



**HAL**  
open science

# Vers une meilleure compréhension de la réduction sélective des oxydes d'azote par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base d'argent et d'or supportés sur alumine

Tesnim Chaieb

## ► To cite this version:

Tesnim Chaieb. Vers une meilleure compréhension de la réduction sélective des oxydes d'azote par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base d'argent et d'or supportés sur alumine. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066431 . tel-01612543

**HAL Id: tel-01612543**

**<https://theses.hal.science/tel-01612543v1>**

Submitted on 7 Oct 2017

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire de Réactivité de Surface*

## **Vers une meilleure compréhension de la réduction sélective des oxydes d'azote par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base d'argent et d'or supportés sur alumine**

*Par :*

**Tesnim CHAIEB**

Thèse de doctorat de **CHIMIE**

Dirigée par Catherine LOUIS

*Soutenue le 05 octobre 2015 devant le jury composé de :*

<b>Frédéric MEUNIER</b>	<b>Chargé de recherche HDR (Lyon)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pascal GRANGER</b>	<b>Professeur (Lille)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Olivier MARIE</b>	<b>Maitre de conférences (Caen)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Patrick DA COSTA</b>	<b>Professeur (Paris VI)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Catherine LOUIS</b>	<b>Directrice de recherche (Paris VI)</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>Cyril THOMAS</b>	<b>Chargé de recherche (Paris VI)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Laurent DELANNOY</b>	<b>Maitre de conférences (Paris VI)</b>	<b>Invité</b>



“Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.”

Marie Curie



# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR 7197) de l'Université Pierre et Marie Curie. Mes premiers remerciements vont tout d'abord au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour avoir financé ces travaux et m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Je souhaite ensuite remercier Mmes **Claire-Marie Pradier** et **Hélène Pernot** pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie profondément les membres du jury d'avoir accepté de lire et de juger cette thèse.

Je tiens à remercier mes trois encadrants de thèse : **Catherine Louis**, pour ses remarques constructives tout au long de ces 3 années et ses conseils qui ont grandement permis de mieux cadrer mes travaux. **Cyril Thomas**, pour sa disponibilité au quotidien, ses idées ingénieuses, ses propositions carrées ainsi que nos discussions permanentes qui ont été mon fil rouge tout au long de ma thèse. **Laurent Delannoy**, pour son encadrement qui m'a permis de mieux avancer. Sa gentillesse et son calme m'ont beaucoup aidé à remonter les pentes qui se présentent devant moi en ayant conscience que je vais dans la bonne direction. Merci à tous les trois pour vos efforts que vous avez conclus par une longue et minutieuse relecture de thèse sans laquelle le manuscrit n'aurait pas été de la même qualité.

Je remercie **Sandra Casale** et **Dalil Brouri** pour leur contribution en microscopie électronique, **Christophe Methivier** et **Christophe Calers** pour les expériences XPS, **Jean-Marc Krafft** pour les expériences DRIFTS, **Yannick Millot** pour les expériences RMN, **Juliette Blanchard** pour la formation DRX, **Cyril Dehancé** pour la formation sur les appareils de physisorption et FX, **Xavier Carrier** pour la formation sur les mesures de PZC et **Cyril Domingos** pour la formation de chimisorption.

Je remercie également **Sabine Mème**. Merci beaucoup pour tes visites à mon bureau. Nos échanges me permettaient de changer d'air et de reprendre avec plus d'énergie. Je remercie aussi **Annie Mettendorff** pour tous les services qu'elle m'a rendus tout au long de ma thèse et pour ses encouragements.

Je tiens aussi à exprimer ma joie et mon bonheur d'avoir côtoyé mes amis les doctorants et post doctorants. Nos moments de convivialité, nos pauses cafés et nos repas à la cantine ont été indispensables pour me ressourcer et pouvoir tenir le rythme de la thèse : **Jane, Catarina, Camella, Maroua, Olfa, Cedric, Kim, Chirine, Manel, Claire, Sarah, Antoine, Christophe C., Antonio, Cyril Dech., Thomas, Rickielle, Zhao, Cyril D., Marie** et **Lina**. Merci aussi à **Mariame, Achraf, Karim** et **Marie-Nour** pour l'humour et la gentillesse.

Mes remerciements vont aussi à mes chères amies **Marwa, Jouhaina, Ahlem** et **Imen** pour leurs encouragements au quotidien. Je suis aussi sensible au soutien de ma belle-famille que je remercie profondément.

