de l'eau n'est soit pas prise en compte ou encore pas clairement détaillée dans les modèles existants aujourd'hui [32-36].

4. Conclusion

Cette première partie des travaux, portant sur l'effet de l'eau lors de la phase d'adsorption des NO_x sur un catalyseur NSR modèle, a permis de mettre en évidence certains aspects déjà observés dans de précédents travaux. Il s'agit notamment de l'effet d'inhibition partielle de la fonction d'oxydation du platine, de la déstabilisation des nitrates d'aluminium (de surface) et également de la diminution de la CSN. D'autres points ont également été relevés comme l'obtention d'une capacité de stockage stable dès le premier cycle d'adsorption réalisé sur un catalyseur frais en présence d'eau, l'augmentation du ratio

d'espèces de cœur par rapport aux espèces de surface en présence d'eau, la modification des cinétiques de stockage et également de la nature des espèces formées en présence d'eau.

Au final, l'eau apparaît comme un élément ayant à la fois des propriétés :

- de « catalyseur » pour la formation de nitrate de baryum cristallin : dans ces conditions le ralentissement du stockage des NO_x peut être expliqué par une organisation de la matière différente avec des phénomènes de transport/transfert plus lents.
- « d'inhibition » de la fonction d'oxydation : les molécules d'eau étant majoritaires dans le flux gazeux (5% vol) en comparaison de celles de NO/NO₂, leur dissociation sur les sites Pt entraîne une diminution de l'accès des sites d'oxydation au NO.
- de « déstabilisation » des espèces de surface : la compétition entre les espèces azotées adsorbées et les groupements hydroxyles est en faveur de ces derniers à proximité des sites Pt.
- de « frittage » des particules de platine notamment : même si la présence d'eau stabilise immédiatement la CSN du catalyseur NSR modèle, elle entraîne une évolution du rapport NO₂/NO_x lors de la phase de stabilisation qui est expliquée, dans la bibliographie, par une augmentation de la taille des particules de Pt.

Il va être intéressant de comparer ces résultats, et les hypothèses faites, avec ceux qui seront obtenus en présence de NC (Noir de Carbone). L'eau aura t'elle un rôle toujours aussi important vis à vis de la formation des nitrates de surface ou de cœur ? La stabilité des espèces formées sera t'elle la même ? L'eau interagira t'elle avec le NC, ou *vice versa*, le NC aura t'il un effet sur l'interaction entre l'eau et la surface du catalyseur modèle ? Y aura t'il une compétition entre le stockage des NO_x et celui des carbonates ou encore, le piégeage de NO₂ et la réaction entre NO₂ et le NC ?

Voici autant que questions auxquelles nous allons essayer de répondre, ou tout du moins, d'apporter des éléments de réponses dans le prochain chapitre, pour améliorer l'état des connaissances sur les interactions suies/NO_x/H₂O dans les catalyseurs de type DPNR.

Références bibliographiques :

- [1] F. Frola, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 126 (2007) 81–89.
- [2] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, *Catalysis Today* 151 (2010) 330–337.
- [3] E. C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 357–367.
- [4] C. M. L. Scholz, V. R. Gangwal, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 143–150.
- [5] R. D. Clayton, M. P. Harold, V. Balakotaiah, C. Z. Wan, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 662–676.
- [6] D. Bhatia, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Catal. Today* 151 (2010) 314–329.
- [7] L. Olsson, E. Fridell, *J. Catal.* 210 (2002) 340–353.
- [8] B. M. Shakya, M. P. Harold, V. Balakotaiah, *Catal. Today* 184 (2012) 27–42.
- [9] E. Xue, K. Seshan, J. R. H. Ross, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1996) 65–79.
- [10] A. Lindholm, N. W. Currier, E. Fridell, A. Yezerets, L. Olsson, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 78–87.
- [11] L. Castoldi, L. Lietti, I. Nova, R. Matarrese, P. Forzatti, F. Vindigni, S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 416–423.
- [12] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormählen, A. Hinz, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 85–90.
- [13] C. Verrier, J. H. Kwak, D. H. Kim, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Catalysis Today* 136 (2008) 121–127.
- [14] L. J. Gill, P. G. Blakeman, M. V. Twigg, A. P. Walker, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 157–164.
- [15] S. S. Chaugule, A. Yezerets, N. W. Currier, F. H. Ribeiro, W. N. Delgass, *Catal. Today* 151 (2010) 291–303.
- [16] W. S. Epling, J. E. Parks, G. C. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, L. E. Campbell, *Catal. Today* 96 (2004) 21–30.
- [17] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, W. P. Partridge, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255–264.
- [18] J. Szanyi, J. H. Kwak, D. H. Kim, X. Wang, J. Hanson, R. J. Chimentao, C. H. F. Peden, *Chem. Commun.* (2007) 984–986.
- [19] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, *J. Catal.* 222 (2004) 377–388.
- [20] J. Szanyi, J. H. Kwak, R. J. Chimentao, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2661–2669.
- [21] J. H. Kwak, D. Mei, C.-W. Yi, D. H. Kim, C. H. F. Peden, L. F. Allard, J. Szanyi, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 17–22.
- [22] S. S. Mulla, N. Chen, L. Cumarantunge, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro, *Catal. Today* 114 (2006) 57–63.
- [23] J. Szanyi, J. H. Kwak, D. H. Kim, X. Wang, R. Chimentao, J. Hanson, W. S. Epling, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4678–4687.
- [24] C. M. L. Scholz, K. M. Nauta, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2843–2855.
- [25] D. H. Kim, J. H. Kwak, J. Szanyi, S. D. Burton, C. H. F. Peden, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 233–239.
- [26] W. S. Epling, G. C. Campbell, J. E. Parks, *Catal. Lett.* (2003) 90, 45–56.
- [27] R. J. Hendershot, R. Vijay, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Appl. Surf. Sci.* (2006) 252, 2588–2592.
- [28] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* (2001) 105, 12732–12745.
- [29] B. M. Weiss, K. B. Caldwell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C* (2011) 115, 6561–6570.
- [30] L. Castoldi, R. Bonzi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, S. Dzwigaj, *J. Catal.* (2011) 282, 128–144.
- [31] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh, *Catal. Letters* (2000) 66, 71–74.
- [32] H. Mahzoul, J.F. Brillhac, P. Gilot, *Appl. Catal. B: Env.* (1999) 20, 47–55.
- [33] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, *J. Phys. Chem. B* (2001) 105, 6895–6906.
- [34] F. Laurent, C.J. Pope, H. Mahzoul, L. Delfosse, P. Gilot, *Chem. Eng. Sci.* (2003) 58, 1793–1803.
- [35] D. Bhatia, R.W. McCabe, M.P. Harold, V. Balakotaiah, *J. Catal.* (2009) 206, 106–119.
- [36] N. Rankovic, A. Nicolle, D. Berthout, P. Da Costa, *Catal. Com.* (2010) 12, 54–57.

Chapitre IV

*Effet du contact catalyseur/noir de carbone sur l'adsorption
des NO_x à 300°C en fonction de la composition du mélange
réactionnel*

Effet du contact catalyseur/noir de carbone sur l'adsorption des NO_x à 300°C en fonction de la composition du mélange réactionnel

1. Etude préliminaire: Influence de la présence de CO ₂ dans le mélange réactionnel sur l'adsorption des NO _x	- 118 -
2. Effet du contact entre le catalyseur et le noir de carbone sur l'adsorption des NO _x	- 120 -
2.1. Phase d'adsorption des NO _x	- 121 -
2.1.1. En absence de vapeur d'eau	- 121 -
2.1.2. En présence de vapeur d'eau.....	- 125 -
2.2. Phase de purge	- 128 -
2.3. Discussion.....	- 131 -
3. Effet de la présence de noir de carbone sur la décomposition des NO _x	- 135 -
3.1. Désorption en température programmée (TPD)	- 135 -
3.2. Discussion.....	- 138 -
4. Caractérisation des catalyseurs en mélange avec le NC.....	- 141 -
4.1. DRX.....	- 142 -
4.2. DRIFTS.....	- 144 -
5. Conclusion.....	- 146 -
Références bibliographiques	- 148 -

Afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes se produisant au sein des catalyseurs quatre voies, l'adsorption des NO_x sur les catalyseurs modèles Pt/Al₂O₃ et Pt/Ba/Al₂O₃ en mélange avec du noir de carbone (NC), préparés selon le protocole décrit au chapitre II de ce manuscrit, a été étudiée. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus en absence de noir de carbone dans le lit catalytique dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, les expériences décrites dans ce chapitre ont été réalisées selon le même protocole que celles présentées dans le paragraphe I du chapitre III de ce manuscrit qui est constitué d'un cycle comportant trois phases:

1. adsorption des NO_x à 300°C durant 1 heure sous 300ppm NO, 10% O₂, 0 ou 5% H₂O
2. purge sous azote à 300°C durant 48 minutes suivie d'une baisse de la température à 150°C
3. désorption en température programmée (TPD) sous azote de 150°C à 600°C avec une rampe de montée en température de 5°C/min

Avant chaque cycle d'expériences un prétraitement du catalyseur est effectué à 300°C sous un flux contenant 2% H₂ dans N₂ durant 20 minutes. Il est à noter que les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus après stabilisation de la surface du catalyseur via la réalisation de 4 cycles d'expériences consécutifs en présence du NC.

L'intérêt de ce travail est d'une part de mieux définir l'impact du contact catalyseur/NC sur la stabilité des espèces azotées adsorbées. D'autre part nous avons cherché à évaluer l'influence de la présence de l'eau dans le mélange réactionnel sur l'adsorption des NO_x lorsque le catalyseur est en contact avec le noir de carbone et, inversement, l'impact de la présence du NC sur l'inhibition de l'adsorption des NO_x par l'eau.

1. Etude préliminaire: Influence de la présence de CO₂ dans le mélange réactionnel sur l'adsorption des NO_x

Il a été montré au chapitre III que la présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel diminue la capacité d'adsorption des NO_x du fait d'une interaction entre l'eau et la surface du catalyseur entraînant une inhibition partielle de la fonction d'oxydation du platine et de la formation d'espèces de surface, principalement présentes sur l'alumine, et une modification des cinétiques de formation des espèces azotées adsorbées en surface. Le fait d'introduire, dans le réacteur, une suie modèle (le noir de carbone (NC)) en contact avec le

catalyseur conduit nécessairement, lors de l'injection du mélange réactionnel, à une oxydation partielle du NC. Cette réaction, qui s'opère au cours de la phase d'adsorption simultanément à l'adsorption des NO_x , libère du CO_2 . Il est donc important, avant d'étudier l'influence du contact « Catalyseur/NC » sur l'adsorption des NO_x , de définir l'impact de la présence de CO_2 dans le mélange réactionnel. La Figure IV-1 compare les quantités de NO_x adsorbés au cours du temps en fonction de la composition du mélange réactionnel utilisé au cours de la phase d'adsorption: NO (300ppm), O_2 (10%), H_2O (0 ou 5%), CO_2 (0 ou 850ppm). Le choix d'étudier l'influence de la présence de CO_2 dans le mélange réactionnel par l'injection de faibles quantités a été fait afin d'être représentatif des émissions de CO_2 générées lors de la combustion du NC lorsque ce dernière est mis en contact avec le catalyseur.

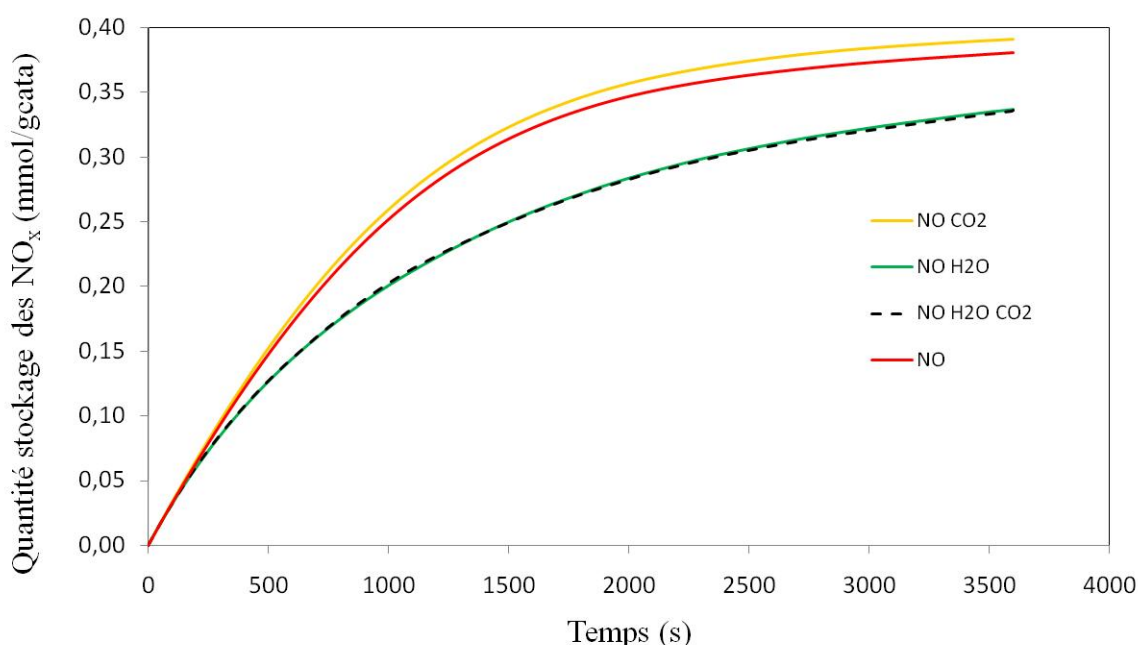


Figure IV-1 : Evolution des quantités de NO_x stockés au cours de la phase d'adsorption sur le catalyseur $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ en présence de 300ppm NO , 10% O_2 , 0 ou 5% H_2O , 0 ou 850ppm CO_2 à 300°C.