Je suis très reconnaissante à mon oncle **Ali** pour tout son encouragement et son soutien. Je le remercie vivement.

**Sadok** et **Zohra**, le couple qui m'a mis au monde, mes chers parents, sans qui je ne pourrais jamais être là où je suis, méritent un grand sentiment de reconnaissance et de gratitude. Tous les remerciements du monde ne pourront pas vous récompenser.

Je souhaite aussi dire merci à mes deux frères, **Abderraouf** et **Abdelhedi**, qui ont été mes premiers soutiens psychologiques dans mes moments de faiblesse, sans eux je n'aurais pas pu parcourir tout ce chemin.

Enfin, c'est à **Lotfi** que je dois un grand merci. Merci pour sa patience, son soutien, son investissement à la maison, sans quoi je ne pourrais pas réaliser l'équilibre entre ma vie professionnelle et ma vie familiale.





## **Sommaire**



<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
Références -----	7
<b>CHAPITRE I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>9</b>
I.1. Généralités sur la réduction sélective des NO <sub>x</sub> -----	<b>11</b>
I.1.1. NO <sub>x</sub> et toxicité.....	11
I.1.2. La catalyse trois-voies.....	12
I.2. Réduction sélective des NO <sub>x</sub> en excès d'oxygène -----	<b>14</b>
I.2.1. Réduction sélective catalytique par NH <sub>3</sub> .....	14
I.2.2. Piège à NO <sub>x</sub> .....	15
I.2.3. Réduction sélective catalytique des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures .....	17
I.3. L'argent et la réduction sélective des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures -----	<b>18</b>
I.3.1. Généralités sur les propriétés d'argent et sa réactivité.....	18
I.3.2. Méthode de préparation des catalyseurs.....	19
I.3.3. Performances des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO <sub>x</sub> par des hydrocarbures.....	20
I.3.4. Performances des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO <sub>x</sub> par des hydrocarbures en présence de H <sub>2</sub> .....	23
I.4. Réduction sélective des NO <sub>x</sub> par des hydrocarbures sur des catalyseurs à base d'or -----	<b>25</b>
I.4.1. Généralités sur les propriétés d'or.....	25
I.4.2. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or .....	26
I.4.3. Performances des catalyseurs Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures .....	29
I.5. Catalyseurs bimétalliques Au-Ag -----	<b>31</b>
I.5.1. Les catalyseurs bimétalliques à base d'or ou d'argent.....	31
I.5.2. Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et d'argent : Préparation des catalyseurs et réactivité en réduction sélective des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures.....	32
Références -----	<b>34</b>
<b>CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>43</b>

Introduction-----	<b>45</b>
II.1. Produits utilisés au cours de l'étude-----	<b>45</b>
II.1.1. Précurseurs métalliques.....	45
II.1.2. Supports oxydes .....	46
II.1.3. Autres produits .....	46
II.2. Préparation des catalyseurs-----	<b>46</b>
II.2.1. Préparation des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
II.2.2. Préparation des catalyseurs Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
II.3. Techniques analytiques -----	<b>49</b>
II.3.1. Analyses chimiques élémentaires.....	49
II.3.2. La Microscopie Électronique en Transmission (MET), EDX.....	49
II.3.3. Mesure de la surface spécifique (BET) .....	51
II.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX).....	51
II.3.5. Spectroscopie UV-Visible.....	51
II.4. Test d'adsorption des NO <sub>x</sub> suivie de leur désorption en température programmée (NO <sub>x</sub> -TPD) -----	<b>52</b>
II.4.1. Principe.....	52
II.4.2. Description du montage .....	53
II.4.3. Mode opératoire .....	54
II.5. Test catalytique de la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par le propène -----	<b>55</b>
II.5.1. Conditions opératoires.....	55
II.5.2. Analyses des produits de réaction .....	56
II.5.3. Prétraitement des catalyseurs .....	56
II.5.4. Conditions opératoires pour la réaction de réduction des oxydes d'azote par le propène .....	57
II.5.5. Exploitation des résultats .....	57
II.6. Test catalytique d'hydrogénation du butadiène -----	<b>58</b>
Références bibliographiques -----	<b>61</b>

**CHAPITRE III. LES CATALYSEURS Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO<sub>x</sub> PAR C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>..... 63**

Introduction-----65

Conclusion -----72

Références -----73

**CHAPITRE IV. LES CATALYSEURS Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO<sub>x</sub> PAR C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> EN PRESENCE D’HYDROGENE ..... 75**

Introduction-----77

Conclusion -----89

Références -----91

**CHAPITRE V. LES CATALYSEURS Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN REDUCTION SELECTIVE DES NO<sub>x</sub> PAR C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ..... 93**

Introduction-----95

V.1. Caractérisation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-----95

V.1.1. Propriétés physico-chimiques ..... 95

V.1.2. Microscopie électronique ..... 97

V.1.3. Adsorption des NO<sub>x</sub> suivi de leur désorption en température programmée (NO<sub>x</sub>-TPD) ..... 99

V.2. Mise en évidence de l’effet promoteur de H<sub>2</sub> pour le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène----- 102

V.3. Influence de la teneur en Au dans les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène ----- 108

V.4. Influence de la teneur en hydrogène pour la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène sur un catalyseur Au(1,6% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>----- 112

Conclusion----- 114

Références ----- 116

**CHAPITRE VI. OPTIMISATION DES CATALYSEURS Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PAR  
ADDITION DE CeO<sub>2</sub> POUR LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES  
NO<sub>x</sub> PAR LE PROPENE ..... 117**

Introduction-----	119
VI.1. Préparation des catalyseurs Au/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -----	119
VI.2. Caractérisation -----	120
VI.2.1. Propriétés physico-chimiques .....	120
VI.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	121
VI.2.3. Microscopie électronique .....	122
VI.2.4. Test d'hydrogénation de butadiène .....	125
VI.3. Influence de l'ajout de CeO <sub>2</sub> sur l'activité catalytique dans la réduction sélective catalytique des NO <sub>x</sub> par le C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -----	128
VI.3.1. Activité des catalyseurs Au/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	129
VI.3.2. Influence de la teneur en CeO <sub>2</sub> sur les catalyseurs Au/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	131
VI.3.3. Influence de la teneur en Au sur l'activité du catalyseur Au/CeO <sub>2</sub> (1)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .. .....	133
Conclusion-----	135
Références -----	137

**CHAPITRE VII. CATALYSEURS Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POUR LA REDUCTION  
SELECTIVE CATALYTIQUE DES NO<sub>x</sub> PAR C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : UNE VOIE POUR LA MISE AU  
POINT D'UNE NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DES CATALYSEURS  
Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 139**

Introduction-----	141
VII.1. Les catalyseurs Au-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub> par C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -----	142
VII.1.1. Préparation des catalyseurs Ag-Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	142
VII.1.2. Au-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub> par C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> en l'absence de H <sub>2</sub> .....	142
VII.1.3. Au-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub> par C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> en présence de H <sub>2</sub> .....	145

VII.2. Influence du traitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Mise au point d'une nouvelle méthode de préparation -----	147
VII.2.1. Influence du traitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	148
VII.2.2. Caractérisation des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et discussion.....	150
Conclusion -----	156
Références -----	158
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>159</b>
<b>RESUME-----</b>	<b>165</b>
<b>ABSTRACT -----</b>	<b>165</b>

## **Introduction générale**





La pollution de l'air est une préoccupation majeure de la société et présente un enjeu de santé publique fortement médiatisé. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé et le Ministère Français du Développement Durable, la pollution atmosphérique est la cause de la mort prématurée de 7 millions de personnes dans le monde dont 40 000 en France en moyenne chaque année.

Les polluants atmosphériques peuvent être d'origine naturelle (émissions volcaniques), mais sont principalement dus aux activités humaines telles que les transports, les industries et la production d'énergie. Plusieurs éléments sont considérés comme des polluants de l'air. Par exemple, on cite les particules fines solides et/ou liquides portées par l'air dont les plus dangereuses ont un diamètre moyen inférieur à  $2,5 \mu\text{m}$  [1]. Ces particules peuvent transporter des composés cancérogènes absorbés sur leur surface et pénétrer en profondeur dans les poumons. Parmi les polluants, on trouve aussi des métaux lourds (plomb, cuivre, cadmium, nickel...) et des gaz comme le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et de soufre ( $\text{SO}_2$ ), les composés organiques volatils (COV) ou encore l'ozone ( $\text{O}_3$ ). Étant donné leur impact négatif sur l'environnement et la santé, les émissions de ces polluants sont de plus en plus contraintes à travers la mise en place de normes environnementales par les organisations gouvernementales mondiales.