Nous pouvons constater que l'introduction d'une faible quantité de CO_2 (850ppm) dans le mélange réactionnel n'impacte ni les quantités de NO_x stockés ni les cinétiques d'adsorption, que le mélange réactionnel contienne de l'eau ou non. Ce résultat peut sembler surprenant en comparaison avec certains travaux présentés dans la littérature [1-4] qui observent, sur des catalyseurs de composition similaire, une inhibition de l'adsorption des NO_x en présence de CO_2 dans le mélange réactionnel. Cependant, les études menées à ce sujet ont été réalisées en présence de 8 à 10% de CO_2 dans le mélange réactionnel. De plus, Corbos et al. [2] ainsi que Epling et al. [3] ont montré que l'effet inhibiteur de CO_2 augmente avec la

température de réaction. Les faibles concentrations en CO₂ injecté dans le cas de notre étude ainsi que la température de 300°C peuvent expliquer l'absence d'effet de ce composé sur le stockage des NO_x pour le catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃.

Les quantités de NO_x désorbés lors des phases de purge et les caractéristiques des émissions de NO et NO₂ observées au cours des TPD, qui ont suivies les différentes adsorptions présentées ci-dessus, sont reportées dans le Tableau IV-1. En accord avec les résultats obtenus au cours de la phase d'adsorption, l'introduction de 850ppm de CO₂ dans le mélange réactionnel constituant la phase d'adsorption ne modifie pas significativement la nature et les quantités des espèces azotées adsorbées.

Tableau IV-1: Quantités de NO_x désorbés durant les phases de purge, répartitions et températures de désorption maximales (Tmax) des NO_x pendant les TPD réalisées sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ stabilisé après adsorption des NO_x sous différentes atmosphères.

Mélange réactionnel au cours de la phase d'adsorption	Quantité désorbée au cours de la phase de purge (mmol/g _{cata})	TPD			
		Désorption sous forme de NO ₂		Désorption sous forme de NO	
		Répartition (%)	Tmax (°C)	Répartition (%)	Tmax (°C)
NO	0,085	29	364	71	399
NO, CO ₂	0,086	26	367	74	400
NO, H ₂ O	0,039	29	383	71	425
NO, H ₂ O, CO ₂	0,040	19	376	81	409

2. Effet du contact entre le catalyseur et le noir de carbone sur l'adsorption des NO_x

La Figure IV-2 présente un résultat typique des émissions de NO_x et de CO₂ obtenues au cours d'un cycle d'adsorption-désorption en présence d'un mélange catalyseur/NC dans le réacteur. Nous pouvons constater que les profils d'émissions de NO et NO₂ sont proches de ceux rencontrés en absence de NC dans le lit catalytique (cf Figure III-1). Des émissions de CO₂ sont de plus observées tout au long de l'expérience. Ces dernières proviennent de l'oxydation du NC. Il est intéressant de noter que les émissions instantanées de CO₂ sont, tout au long du cycle d'expériences relativement faibles (<60ppm). Leur évolution au cours du cycle adsorption-désorption sera discutée dans la suite de ce chapitre conjointement à l'étude des émissions de NO_x.

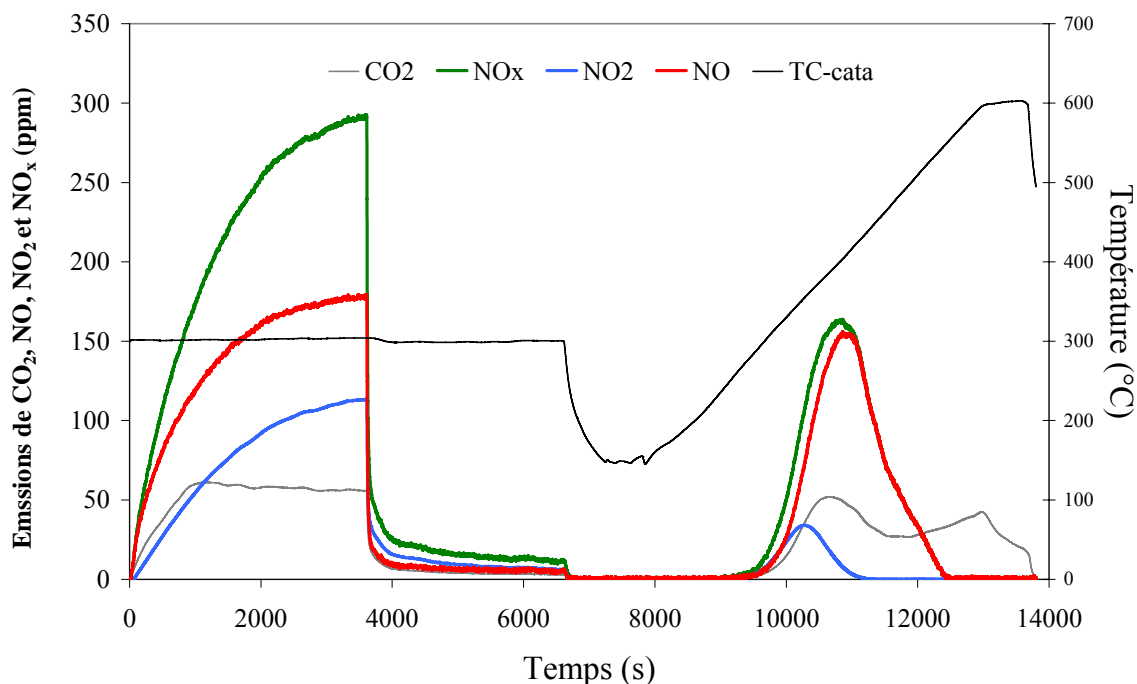


Figure IV-2 : Adsorption des NO_x (300ppm NO, 10%O₂, 300°C, 60NL/h) suivie d'une TPD sous N₂ sur un mélange en contact faible de 0,657g de Pt/Ba/Al₂O₃ et de 0,110g de NC.

2.1. Phase d'adsorption des NO_x

2.1.1. En absence de vapeur d'eau

L'évolution des quantités de NO_x stockés, au cours du temps, sur le catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃ en présence du mélange réactionnel constitué de NO (300ppm) et O₂ (10%) et mis ou non en contact avec du NC dans le réacteur est présentée sur la Figure IV-3. Les résultats obtenus pour les deux contacts catalyseur/noir de carbone "faible" et "fort", tels que décrits dans le chapitre II, sont reportés. Il apparaît clairement que lorsque le catalyseur est mis en contact avec du NC la cinétique d'adsorption des NO_x est ralentie. Ce phénomène est d'autant plus important que le contact entre le catalyseur et le NC est plus fort. En effet, lorsque le contact catalyseur/NC est faible, l'effet inhibiteur du NC sur l'adsorption des NO_x n'est observé qu'après 300s d'exposition au mélange réactionnel. Au contraire, dans le cas d'un contact fort les quantités de NO_x stockés sont, dès les premiers instants, inférieures à celles mesurées en absence de NC dans le lit catalytique. En se référant aux mécanismes réactionnels proposés dans la littérature [3,11,12], une interprétation possible de ce résultat peut être qu'en contact faible avec le catalyseur, le NC affecte essentiellement les sites d'adsorption impliqués dans l'adsorption des NO_x via la formation directe des nitrates de

surface (sites éloignés des sites Pt). Dans le cas d'un contact plus intime entre le catalyseur et le NC, ce dernier aurait également une action sur les sites responsables de l'adsorption "rapide" des NO_x conduisant à la formation d'espèces nitrites (à proximité des sites Pt).

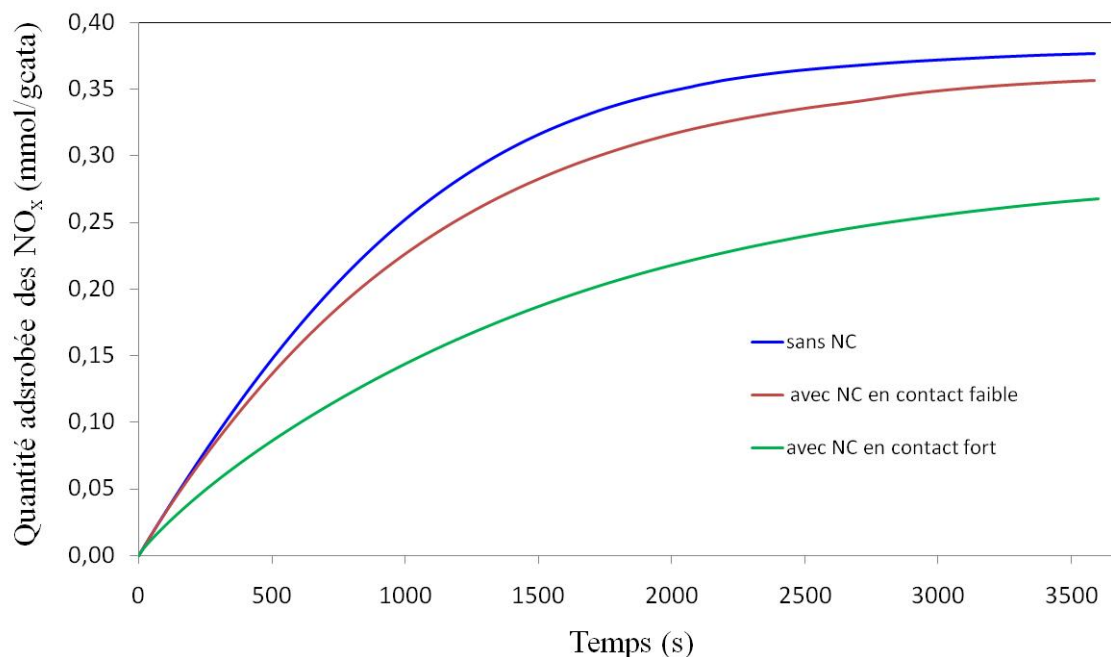


Figure IV-3 : Evolution des quantités de NO_x stockés au cours de la phase d'adsorption (300ppm NO , 10% O_2), à 300°C , sur le catalyseur $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ en absence ou présence de NC en contact faible ou fort.

Il est également intéressant de remarquer que, pour le mélange en contact faible, bien que la présence de NC dans le lit catalytique diminue les vitesses de stockage des NO_x , la saturation du catalyseur est atteinte au bout d'une heure d'exposition au mélange réactionnel. La capacité d'adsorption des NO_x du catalyseur est alors inférieure à celle mesurée en absence de noir de carbone dans le lit catalytique. En présence du mélange catalyseur/NC en contact fort, bien que la saturation ne soit pas tout à fait atteinte au bout d'une heure d'exposition au mélange réactionnel, il semble que la quantité de NO_x stockés tende, comme pour le mélange en contact faible, à se stabiliser à une valeur inférieure à celle mesurée en absence de noir de carbone dans le lit catalytique. Ainsi, lorsque le catalyseur est en contact avec du NC, non seulement les cinétiques d'adsorption sont ralenties mais une inhibition partielle de la capacité d'adsorption des NO_x du catalyseur est également observée. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs qui, pour certains, l'ont attribué à une diminution de la concentration locale en NO_2 , du fait de la consommation de NO_2 lors de l'oxydation des suies

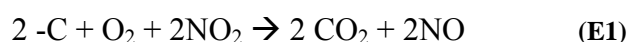
[5-7]. D'autres auteurs [8,9] ont proposé l'existence d'une compétition entre la formation de carbonates et de nitrates de baryum en phase pauvre.

Le Tableau IV-2 présente les quantités de NO_x stockés au cours de la phase d'adsorption réalisée sous NO (300ppm) et O₂ (10%) en absence ou en présence de noir de carbone, le rapport NO₂/NO_x après une heure d'exposition et la variation de la quantité de NO_x stockés due à la présence du noir de carbone ($\Delta_{\text{NSC-NC}}$). Les quantités de CO₂ émis (exprimées en mmol par gramme de carbone initialement présent dans le réacteur) sont également reportées. Nous pouvons constater que la perte de capacité d'adsorption des NO_x du catalyseur modèle au bout d'une heure d'exposition au mélange réactionnel, du fait de la présence du NC, est près de six fois plus importante pour le mélange catalyseur/NC en contact fort par rapport au mélange en contact faible.

Tableau IV-2: Quantités de NO_x stockés (CSN en mmol/g_{cata}), de CO₂ émis (mmol/g_{ci}), rapport NO₂/NO_x en fin de la phase d'adsorption (300ppm NO, 10%O₂) sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ et variation de la quantité de NO_x stockés ($\Delta_{\text{NSC-NC}}$) liée à la présence du noir de carbone.

Nature du contact catalyseur/NC	Quantité de NO adsorbé (mmol/g _{cata})	$\Delta_{\text{NSC-NC}}$ (%)	CO ₂ émis (mmol/g _{ci})	Rapport NO ₂ /NO _x
sans NC	0,38	-	-	0,62
Faible	0,36	5	1,56	0,43
Fort	0,27	29	1,76	0,35

Il est intéressant d'observer également que les quantités de CO₂ émis, issues de l'oxydation du carbone par le mélange NO/O₂, varient avec la nature du contact entre le NC et le catalyseur. Une augmentation de 13% de la quantité de CO₂ émis est en effet observée avec un contact fort par rapport au test mené en présence d'un contact faible. La Figure IV-4 révèle que la vitesse spécifique (exprimée en mg de carbone/(s·g_{ci})) d'oxydation du carbone, tout au long de la phase d'adsorption, est d'autant plus importante que le contact entre le NC et le catalyseur est fort. Il est établi [15] qu'à 300°C l'oxydation du carbone en présence de NO₂ et O₂ dans le mélange réactionnel s'opère selon :



Jeguirim et al. [16] ont montré que la présence d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ en contact faible avec le NC engendre une augmentation de la vitesse d'oxydation du carbone mais ne modifie pas le

mécanisme réactionnel. La présence du catalyseur permet également la réaction d'oxydation du NC en présence d'un mélange composé de NO et O_2 du fait de l'oxydation du NO en NO_2 par le catalyseur. Ainsi, la diminution du rapport NO_2/NO_x observée au cours du travail présenté dans ce manuscrit (Tableau IV-2), lorsque le catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est en contact avec le NC, s'explique par le fait qu'une fraction du NO_2 formé par l'oxydation de NO sur les sites Pt réagit avec le NC pour oxyder ce dernier selon la réaction (1).

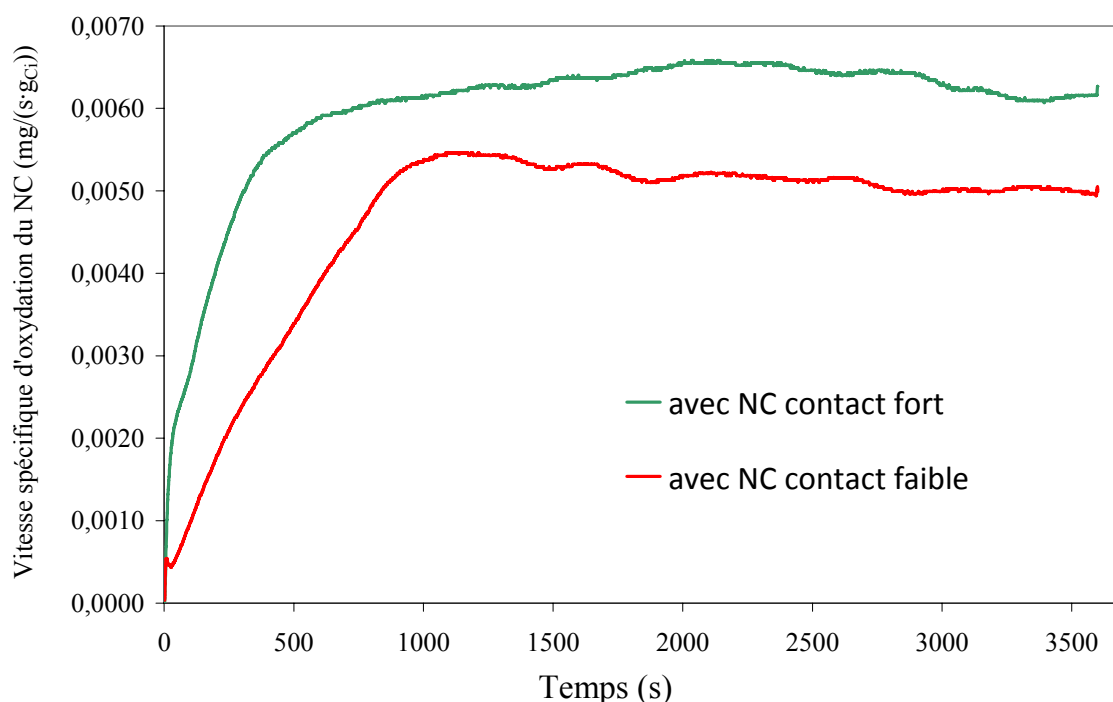


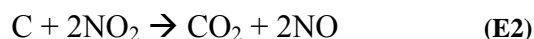
Figure IV-4 : Vitesse spécifique d'oxydation du noir de carbone ($\text{mg}/(\text{s}\cdot\text{g}_{\text{Ci}})$) au cours de la phase d'adsorption ($300\text{ppm NO} + 10\%\text{O}_2$) réalisée en présence des mélanges NC/catalyseur $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en contact faible et fort.

Afin de vérifier si la réaction d'oxydation du NC par NO entre en compétition avec le stockage de NO_2 , les émissions de NO_2 mesurées à la fin de la phase d'adsorption et rapportées à la quantité totale de NO_x présents dans le flux gazeux (NO_2/NO_x), en absence et en présence de NC, ont été comparées (Tableau IV-3). Le calcul du rapport entre les émissions "déficitaires" de NO_2 observées en présence de NC dans le lit catalytique ($\Delta_{\text{NO}_2/\text{NO}_x}$) et les émissions de CO_2 rapportées à la quantité totale de NO_x présents dans le flux gazeux (CO_2/NO_x), conduit, quel que soit le type de contact établi entre le NC et le catalyseur, à l'obtention de valeurs légèrement supérieures à 1.

Tableau IV-3: Variation des émissions de NO₂ ($\Delta\text{NO}_2/\text{NO}_x$) en fin de phase d'adsorption (300ppm NO, 10% O₂) liées à la présence de NC dans le lit catalytique et rapport $\Delta\text{NO}_2/(\text{CO}_2/\text{NO}_x)$

Nature du contact catalyseur/NC	Rapport NO ₂ /NO _x	$\Delta\text{NO}_2/\text{NO}_x$	Rapport CO ₂ /NO _x	Rapport $\frac{\Delta\text{NO}_2/\text{NO}_x}{(\text{CO}_2/\text{NO}_x)}$
Absence de NC	0,62	-	-	-
Faible	0,43	0,19	0,17	1,1
Fort	0,35	0,27	0,22	1,2

Ce résultat confirme d'une part que l'oxydation du carbone s'opère majoritairement selon la réaction 1. Les valeurs légèrement supérieures à 1 obtenues pour ce rapport, notamment dans le cas d'un contact fort, sont attribuées à la participation de la réaction directe entre le carbone et NO₂ selon :



En accord avec la littérature [16], cette réaction n'est cependant pas majoritaire en présence d'un excès d'O₂ dans le mélange réactionnel. D'autre part, ce résultat nous permet d'affirmer que la diminution du rapport NO₂/NO_x, observée en présence de NC dans le réacteur, est uniquement due à la réaction d'oxydation de NC. La fonction oxydante du catalyseur n'est donc pas affectée par la présence du NC et, contrairement aux hypothèses émises par certains auteurs [5-7], l'inhibition partielle de l'adsorption des NO_x en présence de NC n'est pas attribuée à une diminution locale de la concentration en NO₂.

Remarque : Ce calcul a été réalisé dans le cas du contact faible et du contact fort bien que pour ce dernier, la saturation du catalyseur ne soit pas tout à fait atteinte. A la saturation, les émissions de NO₂ seront légèrement plus importantes et de ce fait le rapport $\Delta\text{NO}_2/\text{NO}_x / (\text{CO}_2/\text{NO}_x)$ augmentera également ce qui ne fait que renforcer l'observation que la perte de capacité d'adsorption due à la présence du NC n'est pas liée à une compétition entre l'adsorption de NO₂ et la réaction de ce dernier avec le NC.

2.1.2. En présence de vapeur d'eau

La Figure IV-5 compare l'évolution des quantités de NO_x stockés lors de la phase d'adsorption réalisée sous un mélange réactionnel contenant de la vapeur d'eau (300ppm NO, 10%O₂, 5%H₂O) sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ avec celles obtenues en présence des mélanges catalyseur/NC, en contact faible et fort.

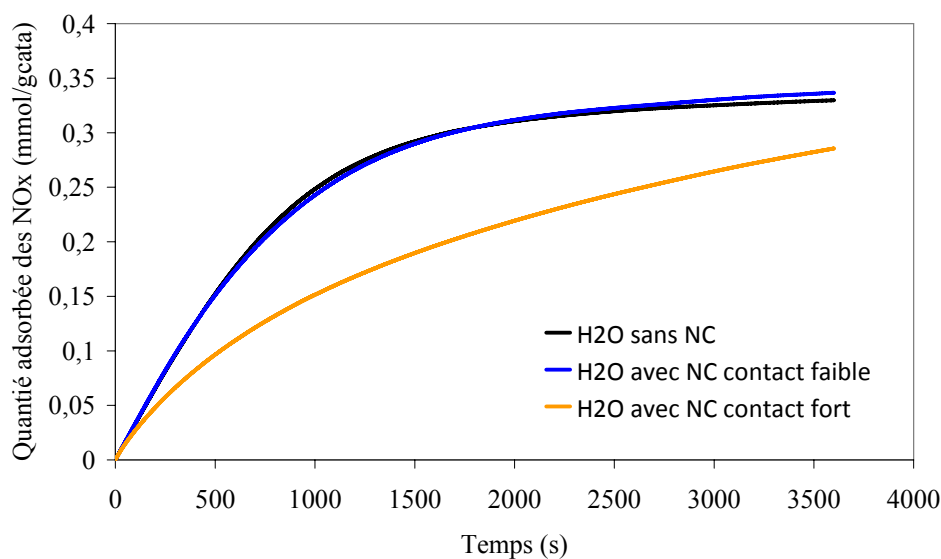


Figure IV-5 : Evolution des quantités de NO_x stockés au cours de la phase d'adsorption en présence de vapeur d'eau (300ppm NO, 10% O₂, 5% H₂O), à 300°C, sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ en absence ou présence de NC en contact faible ou fort

Contrairement aux résultats obtenus lors des phases d'adsorption réalisées en absence d'eau, l'établissement d'un contact faible entre le NC et le catalyseur ne présente pas d'influence ni sur la capacité d'adsorption des NO_x ni sur la cinétique d'adsorption. Un effet de la nature du contact catalyseur/NC est par contre toujours observé. Ainsi dans le cas d'un contact fort, une inhibition de l'adsorption des NO_x est constatée dès les premiers instants de l'exposition du catalyseur au mélange réactionnel quelle que soit la composition du flux réactionnel (présence ou absence d'eau).

Bien qu'il n'y ait pas d'influence de la présence de NC en contact faible sur l'adsorption des NO_x en présence de vapeur d'eau dans le lit catalytique, une diminution de 35% du rapport NO₂/NO_x mesuré en fin de phase d'adsorption est observée selon que l'adsorption se déroule en présence ou absence de NC en contact faible (Tableau IV-4). Ce résultat est lié à l'oxydation du NC par NO₂. Les émissions de NO₂, mesurées à la fin de l'adsorption réalisée en présence d'eau et en absence ou en présence de NC et rapportées à la quantité totale de NO_x présente dans le flux gazeux, sont comparées et analysées dans le Tableau IV-4 selon le même raisonnement que celui développé ci-dessus pour les expériences menées en absence de vapeur d'eau. Il apparaît que, quel que soit le type de contact établi entre le NC et le catalyseur, le rapport entre les émissions "déficitaires" de NO₂ observées en présence de NC dans le lit catalytique ($\Delta_{\text{NO}_2/\text{NO}_x}$) et les émissions de CO₂ (CO₂/NO_x) tend vers

une valeur comprise entre 0,7 et 0,8. A première vue ce rapport, inférieur à 1, est surprenant car l'oxydation du carbone à cette température de 300°C nécessite obligatoirement la participation de NO₂ pour déstabiliser les complexes de surface –C(O) [19-20]. La réaction globale majoritaire d'oxydation du carbone est alors la réaction (1). Une faible participation de la réaction (2) est également possible. De ce fait le rapport entre les émissions de NO et CO₂ générées par l'oxydation du carbone sont comprises entre 1 et 2. Il semble donc que, pour les adsorptions menées en présence d'eau et de NC dans le réacteur la quantité de NO₂ disponible à l'oxydation du carbone soit supérieure à la quantité de NO₂ présente dans le flux gazeux lors des adsorptions menées en présence d'eau sans NC. Il a été montré au chapitre III, en accord avec la littérature [21-23], que la présence d'eau dans le mélange réactionnel inhibe partiellement la fonction d'oxydation du catalyseur et l'accessibilité aux sites Al³⁺ du fait d'une modification des propriétés acido-basique de la surface par l'augmentation du nombre de groupements hydroxyles. Une explication possible à l'augmentation de la quantité de NO₂ en présence de NC est que ce dernier prévient l'inhibition de la fonction oxydante par l'eau. Ce résultat peut s'expliquer par une évolution de la dispersion métallique ou l'augmentation de l'adsorption dissociative d'O₂ par la présence de carbone en contact avec les sites Pt.

Il est également important de noter que la vitesse d'oxydation du carbone augmente en présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel (comparaison de la Figure IV-4 et du Tableau IV-4). Cet effet promoteur de l'eau est cependant plus important lorsque le contact catalyseur/NC est faible (17%) que pour un contact fort (7%). L'effet promoteur de l'eau sur l'oxydation du carbone a déjà été mis en évidence et attribué à la formation d'acide nitrique et nitreux suite à la réaction entre NO₂ et H₂O [17, 18]. Bien que ces acides soient formés en faibles quantités, leur participation dans le mécanisme réactionnel de l'oxydation du carbone, via la formation de complexes –C(OH) a été mise en évidence [18].

Tableau IV-4 : Rapport NO₂/NO_x à l'issue de la phase d'adsorption (300ppm NO, 10% O₂, 5% H₂O) en fonction de la présence ou non de NC dans le lit catalytique ; Variation des émissions de NO₂ (Δ_{NO_2/NO_x}) liées à la présence de NC et rapport $\Delta_{NO_2/NO_x}/(CO_2/NO_x)$.