Le transport routier est un des domaines participant aux émissions de polluants. Plusieurs technologies développées pour les véhicules ont réussi à restreindre les émissions de certains polluants tels que le CO et les particules fines. Néanmoins, le transport routier reste le premier secteur émetteur de  $\text{NO}_x$  (NO et  $\text{NO}_2$ ). En France, il contribue pour 52 % aux émissions de ce polluant selon le Ministère Français du Développement Durable. La réduction des  $\text{NO}_x$  n'est pas triviale, notamment dans le milieu fortement oxydant des moteurs de véhicules travaillant en milieu riche en oxygène (moteur diesel principalement). Actuellement, l'élimination des  $\text{NO}_x$  présente un enjeu environnemental urgent étant donnée leur dangerosité sur la santé. Le NO présent dans l'air peut se dissoudre dans le sang et limiter l'oxygénation des organes. Le  $\text{NO}_2$  pénètre dans les voies respiratoires et fragilise la muqueuse pulmonaire face aux agressions infectieuses, notamment chez les enfants et les asthmatiques. Les  $\text{NO}_x$  affectent aussi l'environnement : le  $\text{NO}_2$  se transforme en acide nitrique et contribue ainsi à l'acidification des milieux.

À ce jour, les dispositifs mis en place par les constructeurs automobiles pour réduire les  $\text{NO}_x$  dans les conditions fortement oxydantes des moteurs diesel sont essentiellement les

pièges à  $\text{NO}_x$  et la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par l'urée. Malgré leur efficacité et leur sélectivité élevée en  $\text{N}_2$ , ces deux systèmes présentent des limitations [2]. Les pièges à  $\text{NO}_x$  nécessitent un contrôle régulier du taux carburant/oxygène dans le moteur pour limiter une surconsommation du carburant et limiter ainsi les émissions de  $\text{CO}_2$ . Quant à la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par l'urée, cette méthode requiert un bon dosage de l'ammoniac dans le flux réactionnel pour éviter son émission dans les gaz d'échappement. Cette méthode pose aussi un problème de toxicité liée à la volatilité de la phase active du catalyseur (l'oxyde de vanadium) à haute température.

Par rapport aux systèmes de réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par  $\text{NH}_3$  et de piège à  $\text{NO}_x$ , la méthode de réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par les hydrocarbures imbrûlés est très intéressante puisque elle ne nécessite pas la mise en œuvre d'un montage complexe. En effet, étant donnée la présence de différents hydrocarbures imbrûlés dans les gaz d'échappement en sortie du moteur Diesel (décane, propène, toluène, propane..), leur utilisation comme réducteur est un avantage capital de la méthode de réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par des hydrocarbures. Différents types de catalyseurs ont été étudiés pour cette réaction. Ils consistent en des catalyseurs à base de cuivre et de métaux nobles supportés sur (i) des zéolithes [3-5], (ii) des zéolithes modifiées par échange ionique ou (iii) des supports oxydes [6, 7]. Des systèmes bimétalliques ont été aussi étudiés mais ont montré peu ou pas d'amélioration des performances catalytiques par rapport aux systèmes monométalliques [8-14]. Le catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  s'est révélé être le système présentant les meilleures performances catalytiques avec une très bonne sélectivité en  $\text{N}_2$ , toutefois ces performances n'interviennent que pour des températures relativement élevées (300-500 °C) [6] or les températures dans le pot d'échappement au démarrage de froid des véhicules est aussi basse de 150 °C. Le système  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est encore plus intéressant en présence d'hydrogène avec des conversions significatives des  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$  dès 150 °C [15, 16]. Un deuxième système,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a été rapporté comme étant sélectif et actif (200-500 °C) [17, 18] mais il a été très peu étudié notamment en présence d'hydrogène [19].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons aux deux systèmes catalytiques à base d'or et d'argent supportés sur alumine dans la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par le propène. Nous aurons deux objectifs principaux. Le premier est d'améliorer la compréhension du fonctionnement du système  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence et en l'absence d'hydrogène et notamment d'étudier l'influence de la teneur en argent sur ses performances

catalytiques. Le second est d'optimiser l'activité catalytique du système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à basse température par l'ajout d'hydrogène et l'ajout d'un promoteur tel que l'oxyde de cérium (cérine). A la lumière de ces études conduites sur ces systèmes monométalliques, nous examinerons la combinaison des systèmes Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le but d'obtenir un système bimétallique sélectif et performant dès les basses températures.

Le manuscrit est composé de 7 chapitres :

Le **premier Chapitre** résume l'état de l'art. Il comportera une synthèse bibliographique des méthodes de réduction des NO<sub>x</sub> ainsi que des généralités sur l'argent, l'or et les méthodes de préparation des catalyseurs à base de ces deux métaux et leurs performances catalytiques pour la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures. Les travaux antérieurs portant sur des catalyseurs bimétalliques pour cette réaction seront aussi résumés.