Nature du contact catalyseur/NC	Rapport NO ₂ /NO _x	Δ_{NO_2/NO_x}	Rapport CO ₂ /NO _x	Rapport $\Delta_{NO_2/NO_x}/(CO_2/NO_x)$	v _{CO2} (mg/(s·gC _i))
Absence de NC	0,40	-	-	-	-
Faible	0,26	0,14	0,21	0,7	6,5 ^E -3
Fort	0,21	0,19	0,23	0,8	6,5 ^E -3

Le Tableau IV-5 présente l'influence de la présence du NC dans le lit catalytique, en fonction de nature du contact avec le catalyseur, sur les quantités de NO_x adsorbés en présence de 5% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel ($\Delta_{\text{NSC-NC/H}_2\text{O}}$). L'effet de l'injection de la vapeur d'eau sur les quantités de NO_x adsorbés sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ et les mélanges catalyseur/NC étudiés est également reporté ($\Delta_{\text{NSC-H}_2\text{O}}$).

Tableau IV-5 : Quantités de NO_x adsorbés en présence de 300ppm NO, 10% O₂ et 5% H₂O sur le catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃ et taux de diminution de la capacité stockage des NO_x (CSN) en présence de noir de carbone et de vapeur d'eau en fonction du contact.

Nature du contact	Quantité adsorbée (mmol/gcata)	$\Delta_{\text{NSC-NC/H}_2\text{O}}$ (%)	$\Delta_{\text{NSC-H}_2\text{O}}$ (%)
sans NC	0,33	-	13
faible	0,33	0	8
Fort	0,27	22	0

L'analyse du Tableau IV-5 montre que les effets inhibiteurs de l'eau et du noir de carbone ne sont pas cumulés, que le NC soit en contact fort ou faible avec le catalyseur. Ainsi en présence d'un contact fort entre le catalyseur et le NC l'effet inhibiteur de l'eau tend à disparaître et celui du à la présence du NC décroît de 29% à 22%. De la même manière, en présence d'un contact catalyseur/NC faible, l'impact de la présence d'eau sur la capacité d'adsorption décroît de 13% à 8% alors que celui du NC devient inexistant.

2.2. Phase de purge

Les quantités de NO_x désorbés et de CO₂ émis à l'issue de la phase d'adsorption, lorsque le catalyseur ou les mélanges catalyseur/NC sont placés sous flux d'azote à la température à laquelle l'adsorption a été menée (300°C) sont présentées dans le Tableau IV-6. Nous pouvons constater que, quelle que soit la nature du contact, comme en absence de NC dans le réacteur, la présence d'eau pendant la phase d'adsorption conduit à une diminution de la quantité de NO_x désorbés pendant la phase de purge. Ce phénomène, attribué à une diminution de l'accessibilité des sites Al³⁺ suite à une augmentation du nombre de groupements hydroxyles, semble cependant moins important en présence (entre 47% et 51%) qu'en absence (56%) de NC. Bien qu'il soit difficile de conclure significativement sur ce point du fait des faibles émissions de NO_x relevées lors de la phase de purge, ce résultat est en accord avec le fait que la présence de NC diminue l'effet inhibiteur de l'eau sur l'adsorption

des NO_x sur les sites Al³⁺ de part une modification de la capacité du catalyseur à oxyder NO et/ou de la présence de complexes –C(OH).

Tableau IV-6 : Quantités de NO_x désorbés durant la phase de purge en fonction de la présence ou non de NC en mélange avec le catalyseur, de la nature du contact NC/catalyseur et de l'absence ou présence d'eau durant la phase d'adsorption qui précède.

Nature du contact NC/catalyseur	Composition du mélange réactionnel injecté lors de la phase d'adsorption	Quantité de NO _x désorbés (mmol/g _{cata})	Quantité CO ₂ émis (mmol/g _{ci})	Rapport NO/CO ₂
Sans NC	NO	0,084	-	-
	NO H ₂ O	0,037	-	-
Contact faible	NO	0,083	0,11	2,0
	NO H ₂ O	0,044	0,09	1,7
Contact fort	NO	0,076	0,20	1,4
	NO H ₂ O	0,036	0,11	1,2

En absence d'eau dans le mélange réactionnel lors de la phase d'adsorption, il semblerait que les quantités de NO_x désorbés au cours de la phase de purge diminuent légèrement en présence de NC en contact fort avec le catalyseur. Cependant là encore les faibles émissions observées ne permettent pas d'être catégorique.

La Figure IV-6 présente les quantités de NO_x désorbés et de CO₂ émis au cours des phases de purge pour les différentes adsorptions étudiées. Nous pouvons constater que, à l'exception de l'expérience menée en absence de vapeur sur le mélange en contact faible (Figure IV-6 (a)), et contrairement à ce qui a été observé au cours des purges réalisées sur le catalyseur seul (chapitre III), les émissions de NO_x sont pour moitié des émissions de NO. Les émissions importantes de NO sont dues à l'oxydation du carbone par le NO₂. En absence d'oxygène dans le flux gazeux cette oxydation du carbone s'opère essentiellement selon la réaction (2). Il a été montré qu'en absence de noir de carbone dans le lit catalytique, les émissions de NO_x mesurées au cours de la purge sont majoritairement des émissions de NO₂. Ainsi, d'après la réaction (2) le rapport NO/CO₂ émis doit avoisiner la valeur de 2. Ce résultat est obtenu (Tableau IV-6) en présence du contact faible pour l'expérience menée en absence de vapeur d'eau. Dans le cas d'un contact NC/catalyseur plus fort, une valeur égale à 1,4 est obtenue. De même en présence de vapeur d'eau au cours de la phase d'adsorption des valeurs

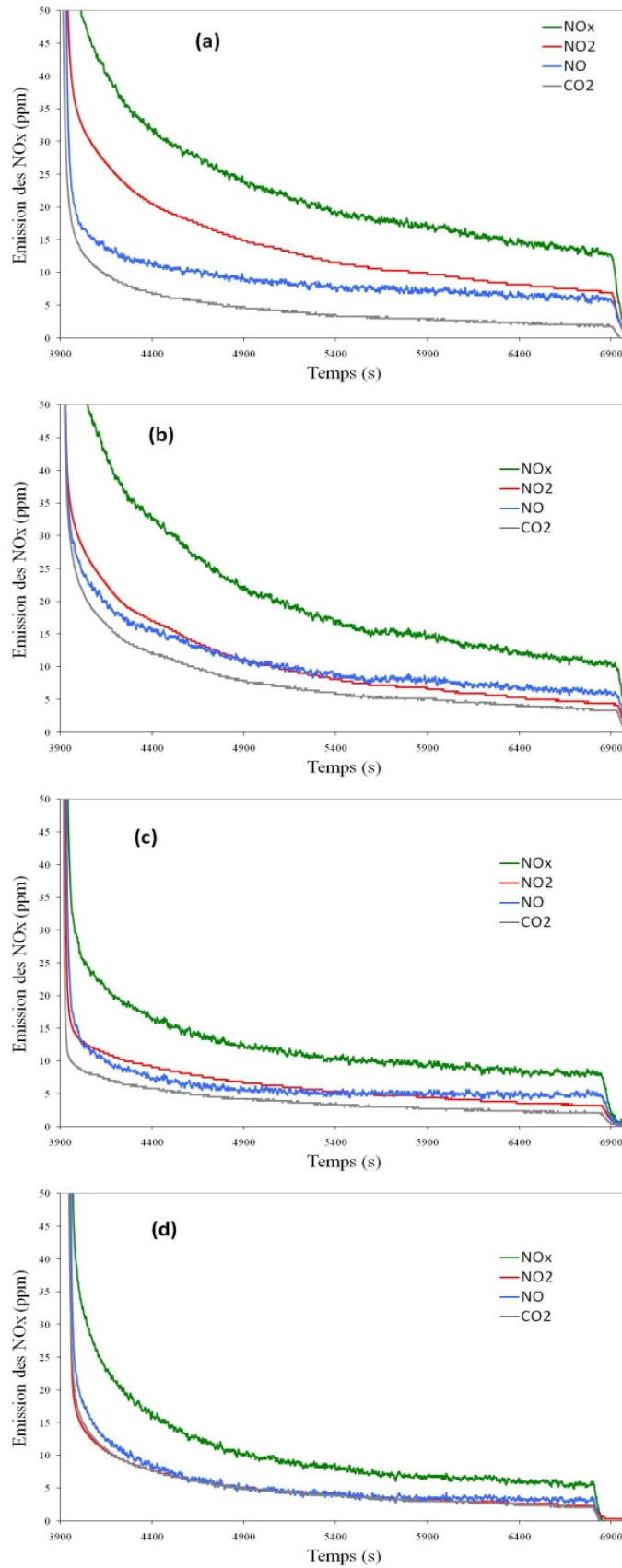


Figure IV-6 : Emissions de NO, NO_2 , NO_x et CO_2 au cours de la phase de purge réalisée à l'issue de la phase d'adsorption en absence (a et b) ou en présence (c et d) de vapeur d'eau sur le catalyseur Pt/Ba/ Al_2O_3 en contact faible (a et c) ou fort (b et d) avec le NC.

inférieures à 2 sont obtenues, valeurs d'autant plus faibles que le contact NC/catalyseur est important.

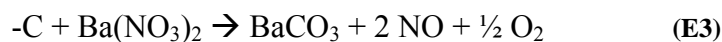
Une explication possible à ces résultats est la participation à l'oxydation du carbone d'oxygène ou groupements OH adsorbés à la surface du catalyseur et également la décomposition d'espèces carbonates formées lors de l'adsorption.

2.3. Discussion

Comme nous venons de le constater, la présence de noir de carbone en mélange avec le catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃ influence l'adsorption des NO_x sur ce dernier. Cet effet varie en fonction de la nature du contact mis en œuvre entre le catalyseur et le NC et en fonction de la composition du mélange réactionnel (présence ou non de vapeur d'eau). De récentes études [8,9,10,13], menées dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes intervenant lors de l'adsorption des NO_x sur des catalyseurs de types "piège à NO_x" en contact faible avec des suies modèles, concluent que l'inhibition partielle de l'adsorption des NO_x, observée dans ces conditions, est la conséquence de la formation d'espèces carbonates en surface. Selon Pieta et al. [8], le CO₂ émis en phase gaz, lors de la combustion de la suie, réagirait avec les sites Ba du catalyseur pour former des carbonates. Ainsi la formation de carbonates de baryum entrerait en compétition avec la formation de nitrates de baryum. Au regard des résultats présentés au paragraphe I de ce chapitre, il apparaît que la présence de CO₂ en phase gaz dans le réacteur en faible quantité (850ppm) n'impacte pas l'adsorption des NO_x. Or, la concentration en CO₂ dans la phase gazeuse, mesurée au cours des tests adsorption-TPD menés sur les mélanges catalyseur/NC, n'excède jamais 60ppm. Ainsi il paraît raisonnable d'exclure le fait que les émissions de CO₂ générées par l'oxydation du NC soient à l'origine des phénomènes observés lors de l'adsorption des NO_x sur le catalyseur modèle lorsque ce dernier est en contact avec le NC.

Des études plus récentes [9-10] ont montré que les espèces carbonates sont formées, lors de la phase d'adsorption, suite à une réaction de surface entre le carbone et les espèces nitrates préalablement adsorbées sur le catalyseur. Selon Artioli et al. [9] cette réaction de déstabilisation des nitrates par le carbone serait possible pour les espèces adsorbées sur les sites Ba uniquement. Au contraire, Klein et al. [10] ont émis l'hypothèse que cette réaction s'opère entre le carbone et les espèces nitrates faiblement adsorbées sur l'alumine mais également entre le carbone et les espèces nitrates de surface, plus stables, formées, selon la

route « nitrate » proposée par Nova et al. [14], sur les sites Ba éloignés du platine. Ainsi les réactions suivantes ont été proposées par ces auteurs :



Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons réalisé les mêmes cycles d'adsorption-désorption que ceux décrits ci-dessus avec le catalyseur Pt/Al₂O₃ lorsque ce dernier est mis en contact avec le NC. Seul le contact "fort" a été réalisé du fait des faibles capacités d'adsorption de ce catalyseur. Le Tableau IV-7 présente, pour les différentes phases d'adsorption menées en absence ou présence de vapeur d'eau sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ en contact ou non avec du NC, le rapport NO₂/NO_x mesuré en fin d'adsorption et les quantités de NO_x stockés. Les variations des quantités de NO_x stockés dues à la présence de vapeur d'eau dans le flux réactionnel ou du NC dans le lit catalytique sont également reportées. Bien que la capacité d'adsorption des NO_x du catalyseur Pt/Al₂O₃ soit de l'ordre de 2,2 et 5,7 fois moins importante, respectivement en absence et en présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel, que celle du catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃, un effet inhibiteur du NC sur l'adsorption des NO_x est observé.

Tableau IV-7 : Influence de la présence de la mise en contact du catalyseur Pt/Al₂O₃ avec le NC sur la capacité d'adsorption des NO_x

Mélange réactionnel	Catalyseur Pt/Al ₂ O ₃	Quantité de NO _x			Rapport
		adsorbés (mmol/g _{cata})	Δ _{NSC-NC} (%)	Δ _{NSC-H₂O} (%)	NO ₂ / NO _x
NO, O ₂	Sans NC	0,148	-	-	0,71
NO, O ₂ , H ₂ O	Sans NC	0,058	-	61	0,57
NO, O ₂	Avec NC	0,123	17	-	0,53
NO, O ₂ , H ₂ O	Avec NC	0,048	17	61	0,41

Dans le cas d'un contact fort entre le NC et le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ nous avons observé d'une part que les quantités de NO_x stockés sont, dès les premiers instants de l'exposition du mélange catalyseur/NC avec le mélange réactionnel, inférieures à celles mesurées en absence de NC dans le lit catalytique. D'autre part, l'analyse des émissions de NO_x au cours de la phase de purge semble montrer que la quantité de NO_x faiblement liés à la surface soit moins importante en présence de NC. Ainsi, bien que le nombre de sites Al³⁺

accessibles aux NO_x soit moins important dans le cas du catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ par rapport au catalyseur Pt/Al₂O₃, il semble raisonnable d'affirmer que, tel que proposé par Klein et al. [8], la présence de NC en contact fort avec le catalyseur affecte partiellement l'adsorption des NO_x sur les sites du support alumine. Cependant, d'autres sites du catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ sont également affectés par la présence du NC étant donné que la perte de capacité d'adsorption observée suite au contact des catalyseurs avec le NC est moins importante (17%) avec le catalyseur Pt/Al₂O₃ que celle observée pour le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ (29%) alors que ce dernier présente moins de sites Al³⁺ disponibles à l'adsorption des NO_x. Les différences observées au niveau des profils de l'évolution des quantités de NO_x stockés au cours du temps en fonction du contact catalyseurs/NC (Figure IV-3) nous conduisent à proposer qu'en présence d'un contact faible, la déstabilisation des nitrates de baryum par le carbone selon la réaction (3) affecte particulièrement les espèces nitrates formées selon le mécanisme appelé par Nova et al. [14] "route nitrate". Au contraire en présence d'un contact fort, les espèces nitrites formées via le mécanisme d'adsorption "rapide", encore nommé route "nitrite", semblent également affectées par la présence de NC.