Le **second Chapitre** est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs. Une description du test catalytique permettant de mesurer l'activité catalytique des catalyseurs en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> est aussi détaillée.

Le **troisième Chapitre** présente l'étude de l'influence de la teneur en argent dans les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur leur activité catalytique dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> associée à une technique originale d'adsorption-désorption des NO<sub>x</sub> suivie de leur désorption.

Le **quatrième Chapitre** porte sur l'étude des performances catalytiques des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence d'hydrogène et l'influence de la teneur en argent en particulier. Les variations de l'activité catalytique observées seront étayées par une étude cinétique détaillée.

Le **cinquième Chapitre** présente les performances catalytiques des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence d'hydrogène. L'influence de la teneur en Au et de la concentration d'hydrogène sur ces performances sera étudiée.

Le **sixième chapitre** est dédié à l'optimisation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence et en l'absence d'hydrogène

pour améliorer l'activité catalytique à basse température. L'effet de l'ajout de cérine au catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera présenté.

Enfin, le **dernier Chapitre** comporte un travail exploratoire concernant les catalyseurs bimétalliques Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leurs performances catalytiques dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence et en l'absence d'hydrogène.

## Références

- [1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Particules\\_en\\_suspension](https://fr.wikipedia.org/wiki/Particules_en_suspension).
- [2] I. Nova, B. Epling, C. Peden, *Catalysis Today* 231 (2014) 1-2.
- [3] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yuu, S. Shundo, N. Mizuno, *Shokubai* 32 (1990) 430-433.
- [4] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catalysis Today* 10 (1991) 57-71.
- [5] W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe, Society of Automotive Engineers, Special Publication-810 (1990) 13-20.
- [6] R. Burch, *Catalysis Reviews* 46 (2004) 271-334.
- [7] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 283-303.
- [8] R. Burch, T.C. Watling, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1997) 207-216.
- [9] C. Hamill, R. Burch, A. Goguet, D. Rooney, H. Driss, L. Petrov, M. Daous, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 864-870.
- [10] K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Hamada, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 67-78.
- [11] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 121-134.
- [12] P.M. More, D.L. Nguyen, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, N. Nuns, J.S. Girardon, C. Dujardin, C. Lancelot, A.S. Mamede, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 11-20.
- [13] P.M. More, D.L. Nguyen, P. Granger, C. Dujardin, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, *Applied Catalysis B: Environmental* 174–175 (2015) 145-156.
- [14] K. Arve, J. Adam, O. Simakova, L. Čapek, K. Eränen, D.Y. Murzin, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1762-1765.
- [15] S. Satokawa, *Chemistry Letters* (2000) 294-295.

- [16] S. Satokawa, J. Shibata, K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 179-186.
- [17] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93.
- [18] E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 203-217.
- [19] P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare, C. Dujardin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 322 (2010) 90-97.

## **Chapitre I. Mise au point bibliographique**



CHAPITRE I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
<b>I.1. Généralités sur la réduction sélective des NO<sub>x</sub></b> .....	<b>11</b>
I.1.1. NO <sub>x</sub> et toxicité .....	11
I.1.2. La catalyse trois-voies .....	12
<b>I.2. Réduction sélective des NO<sub>x</sub> en excès d'oxygène</b> .....	<b>14</b>
I.2.1. Réduction sélective catalytique par NH <sub>3</sub> .....	14
I.2.2. Piège à NO <sub>x</sub> .....	15
I.2.3. Réduction sélective catalytique des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures .....	17
<b>I.3. L'argent et la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures</b> .....	<b>18</b>
I.3.1. Généralités sur les propriétés d'argent et sa réactivité .....	18
I.3.2. Méthode de préparation des catalyseurs .....	19
I.3.3. Performances des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO <sub>x</sub> par des hydrocarbures.....	20
I.3.4. Performances des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO <sub>x</sub> par des hydrocarbures en présence de H <sub>2</sub> .....	23
<b>I.4. Réduction sélective des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures sur des catalyseurs à base d'or</b> .....	<b>25</b>
I.4.1. Généralités sur les propriétés d'or .....	25
I.4.2. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or .....	26
I.4.3. Performances des catalyseurs Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures.....	29
<b>I.5. Catalyseurs bimétalliques Au-Ag</b> .....	<b>31</b>
I.5.1. Les catalyseurs bimétalliques à base d'or ou d'argent .....	31
I.5.2. Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et d'argent : Préparation des catalyseurs et réactivité en réduction sélective des NO <sub>x</sub> par les hydrocarbures .....	32
<b>Références</b> .....	<b>34</b>