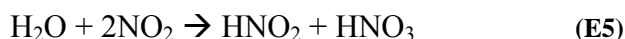
Bien que les quantités de NO_x stockés sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ en présence de vapeur d'eau soit très faibles (Tableau IV-7), il apparaît que l'effet de la présence de vapeur d'eau est particulièrement important pour l'adsorption des NO_x sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ (61%) en comparaison à ce qui a été observé avec le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ (13%). Ce dernier résultat est à mettre en relation avec l'étude réalisée au chapitre III de ce manuscrit mettant en évidence le rôle inhibiteur de l'eau sur la l'adsorption des NO_x sur le support alumine. La diminution du rapport NO₂/NO_x (Tableau IV-7), observée lorsque le mélange réactionnel contient de la vapeur d'eau, que le catalyseur soit ou non en présence de NC, confirme également le rôle inhibiteur de l'eau vis-à-vis de la fonction oxydante.

Lorsque le test d'adsorption est réalisé en présence de vapeur d'eau sur le mélange catalyseur (Pt/Al₂O₃)/NC, il apparaît un effet cumulé de l'action de l'eau et du NC. Ce résultat peut s'expliquer par le fait du grand nombre de sites disponibles sur l'alumine par rapport au faible taux de saturation en NO_x (<0,5%). Contrairement aux résultats obtenus avec le catalyseur Pt/Al₂O₃, nous avons constaté, avec le catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃ une absence de cumul des effets du NC et de l'eau. A partir des résultats présentés ci-dessus, plusieurs explications peuvent être avancées afin d'expliquer ce phénomène :

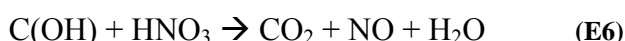
- L'analyse des émissions de CO₂ au cours des phases d'adsorption a montré un effet promoteur de l'eau vis-à-vis de l'oxydation du carbone (Tableau IV-4 et Figure IV-4).

En accord avec les travaux menés sur l'oxydation du carbone [17,18], nous pouvons attribuer cet effet promoteur à la formation :

- d'acide nitrique et nitreux en faible quantité (comme proposé au chapitre III via les résultats obtenus en DRIFTS) selon :



- de complexes $-\text{C}(\text{OH})$, suite à la dissociation de l'eau sur les sites Pt suivi du transfert des groupements OH vers les sites C adjacents. Ces complexes sont des intermédiaires réactionnels vis-à-vis de la réaction du carbone avec NO₂.



La diminution de l'effet inhibiteur de l'eau sur l'adsorption des NO_x sur les sites Al³⁺ peut alors être attribuée à l'établissement d'un équilibre entre les espèces hydroxyles sur le carbone et l'alumine. Ce phénomène serait d'autant plus important que la proximité des sites C, Pt et/ou Al³⁺ est grande. Ainsi en présence d'un contact "fort" entre le NC et le catalyseur, le rôle inhibiteur de l'eau s'estompe, tel qu'observé dans le Tableau IV-5.

A partir de l'analyse des émissions de NO₂ et de CO₂ (§2.1.2), nous avons montré que la présence de NC prévient également l'inhibition de la fonction oxydante par l'eau. Ce résultat tend également à expliquer la diminution de l'effet de l'eau dans l'adsorption des NO_x permettant une meilleure oxydation de NO.

- L'étude réalisée sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ montre que le rôle inhibiteur du NC sur l'adsorption des NO_x sur les sites Al³⁺ est relativement faible et n'est pas perturbé par la présence de vapeur d'eau. Ce résultat nous permet de considérer que l'absence de cumul (effet d'antagonisme) entre l'action du NC et celle de la vapeur d'eau observée sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ s'opère particulièrement au niveau du matériau adsorbant.
- Au cours du chapitre III nous avons montré que l'eau modifie la nature des espèces adsorbées du fait d'une diminution de la cinétique d'oxydation des nitrites en nitrates de surface et augmente la quantité d'espèces nitrates de cœur. Parallèlement, nous avons proposé ci-dessus, qu'en absence d'eau dans le mélange réactionnel, la présence de NC en contact faible avec le catalyseur déstabilise les espèces nitrates de surface formées sur les sites baryum éloignés des sites Pt. Lorsque le contact entre le NC et le catalyseur est plus fort, une réaction de surface entre le carbone et les espèces nitrites,

formées sur les sites Ba en interaction avec les sites Pt semble également avoir lieu. Sur la base de ces hypothèses, nous attribuons la diminution du rôle déstabilisateur du NC, en présence de vapeur d'eau, à une compétition entre les réactions de formation des espèces nitrates de cœur à partir des espèces nitrates de surface, réaction qui est favorisée en présence d'eau, et de déstabilisation des ces mêmes espèces nitrates de surface en carbonates par le NC. La présence d'eau modifierait ainsi l'équilibre entre espèces nitrates de baryum de surface et carbonates de baryum.

3. Effet de la présence de noir de carbone sur la décomposition des NO_x

Afin de mieux identifier le rôle du noir de carbone ou l'interaction entre ce dernier et les espèces de surface, les émissions de NO, NO₂ et CO₂ lors de la désorption en température programmée ont été analysées.

3.1. Désorption en température programmée (TPD)

La Figure IV-7 présente les émissions de NO et NO₂ mesurées au cours des TPD, réalisées à l'issue des phases d'adsorption (en absence ou présence d'eau) et de purge, en fonction de la température. Le Tableau IV-8 reprend les quantités de NO_x désorbés au cours de la TPD, les températures de désorption maximales relevées pour chacun des deux composés NO et NO₂ ainsi que leur répartition dans le flux gazeux pour chacun des cas étudiés (présence ou non de NC dans le lit catalytique et absence ou présence d'eau au cours de la phase d'adsorption). Une analyse des températures maximales de désorption de NO et NO₂ nous permet de montrer que :

- la désorption des NO_x, que ce soit sous forme d'émission de NO₂ ou de NO, s'opère à plus basse température lorsque le catalyseur est en contact avec le NC. Cette diminution de la stabilité des NO_x est d'autant plus importante que le contact entre le NC et le catalyseur est important.
- la présence d'eau dans le mélange gazeux lors de la phase d'adsorption conduit, comme pour les TPD menées en absence de NC, à une augmentation de la température maximale de désorption des espèces azotées. La nature du contact n'a cependant, pour ce phénomène, pas d'influence.

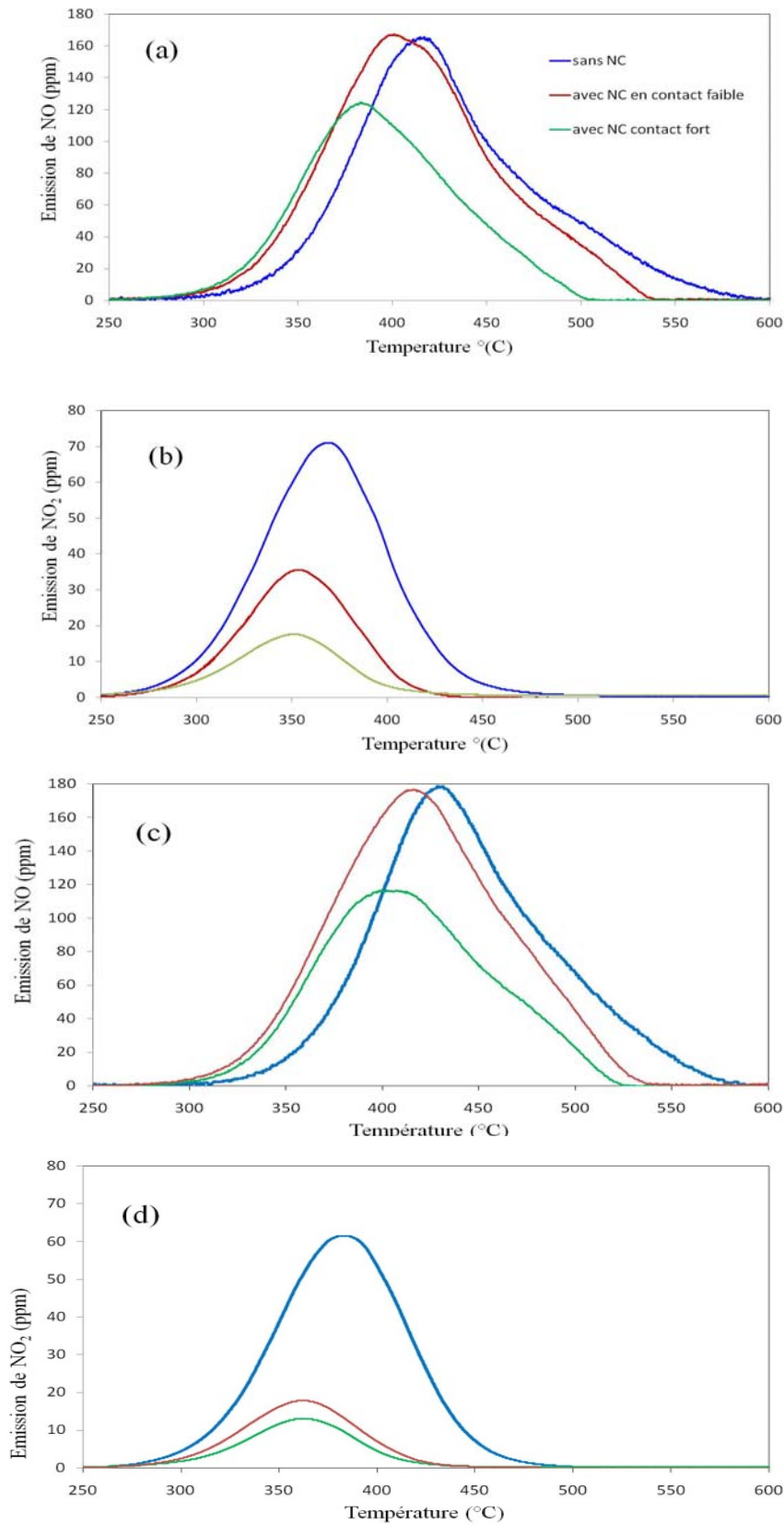


Figure IV-7 : Emissions de NO (a et c) et NO_2 (b et d) au cours de la phase de désorption réalisée à l'issue d'une phase d'adsorption menée en absence (a, b) ou présence (c, d) de vapeur d'eau en fonction de la température

Au regard des quantités de NO_x émises au cours de la TPD (Tableau IV-8) nous pouvons constater que :

- en présence de NC la répartition des émissions de NO_x, entre NO et NO₂, est modifiée au profit des émissions de NO qui représentent alors environ 90% des NO_x émis.
- contrairement aux expériences menées en absence de NC, le bilan azote entre la phase d'adsorption, la phase de purge et la TPD n'est pas vérifié (comparaison des Tableaux IV-2, IV-5 et IV-6, IV-8). En présence d'un contact faible entre NC et le catalyseur, le taux de NO_x adsorbés au cours de la phase d'adsorption non "retrouvés" au cours de la désorption est de 5% en absence d'eau et 9% en présence d'eau. Ce taux atteint respectivement 7% et 19% en présence d'un contact NC/catalyseur fort. Ce "déficit" en azote a déjà été observé par Klein et al. [10] et attribué à une réduction d'une partie du NO émis au-delà de 500°C par le CO, lui-même issu de l'oxydation du carbone par l'oxygène présent en surface du catalyseur ou dans le réseau selon :



Les NO_x impliqués dans cette réaction au cours de la désorption correspondent par conséquent à des espèces nitrates de cœur ce qui, s'ils étaient comptabilisés dans le bilan TPD contribuerait à augmenter la part de NO émis. Ainsi, dans le Tableau IV-8, les part de NO émis sont sous estimées, particulièrement pour les tests menés en présence de vapeur d'eau et en présence de NC en contact fort.

Tableau IV-8: Températures de désorption maximales des NO_x (T_{max}) et la répartition (%) des espèces émises pendant la TPD sur le catalyseur stabilisé en utilisant NO dans le mélange réactionnel

Nature du contact	Gaz mélange réactionnel pendant l'adsorption	Quantité de NO _x désorbés (mmol/g _{cata})	Emission sous forme de NO ₂		Emission sous forme de NO	
			T _{max} (°C)	Part de NO _x désorbés (%)	T _{max} (°C)	Part de NO _x désorbés (%)
Sans NC	NO	0,29	369	26	417	74
	NO H ₂ O	0,30	384	22	430	78
faible	NO	0,26	355	13	400	87
	NO H ₂ O	0,26	363	7	415	93
Fort	NO	0,17	353	10	383	90
	NO H ₂ O	0,18	364	7	404	93

3.2. Discussion

Dans le but de définir dans quelle mesure la présence de NC dans le lit catalytique intervient dans la décomposition des NO_x, la Figure IV-8 compare les émissions de NO et de CO₂ mesurées au cours des différentes TPD menées, à l'issue des phases d'adsorption réalisées en présence ou absence de vapeur d'eau, dans le cas d'un mélange NC/catalyseur en contact faible ou fort. Il est intéressant d'observer que pour l'ensemble des quatre cas étudiés les émissions de NO observées à basse température correspondent au double des émissions de CO₂. Cette correspondance est vérifiée dans le domaine de température 300-340°C lorsque le contact entre NC et le catalyseur est faible et sur un domaine un peu plus étendu (300-370°C) dans le cas d'un contact fort. Ce résultat nous permet de montrer que les émissions de NO dans ces domaines de températures sont dues à l'oxydation du carbone, selon la réaction (2), par NO₂ générée par la décomposition des nitrites et nitrates de surface faiblement liés ou via une réaction de surface entre le carbone et les espèces azotées adsorbées. Ce point sera discuté ci après. Une accessibilité plus importante du carbone à NO₂ est constatée lors d'un contact fort entre NC et le catalyseur.

L'analyse des émissions de CO₂ au cours de la TPD montre que, quelle que soit la nature du contact NC/catalyseur ou la présence ou non de vapeur d'eau au cours de la phase d'adsorption, ces dernières présentent un maximum aux alentours de 390°C. Cette émission maximale est suivie par une décroissance des émissions de CO₂ dont le profil varie selon que le catalyseur est en contact fort ou faible avec le NC. En effet, en présence d'un contact faible les émissions de CO₂ diminuent pour atteindre un minimum vers 470°C. En présence d'un contact fort, la diminution des émissions de CO₂ se fait plus progressivement, avec l'apparition d'un épaulement à 420°C et un minimum vers 520°C. Il est de plus important de noter que la quantité de carbone oxydée au cours de la TPD est plus importante (10%) en présence du contact fort par rapport au contact faible. Ces différences observées en fonction de la nature du contact NC/catalyseur sont attribuées à la décomposition des espèces carbonates de baryum formées lors de la phase d'adsorption selon la réaction (3), tel que proposé au paragraphe 2.3 de ce manuscrit. Il n'est pas exclu non plus que le recouvrement de la surface en oxygène et/ou groupements OH soit plus important lors de la présence d'un contact, NC/catalyseur, fort. Au-delà de 500°C ou 520°C, en fonction du contact NC/catalyseur, une augmentation des émissions de CO₂ est observée jusqu'à la fin de la rampe de montée en température (600°C).

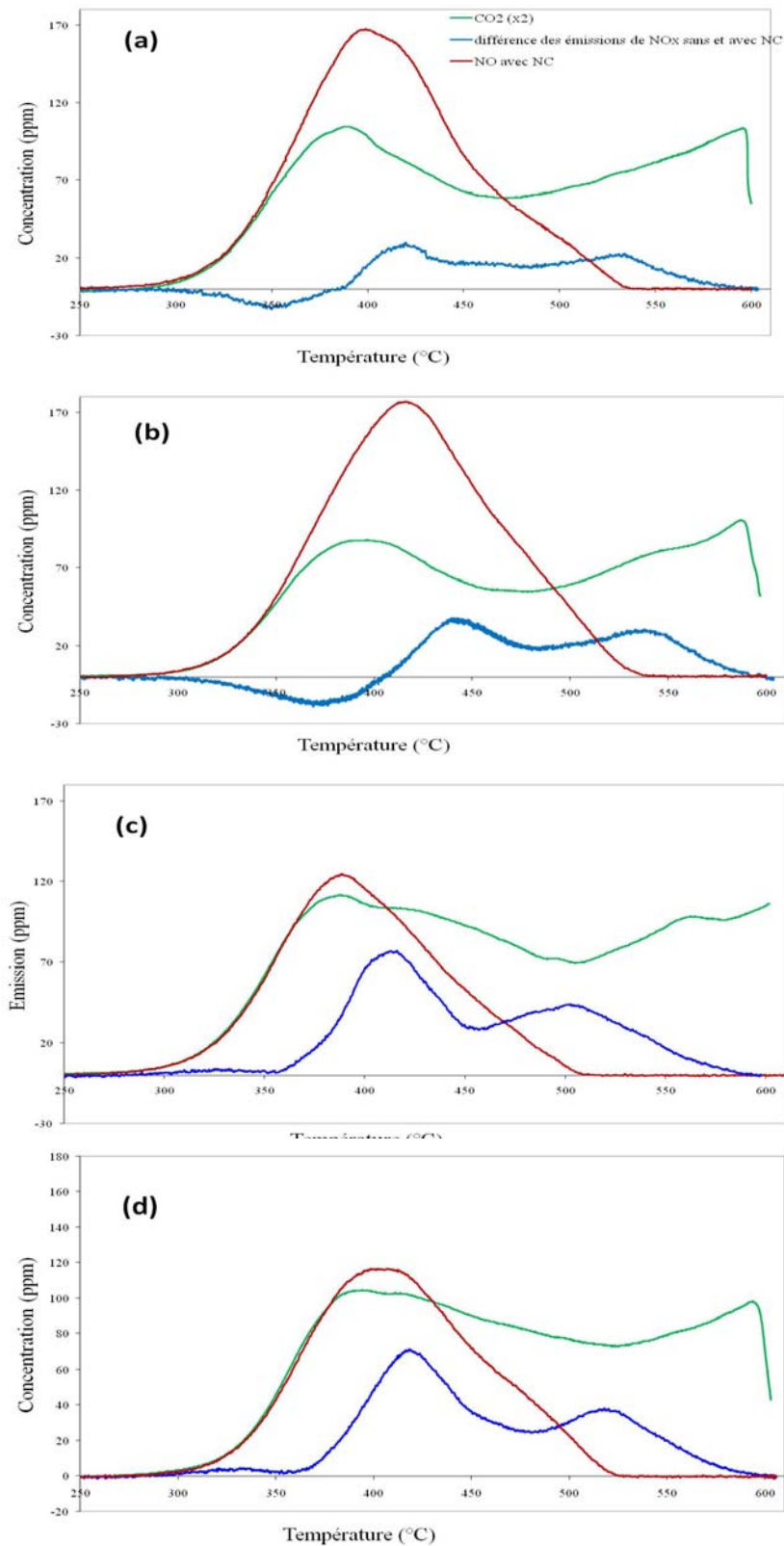
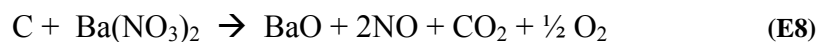


Figure IV-8 : Emissions de NO et CO_2 au cours des TPD réalisées à l'issue de phases d'adsorption menées en absence (a et c) ou présence (b et d) de vapeur d'eau en fonction de la température et évolution de la différence entre les émissions de NO_x obtenues en absence et en présence de noir de carbone dans le cas d'un contact faible (a et b) ou fort (c et d) avec le catalyseur.

En accord avec les observations faites ci-dessus par rapport au bilan azote entre la phase d'adsorption, la phase de purge et la TPD et aux résultats de Klein et al. [10], ces émissions sont attribuées à la réduction des NO_x par CO, lui-même issu de l'oxydation du carbone par l'oxygène présent en surface du catalyseur ou dans le réseau selon (E7).

Sur la Figure IV-8 est représentée l'évolution, en fonction de la température, de la différence entre les émissions de NO_x obtenues en absence et en présence de noir de carbone pour les deux contacts NC/catalyseur étudiés (courbe bleue). Dans le cas d'un contact faible, nous avons montré (§2.1) que le rôle inhibiteur du NC sur la capacité d'adsorption des NO_x est relativement faible, voire inexistant en présence de vapeur d'eau. Il est donc attendu que dans ce dernier cas les profils d'émissions de NO et NO₂ au cours de la TPD soient similaires. Or, à la vue de la Figure IV-8b, il apparaît que la courbe représentant la différence entre les émissions de NO_x obtenues en absence et en présence de noir de carbone présente, quelle que soit la composition gazeuse en phase d'adsorption, trois extremum : l'un négatif entre 350 et 370°C, les deux autres positifs entre 420°C et 440°C pour le premier et aux alentours de 530°C pour le second. Nous pouvons également constater que le pic négatif est accompagné d'une augmentation des émissions de CO₂ et que son maximum est atteint à la température de désorption maximale de NO₂ (comparaison des Figures IV-7 et IV-8). Le premier pic positif est quant à lui obtenu dans le domaine de température attribué à la décomposition des espèces carbonates (~420°C). De ces résultats, et au regard de la discussion établie au paragraphe 2.3, nous attribuons au NC, durant la TPD, un rôle déstabilisant des espèces nitrites ou nitrates faiblement liées, dont la désorption, en absence de NC, s'opère dans le domaine de température 390-440°C. Ce phénomène a récemment été évoqué par Matarrese et al. [24, 25] lors de l'étude de la décomposition des espèces nitrates adsorbées sur des catalyseurs de type "piège à NO_x" utilisant de Ba ou K comme adsorbants. Ces auteurs ont montré qu'en présence d'une suie modèle, en contact faible avec les catalyseurs, la décomposition des nitrates s'effectue à plus basse température qu'en absence de suies. Ils ont également montré que cet effet est beaucoup plus important dans le cas des catalyseurs à base de potassium par rapport au catalyseur à base de baryum. Ils ont attribué ce phénomène à la participation des espèces nitrates à l'oxydation de la suie via une réaction de surface (sans décomposition thermique préalable des nitrates). Des réactions différentes ont été proposées selon la nature du catalyseur. Pour le catalyseur à base de baryum cette réaction de surface conduirait, selon ces auteurs, à la formation d'espèces carbonates et l'émission de NO selon la réaction (E3):

Bien que nous ne puissions pas exclure la participation d'une telle réaction, nos résultats semblent indiquer que la réaction de surface entre les espèces azotées de surface et le carbone conduit simultanément à l'oxydation du carbone, avec libération de CO₂, et décomposition des nitrates avec essentiellement émissions de NO. La réaction suivante est donc proposée :



L'analyse des Figures IV-8c et IV-8d montre que, contrairement aux observations faites ci-dessus dans le cas d'un contact faible, aucune déstabilisation d'espèces azotées de surface par le carbone ne s'opère aux basses températures lors de la TPD réalisée sur le mélange catalyseur/NC en contact fort. De plus, une comparaison des intensités des pics d'émission de CO₂ dont le maximum se situe à 420°C, selon que le contact est faible (Figure IV-8a) ou fort (Figure IV-8c), révèle que la quantité d'espèces carbonates présentes en surface du catalyseur à l'issue de la phase d'adsorption est plus importante lors d'un contact fort, signifiant ainsi que la quantité d'espèces azotées non formées au cours de la phase d'adsorption du fait de la présence du NC est manifestement plus importante dans le cas d'un contact fort. Globalement, au cours de la TPD, nous pouvons également noter que la quantité de carbone oxydé, sous forme CO₂, est de 10% plus importante dans le cas d'un contact fort par rapport à un contact faible. L'ensemble de ces constatations nous permet de confirmer qu'en présence d'un contact fort le NC réagit au cours de la phase d'adsorption avec les espèces nitrites et nitrates de surface selon (E3), conduisant à la formation d'espèces carbonates. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus au cours de la phase d'adsorption qui ont montré un rôle inhibiteur du NC vis-à-vis de l'adsorption des NO_x plus important dans le cas d'un contact fort.

Une comparaison des résultats obtenus au cours des TPD selon que l'adsorption préalable ait été réalisée en absence ou présence de vapeur d'eau ne permet par contre pas d'évaluer l'impact de la présence de NC sur le rôle inhibiteur de l'eau.

4. Caractérisation des catalyseurs en mélange avec le NC

Cette partie du chapitre IV est dédiée aux caractérisations qui ont été réalisées sur le catalyseur modèle (1%Pt-10%Ba/Al₂O₃) en mélange fort avec le noir de carbone (NC). L'objectif des caractérisations qui ont été réalisées était de définir dans quelle mesure la présence de NC en contact avec le catalyseur modifie les propriétés physico-chimiques du catalyseur. Les analyses ont été réalisées sur les échantillons stabilisés.

4.1. DRX

Les Figures IV-9 et 10 présentent les diffractogrammes obtenus sur les échantillons stabilisés en absence (Figure IV-9) ou en présence (Figure IV-10) d'eau, saturés en NO_x (mesure effectuée à l'issue d'une phase adsorption) ou non (mesure effectuée à l'issue d'une phase TPD) en absence et en présence de NC. Comme précédemment (chapitre III), la reconnaissance des phases a été réalisée en utilisant les cartes de diffraction des poudres du Ba(NO₃)₂ (1) (carte n°01-070-9288), de γ -Al₂O₃ (2) (carte n°00-010-0425) et de BaCO₃ (3) (carte n°00-005-037). La recherche de phases cristallisées correspondant à BaO et à BaO₂ a également été faite.

Concernant les échantillons saturés en NO_x en absence d'eau (Figure IV-9(b) et 9(b)), nous pouvons remarquer que les quelques pics de diffraction correspondant au nitrate de baryum (phase Ba(NO₃)₂) (pics de diffraction à 18.94°, 24.52° et 26.91°), faiblement observés lorsque l'échantillon ne contient pas de NC, n'apparaissent plus en présence de ce dernier. L'intensité des pics de diffraction correspondant à la phase γ -Al₂O₃ n'est par contre pas modifiée par la présence de NC.