## **I.1. Généralités sur la réduction sélective des NO<sub>x</sub>**

### **I.1.1. NO<sub>x</sub> et toxicité**

Les oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub>, ou encore NO<sub>x</sub>, sont deux des six formes d'oxydes d'azote qui existent (N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Le transport routier reste le secteur principal émetteur de ces oxydes d'azote lors de la combustion des carburants dans les moteurs des véhicules [1]. La combustion consiste en une réaction d'oxydation à haute température du carbone et l'hydrogène de la molécule de l'hydrocarbure avec l'oxygène formant du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O), en plus de l'énergie permettant au véhicule d'avancer. Le processus de combustion est si rapide que, parfois, la combustion est soit incomplète, soit accompagnée de réactions secondaires. C'est pourquoi on trouve dans les gaz d'échappement des hydrocarbures imbrûlés, du monoxyde de carbone (CO) et du monoxyde d'azote (NO). Ce dernier provient de la réaction entre l'oxygène (O<sub>2</sub>) et l'azote de l'air (N<sub>2</sub>) à haute température. Une fois à l'air libre, le monoxyde d'azote, un gaz irritant, se transforme en présence de l'oxygène de l'air en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), un gaz plus stable et très toxique pour le système respiratoire des organismes vivants et dangereux pour l'environnement (gaz à effet de serre indirect, contribution au phénomène des pluies acides) [1, 2].

Depuis la fin des années 1970, la préservation de la qualité de l'air est devenue l'une des préoccupations principales d'organisations mondiales, comme l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques), afin de minimiser l'impact des polluants atmosphériques sur l'environnement et la santé.

En Europe, la norme EURO est appliquée aux voitures et fait la distinction entre essence et diesel, particulièrement en matière de taux des émissions de NO<sub>2</sub> [3] (**Tableau I.1**).

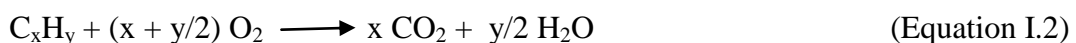
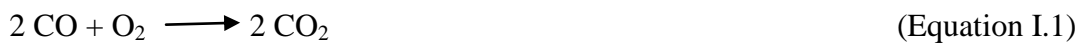
**Tableau I.1. Évolution des normes d'émission de NO<sub>x</sub> (mg/km) provenant de l'automobile dans la communauté européenne [3].**

Type du moteur de la voiture	Euro 3 (2000)	Euro 4 (2005)	Euro 5 (2009)	Euro 6 (2014)
essence	150	80	60	60
diesel	500	250	180	80

Les normes Euro 6, qui sont entrées en vigueur en Janvier 2014, requièrent principalement de réduire davantage les émissions de NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) provenant d'automobiles à moteur diesel, de 180 à 80 mg / km [3, 4]. Pour répondre à des normes futures toujours plus strictes, de nouvelles améliorations de l'efficacité de convertisseurs catalytiques réduisant les NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> sont nécessaires, notamment à des températures aussi basses que 150 °C, c'est-à-dire lors du démarrage à froid du moteur.

### **I.1.2. La catalyse trois-voies**

La catalyse trois-voies a été mise en place dans les voitures à moteur à essence depuis le début des années 1990 pour répondre aux recommandations de limiter les différentes émissions, notamment celles des NO<sub>x</sub> qui ont commencé à être introduites dans les années 1980. Le système catalytique trois-voies permet de convertir simultanément les trois principaux polluants : CO et les hydrocarbures imbrûlés C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> par oxydation, et NO<sub>x</sub> par réduction (Equation I.1-3).