Sur les échantillons saturés en NO_x en présence d'eau (Figures 10(a) et 10(b)), la présence de Ba(NO₃)₂ a été identifiée ainsi que γ -Al₂O₃ que le catalyseur soit ou non en contact avec du NC. Nous pouvons toutefois noter que l'intensité des pics de diffraction correspondant à la phase Ba(NO₃)₂ est moins importante dans le cas de la présence de NC. L'intensité des pics de diffraction correspondant à la phase γ -Al₂O₃ est moins affectée par la présence de NC bien qu'une plus faible intensité soit tout de même observée.

Il est également intéressant de noter que, quel que soit le type de traitement effectué (en absence ou en présence d'eau), la présence de BaCO₃ n'a jamais été mise en évidence sur les échantillons saturés en NO_x en présence de NC. Le seuil de détection des analyses DRX, de l'ordre de 1%, auquel s'ajoute le fait que le NC joue un rôle « masquant » sur les pics de diffraction nous conduisent à conclure que le BaCO₃, dont la présence est fortement suspectée à la vue des résultats obtenus lors des tests de réactivité, est présent en faible concentration (inférieure à celle de Ba(NO₃)₂).

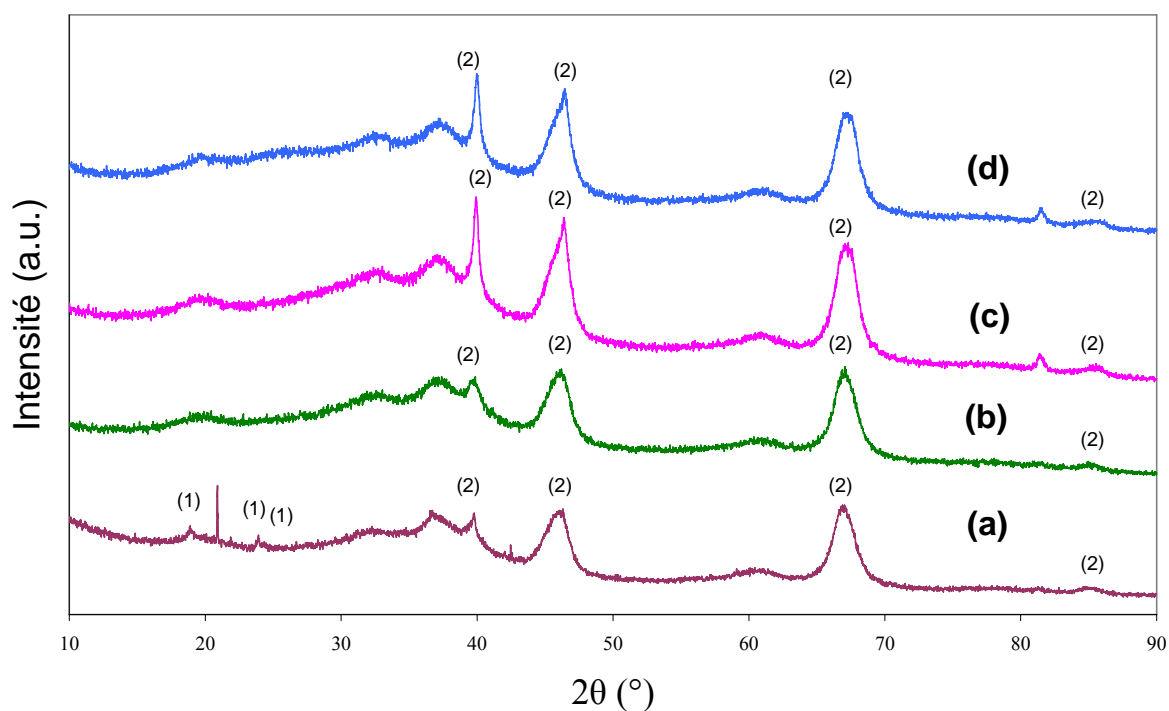


Figure IV-9 : Diffractogramme obtenu sur différents échantillons du catalyseur modèle : (a) catalyseur saturé en NO_x en absence d'eau, (b) mélange NC/catalyseur saturé en NO_x en absence d'eau, (c) catalyseur stabilisé en absence d'eau, (d) mélange NC/ catalyseur stabilisé en absence d'eau.

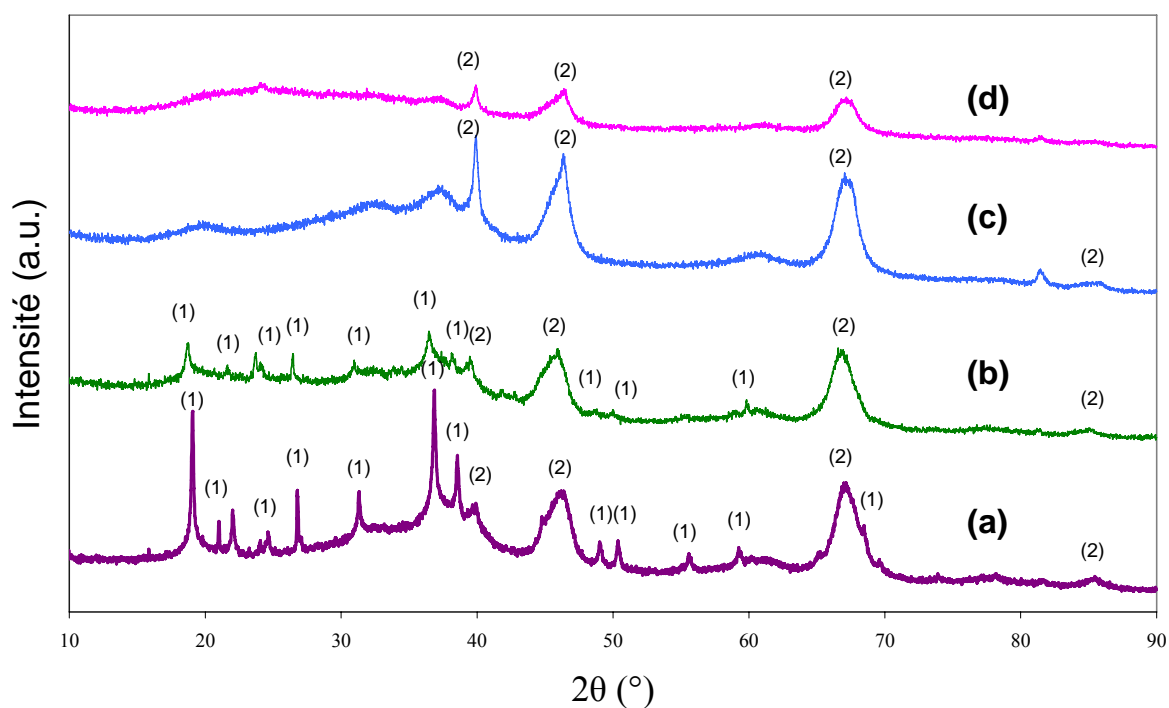


Figure IV-10 : Diffractogramme obtenu sur différents échantillons du catalyseur modèle : (a) catalyseur saturé en NO_x en présence de 5% d'eau, (b) mélange NC/catalyseur saturé en NO_x en présence de 5% d'eau, (c) catalyseur stabilisé en présence de 5% d'eau, (d) mélange NC/ catalyseur stabilisé en présence de 5% d'eau.

Concernant les échantillons stabilisés en absence de vapeur d'eau (Figures IV-9 (c) et (d)) seuls les pics de diffraction correspondant à la phase γ -Al₂O₃ sont observés. La présence de NC ne modifie que très légèrement l'intensité de ces pics de diffraction. Comme pour les échantillons saturés en NO_x, la phase BaCO₃ n'a pas été observée lors de l'analyse de l'échantillon stabilisé contenant du NC (Figure IV-9(d)).

Pour finir, l'analyse des diffractogrammes obtenus à partir des échantillons stabilisés en présence de vapeur d'eau (Figures IV-10 (c) et (d)) révèle que dans ces conditions, l'intensité des pics de diffraction correspondant à la phase γ -Al₂O₃ est fortement diminuée lorsque le NC est présent dans l'échantillon. Il semble donc que l'effet "masquant" du NC soit plus important lorsque les échantillons (saturés en NO_x ou non) sont traités en présence d'eau. Ce résultat peut être attribué à une modification de l'interaction entre le NC et le catalyseur en présence d'eau.

4.2. DRIFTS

La Figure IV-11 présente les spectres IR obtenus lors de l'adsorption de NO à 300°C (en absence d'eau) sur le catalyseur modèle mélangé avec du NC. Les bandes d'absorption relevées sur les différents spectres semblent, à première vue, se rapprocher de celles observées lors de l'adsorption de NO en absence de NC (malgré des intensités beaucoup plus faibles). On observe notamment, une bande d'absorption (épaulement) liée à la formation des nitrites de surface vers 1220-1250 cm⁻¹ dont l'intensité est très faible en raison de l'effet masquant associé à la présence de NC (rapport signal/bruit assez faible). On observe également la formation de nitrates de surface bidentés $nM^{x+}=O_2NO^-$ (n =1,2 : pontés ou chélatés) (1620-1550 cm⁻¹) et monodentés $nM^{x+}-ONO_2^-$ (1290-1200 cm⁻¹) présents sur l'alumine et le baryum, ainsi que des nitrates de cœur (ou nitrates ioniques) (1450-1390 cm⁻¹).

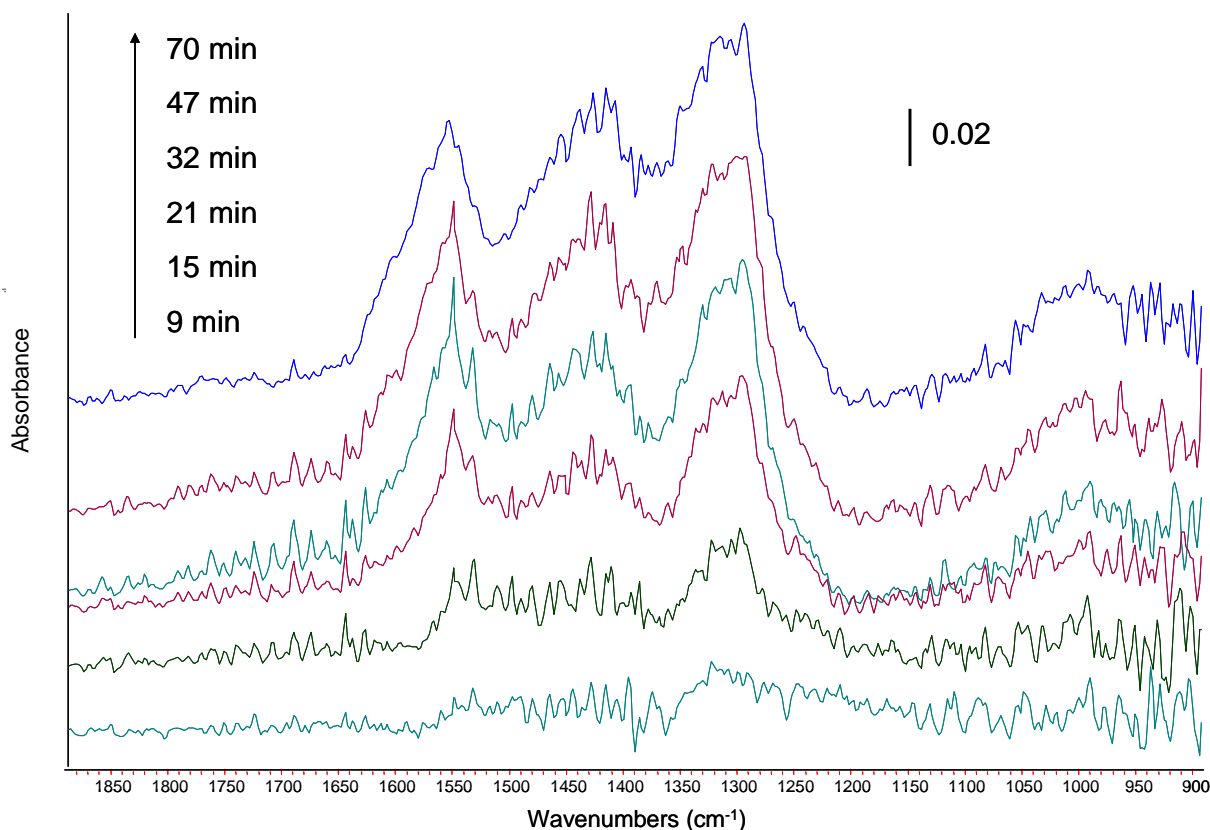
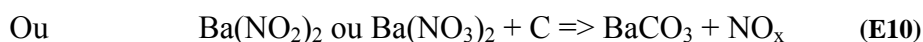
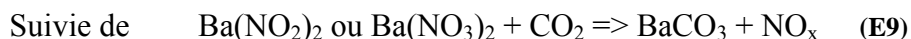


Figure IV-10 : Evolution des spectres d'absorption observés en DRIFTS sur le catalyseur Pt/Ba/Al₂O₃ stabilisé mélangé avec du NC lors de l'adsorption de NO (1500 ppm) en présence d'O₂ (10 %) à 300 °C

Cependant, les intensités relatives et les positions exactes des pics d'absorbance correspondants aux espèces citées sont légèrement modifiées. Par soustraction des spectres obtenus à $t = 40$ minutes (non montrée ici), on peut voir que le mélange catalyseur modèle/NC présente une absorption relativement plus importante que le catalyseur modèle seul dans les mêmes conditions opératoires vers 1450, 1570 et vers 1380 cm^{-1} . Il se pourrait donc que ces absorptions supplémentaires soient causées par la formation d'espèces carbonates de façon concurrentielle aux nitrates selon 2 possibilités:



Au regard des résultats obtenus au cours des tests de réactivité, la formation de BaCO₃ selon la réaction 10 est proposée comme étant la voie dominante.