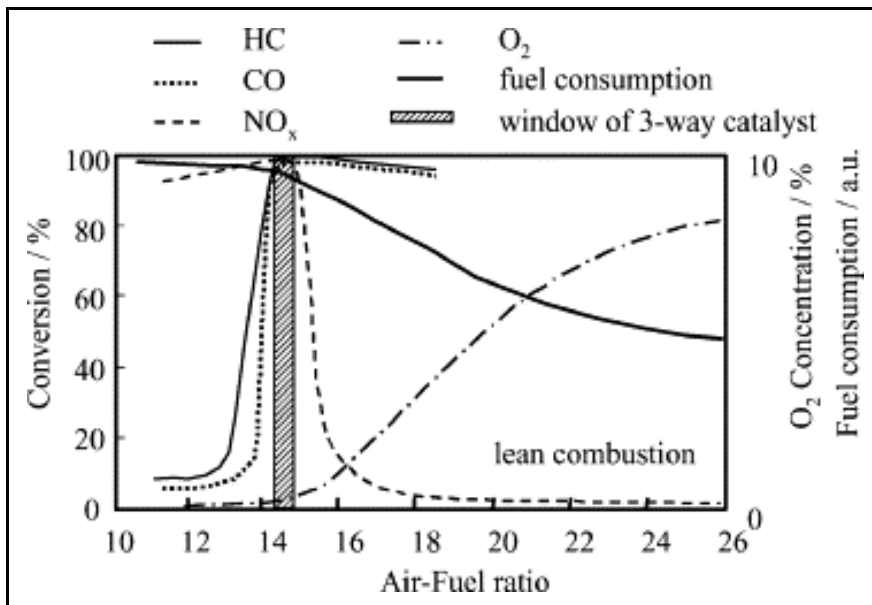


Le bon fonctionnement du catalyseur impose l'utilisation d'un dispositif de régulation pour maintenir l'équilibre entre ces réactions d'oxydo-réduction. C'est une sonde électrochimique appelée sonde lambda qui contrôle la richesse du mélange (R, Equation I.4).

Equation I.4 :

$$R = \frac{\left(\frac{\text{débit d'essence}}{\text{débit d'air}}\right)_{\text{réel}}}{\left(\frac{\text{débit d'essence}}{\text{débit d'air}}\right)_{\text{stoechiométrique}}}$$

Cette sonde a pour rôle de maintenir la richesse du mélange à un point aussi proche que possible de la valeur 1 appelé point stœchiométrique, équivalent à un rapport air/carburant d'environ 14,6, afin d'assurer une conversion élevée des trois polluants (**Figure I.1**).



**Figure I.1. Influence du rapport air/carburant sur la conversion des polluants [5].**

Les catalyseurs trois-voies sont composés d'un monolithe en céramique en nid d'abeille, enduit par une fine couche d'alumine ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) qui sert de support stabilisant pour l'oxyde de cérium et de zirconium et les métaux nobles dispersés à la surface [6-8]. L'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) permet le stockage et la libération de l'oxygène de part et d'autre du point stœchiométrique [5, 9].  $\text{ZrO}_2$  permet de fournir une stabilité texturale et thermique à  $\text{CeO}_2$  [5, 9]. Les métaux nobles actifs sont principalement le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) [10].

Ces catalyseurs nécessitent une essence sans plomb. Ce dernier n'est pas seulement dangereux pour la santé mais aussi est un poison pour le catalyseur. Le fonctionnement du pot catalytique est optimal à partir de 400 °C, ce qui réduit son efficacité au cours des petits trajets pour lesquels cette température n'est pas atteinte (fonctionnement court et vitesse de circulation faible).

## **I.2. Réduction sélective des NO<sub>x</sub> en excès d'oxygène**

Pour prévenir le réchauffement planétaire, qui est en partie attribuable aux émissions en CO<sub>2</sub> des véhicules de transport, l'amélioration de l'efficacité des moteurs a été ciblée pour réduire la consommation de carburant et donc les émissions en CO et CO<sub>2</sub>. En conséquence, des moteurs fonctionnant en excès d'oxygène ont été développés. Ce sont principalement des moteurs diesel qui sont généralement plus économiques que les moteurs à essence en terme de consommation en carburant. Ces moteurs économiques en carburant produisent en revanche des polluants plus difficiles à traiter. En effet, la réduction des NO<sub>x</sub> en milieu riche en oxygène n'est pas triviale.

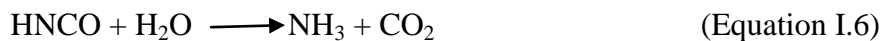
L'élimination des oxydes d'azote dans ces milieux oxydants exige la présence d'un réducteur qui réagit préférentiellement avec NO et NO<sub>2</sub> pour former sélectivement N<sub>2</sub> et pas N<sub>2</sub>O. Les principaux réducteurs utilisés jusqu'à présent pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> en excès d'oxygène sont l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et les hydrocarbures imbrûlés.