Lors de cette expérimentation, un dégagement de CO₂ gazeux est observé en DRIFTS (non montré ici), celui-ci étant maximal au bout de 15 minutes d'adsorption. Néanmoins, il

reste assez difficile d'être affirmatif quant aux propositions faites en raison d'un rapport signal/bruit qui affecte notablement l'analyse des spectres obtenus.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, le travail a porté sur la compréhension des phénomènes intervenant lors de la mise en contact du catalyseur avec du noir de carbone et leur conséquence vis-à-vis de l'adsorption des NO_x et de la décomposition des nitrates. Les principaux résultats et commentaires qui ressortent sont les suivants :

- la présence de noir de carbone en mélange avec le catalyseur modèle Pt/Ba/Al₂O₃ inhibe partiellement l'adsorption des NO_x sur ce dernier. En accord avec la littérature ce phénomène a été attribué à la formation d'espèces carbonates via une réaction de surface entre le carbone et les espèces nitrates préalablement adsorbées (réaction (E3)). Bien que la phase BaCO₃ ne soit pas observée en DRX, l'analyse DRIFTS confirme la formation des espèces carbonates en surface.
- l'ampleur de cette inhibition varie avec l'intensité du contact entre le NC et le catalyseur. Les différences observées en fonction du type de contact nous ont conduit à proposer qu'en présence d'un contact faible, la déstabilisation des nitrates de baryum par le carbone affecte particulièrement les espèces nitrates de surface formées sur les sites Ba éloignés des sites Pt. Au contraire en présence d'un contact fort, les espèces nitrites formées à proximité des sites Pt sont également affectées par la présence de NC. Ainsi en présence d'un contact fort, très peu d'espèces nitrates faiblement liées sont présentes en surface à l'issue de la phase d'adsorption. Ce résultat est observé sur les profils NO et NO₂ obtenus en TPD.
- La cinétique d'adsorption des NO_x est ralentie par la présence de NC. Ce résultat s'explique par la formation des espèces carbonates et d'un équilibre à atteindre entre les formations des espèces nitrates et carbonates.
- La fonction oxydante du catalyseur n'est pas affectée par la présence du NC.
- L'oxydation de ce dernier par NO₂, réaction qui s'opère simultanément à l'adsorption des NO_x, bien que conduisant à une diminution de la concentration en NO₂ dans la phase gaz, n'est pas à l'origine de l'effet du NC sur l'adsorption des NO_x.

- En présence de vapeur dans le mélange réactionnel, un non cumul des effets inhibiteurs de la présence du NC et de la vapeur d'eau a été observé, quelle que soit la nature du contact NC/catalyseur. Ce phénomène est d'autant plus important que le contact NC/catalyseur est fort. Ce résultat peut être expliqué d'une part par la formation de complexes de surface -C(OH) qui préviendrait l'inhibition de la fonction d'oxydation du catalyseur par l'eau et accroît l'accessibilité aux sites Al³⁺. D'autre part une compétition entre les réactions de :
 - o formation des espèces nitrates de cœur à partir des espèces nitrates de surface (réaction favorisée en présence de vapeur d'eau)
 - et
 - o déstabilisation de ces mêmes espèces nitrates de surface en carbonate par le NC (réaction (E3)),permet d'expliquer la diminution du rôle inhibiteur du NC sur l'adsorption des NO_x en présence de vapeur d'eau.
- La décomposition des espèces nitrates préalablement adsorbées s'opère à plus basse température en présence de NC dans le lit catalytique. Ce phénomène est attribué à une déstabilisation des espèces nitrates faiblement liées par le NC selon la réaction (E8).
- La décomposition des espèces carbonates formées selon la réaction (E3) au cours de la phase d'adsorption s'opère dans le domaine de température 420-520°C.

Plusieurs essais de caractérisation des mélanges catalyseur/NC ont été menés dans le but de définir les évolutions apportées par le NC dans les interactions entre sites actifs pour l'adsorption des NO_x (Pt, Ba, Al) et le carbone. Malheureusement les propriétés du noir de carbone sont telles que les techniques de caractérisation « classiques » des surfaces de catalyseurs ne permettent pas l'obtention des informations souhaitées. Il est donc à présent nécessaire pour valider les résultats obtenus au cours de ce travail de développer un modèle pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes impliqués lors de l'adsorption des NO_x en présence de suies.

Références bibliographiques :

- [1] C. M. L. Scholz, V. R. Gangwal, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 143–150.
- [2] E. C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 357–367.
- [3] W. S. Epling, G. C. Campbell, J. E. Parks, *Catal. Lett.* 90 (2003) 45–56.
- [4] R. J. Hendershot, R. Vijay, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2588–2592
- [5] L. Castoldi, N. Artioli, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 157 (2010) 384–389.
- [6] J. A. Sullivan, O. Keane, A. Cassidy, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 102–106.
- [7] K. Krishna, M. Makkee, *Catal. Today* 114 (2006) 48–56
- [8] I. S. Pieta, M. García-Diéguez, C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany, *J. Catal.* 270 (2010) 256–267.
- [9] N. Artioli, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 169 (2011) 36–44
- [10] J. Klein, I. Fechete, V. Bresset, F. Garin, V. Tschamber, *Catal. Today* 189 (2012) 60–64
- [11] N. W. Cant, M. J. Patterson, *Catal. Lett.* 85 (2003) 153–157.
- [12] S. S. Chaugule, A. Yezerets, N. W. Currier, F. H. Ribeiro, W. N. Delgass, *Catal. Today* 151 (2010) 291–303.
- [13] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 25–34.
- [14] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti, *J. Catal.* 222 (2004) 377–388
- [15] B. R. Stanmore, V. Tschamber, J.-F. Brilhac, *Fuel* 87 (2008) 131–146.
- [16] M. Jeguirim, V. Tschamber, P. Ehrburger, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 235–240
- [17] M. Jeguirim, V. Tschamber, J. F. Brilhac, P. Ehrburger, *Fuel* 84 (2005) 1949–1956.
- [18] M. Jeguirim, V. Tschamber, , and J.F. Brilhac, *International Journal of Chemical Kinetics*, 41 (4) (2009) 236-244
- [19] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brilhac and P. Gilot, *Carbon*, 40 (2002) 335-343
- [20] M. Jeguirim, V. Tschamber, J.F. Brilhac and P. Ehrburger, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 (2004) 171-181.
- [21] J. Szanyi, J. H. Kwak, R. J. Chimentao, C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2661–2669.
- [22] C. Verrier, J. H. Kwak, D. H. Kim, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Catalysis Today* 136 (2008) 121–127.
- [23] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormählen, A. Hinz, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 85–90.
- [24] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, *Catalysis Today* 197 (2012) 228–235.
- [25] R. Matarrese, N. Artioli, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 184 (2012) 271–278

Conclusion Générale
et Perspectives

Ce travail de thèse a eu pour objectif mettre en évidence l'interaction entre des particules de suies et la phase active d'un catalyseur modèle représentatif de la couche active d'un DPNR. Pour y parvenir, la stratégie définie a consisté à mener des travaux en lit fixe traversé couplés avec des caractérisations de surface *in* et *ex situ*. L'utilisation de différents catalyseurs modèles a permis de découpler certains phénomènes de surface et également d'identifier la stabilité de certaines espèces. L'influence de la présence d'eau sur les mécanismes d'adsorption des NO_x, ainsi que l'influence de la présence de suies modèles (NC) sur la fonction de stockage des NO_x du catalyseur modèle, ont été étudiées de façon séparée et conjointe.

De sorte à bien identifier le rôle et l'influence de l'eau lors de la phase de stockage des NO_x sur un catalyseur NSR modèle à 300°C (température de stockage optimale du catalyseur utilisé), différents protocoles expérimentaux ont été menés en lit traversé en absence de NC. La présence d'eau pendant la phase de stabilisation du catalyseur conduit à une CSN stable dès le premier cycle d'adsorption. A la stabilisation, la fonction d'oxydation du platine est affectée de 35% par rapport à un catalyseur n'ayant pas été soumis à une exposition à l'eau, cependant le rapport NO₂/NO_x est maximal après la phase de stabilisation dans les 2 cas. Les désorptions en température programmée indiquent que la majorité des NO_x stockés se trouve sous la forme de nitrates de cœur, le reste se trouvant à la surface du baryum ou de l'alumine. La présence d'eau conduit à une déstabilisation quasiment totale des espèces azotées se trouvant sur l'alumine, ce qui conduit à une perte de la CSN du catalyseur NSR. Cependant, la fonction de stockage des NO_x du baryum ne semble pas altérée par la présence d'eau, celle-ci se stabilisant aux alentours de 20% du taux de saturation théorique du baryum. Les caractérisations effectuées par Diffraction de Rayons X sur différents échantillons du catalyseur modèle ont permis de mettre en évidence l'existence d'un pseudomorphisme en présence d'eau, le nitrate de baryum se formant dans un réseau cristallin cubique. Ce résultat permet notamment d'expliquer en partie les cinétiques d'adsorption plus lentes en présence d'eau et également les températures de décomposition plus élevées observées en TPD. Enfin, les interprétations des résultats obtenus en DRIFTS ont conduit à la proposition de voies réactionnelles différentes selon que l'adsorption de NO_x est réalisée en présence ou en absence d'eau. Il a également été observé que la formation de nitrates de surface bidentés est

défavorisée au profit de nitrates de surface monodentés lorsque l'eau est présente dans le milieu réactionnel.

L'ensemble des résultats obtenus dans le chapitre III a permis d'identifier les paramètres clés associés à l'adsorption des NO_x sur le catalyseur modèle. Ainsi, nous avons pu mettre en avant que la présence d'eau lors de la phase de stockage des NO_x permet d'assurer différentes fonctions : catalytique pour la formation de nitrate de baryum dans un réseau cristallin donné, inhibitrice pour la fonction oxydante, déstabilisatrice pour certaines espèces de surface et de frittage. Même si une grande partie de ces résultats figure dans la littérature, cette étape a été nécessaire de sorte à obtenir des données quantitatives et qualitatives sur le catalyseur étudié, en absence de NC.

Dans une deuxième partie de ce travail de thèse, l'influence, vis-à-vis de l'adsorption des NO_x et de la décomposition des espèces nitrates adsorbées, de la présence d'une suie modèle en contact avec le catalyseur a été étudiée. Ce travail avait pour but dans un premier temps de définir si un contact plus ou moins intime entre le noir de carbone et le catalyseur modifiait la réactivité de ce dernier et dans quelle mesure l'oxydation du carbone pouvait interférer avec le stockage des NO_x . Un autre objectif de cette étude consistait à établir si le rôle de l'eau vis-à-vis de la formation des nitrates de surface et de cœur, étudié précédemment, était toujours aussi important en présence de noir de carbone et/ou si des interactions eau/NC pouvait être mise en évidence.

Les résultats obtenus révèlent que la présence de noir de carbone en mélange avec le catalyseur modèle inhibe partiellement l'adsorption des NO_x sur ce dernier du fait d'une déstabilisation des espèces nitrates faiblement liées conduisant à la formation d'espèces carbonates via une réaction de surface. L'ampleur de cette inhibition varie avec l'intensité du contact entre le NC et le catalyseur. En contact faible, la déstabilisation des espèces nitrates de par le carbone affecte particulièrement les espèces nitrates de surface formées sur les sites Ba éloignés des sites Pt. En contact fort, les espèces nitrites et nitrates formées à proximité des sites Pt sont également affectées par la présence de NC. L'oxydation du carbone s'opère simultanément au stockage des NO_x mais, bien que cette réaction nécessite la présence de NO_2 en phase gaz et ainsi conduit à une diminution de la concentration de NO_2 , il a été montré qu'elle n'est pas à l'origine de l'effet inhibiteur du NC vis-à-vis de l'adsorption des NO_x .

Conclusion générale et perspectives

La présence simultanément de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel et de noir de carbone au sein du lit catalytique diminue significativement les effets individuels de chacun de ces composés vis-à-vis de l'activité du catalyseur. Ainsi, le carbone, de part son affinité pour l'eau et la formation de complexes de surface de type $-C(OH)$, modifie la compétition entre les groupements hydroxyles et les espèces azotées adsorbées à proximité des sites Pt au profit de ces dernières. Inversement, l'effet « catalytique » de l'eau vis-à-vis de la formation des espèces nitrates stables (de cœur) tend à diminuer la formation d'espèces carbonates issues de la déstabilisation des espèces nitrates de surface par le carbone.

Dans la continuité de ce travail, il serait intéressant de coupler les résultats obtenus en DRIFTS avec des expérimentations réalisées en lit traversé, en interrompant la phase d'adsorption à différents instants. Les résultats permettraient de valider certaines hypothèses émises en DRIFTS sur les cinétiques de formation des différentes espèces de surface et de cœur en fonction de la composition du mélange réactionnel. L'utilisation d'un autre adsorbant (tel que le potassium) et/ou d'un autre support (ZSM-5) serait également un point intéressant afin d'étudier des systèmes différents d'un point de vue structural et chimique.

Certains essais réalisés en lit traversé, pourraient être reconduits en DRIFTS pour valider les hypothèses émises (injection d'eau après saturation de la surface). L'utilisation de la TPR mais également des analyses plus poussées en MET permettraient d'une part d'observer l'évolution de la taille des particules de platine et de baryum à différentes étapes de la stabilisation du catalyseur et d'autre part les interactions entre le catalyseur et le carbone. L'utilisation de la spectroscopie de photon émission X permettrait également de mieux comprendre les interactions entre la phase active et le carbone.

Pour finir l'établissement d'un modèle cinétique est nécessaire pour valider les mécanismes réactionnels proposés pour expliquer l'effet de l'eau et celui du NC.