### **I.2.1. Réduction sélective catalytique par NH<sub>3</sub>**

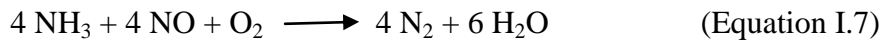
Deux formes d'ammoniac peuvent être utilisées pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> : (1) l'ammoniac anhydre pur (NH<sub>3</sub>) qui est extrêmement toxique, corrosif et difficile à stocker en toute sécurité, et (2) l'ammoniac aqueux (NH<sub>4</sub>OH) dont le stockage et la distribution sont moins problématiques que pour NH<sub>3</sub>. L'ammoniac peut aussi provenir de la décomposition thermique de l'urée dans l'eau. La réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub>, a été développée initialement pour des applications industrielles fixes [11]. Pour l'application de cette méthode pour l'automobile [12], elle est efficace en réduction des émissions de NO<sub>x</sub> et utilisée depuis 2004 par un certain nombre de constructeurs pour les camions et les autobus à moteur diesel. Quant aux véhicules légers, cette technologie commence à être appliquée aujourd'hui aux États-Unis sur des voitures à moteur Diesel afin de répondre aux normes des

émissions des NO<sub>x</sub> qui sont plus strictes que celles de l'Europe. Néanmoins, l'équipement des petits véhicules par ce dispositif de réduction pose des contraintes d'encombrement et de poids. Des solutions pour résoudre ces difficultés techniques sont en cours de développement.

Pour des températures supérieures à 50 °C, l'urée se décompose dans l'eau en NH<sub>3</sub> par l'intermédiaire des réactions suivantes :



Les NO<sub>x</sub> sont ensuite réduits en N<sub>2</sub> par NH<sub>3</sub> en présence d'oxygène :



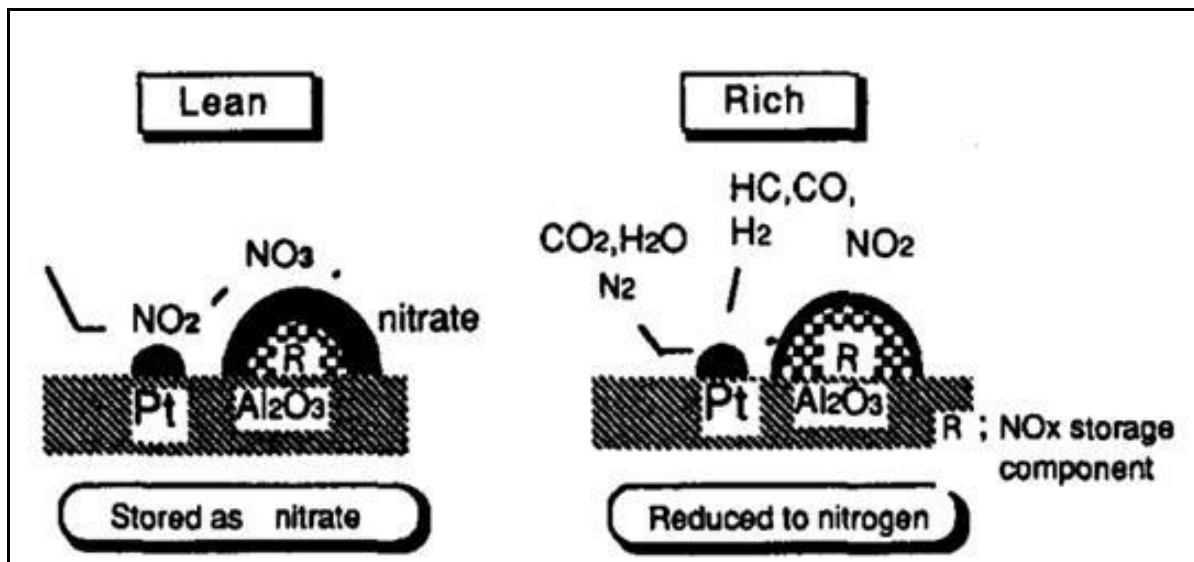
L'oxyde de vanadium dispersé sur TiO<sub>2</sub> est le catalyseur le plus efficace développé pour les traitements des effluents des sources fixes. Néanmoins, il pose un problème de toxicité dans l'application automobile lié à la volatilité de l'oxyde de vanadium à haute température [13]. Pour palier ce problème de volatilité, des études ont montré récemment que des catalyseurs à base de zéolithes contenant des ions métalliques de cuivre pourraient être utilisés pour la réduction des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub> [14, 15]. Un autre inconvénient de la méthode de réduction des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub> est l'échappement de l'ammoniac dans les gaz d'échappement. Ceci se produit quand l'ammoniac est injecté excessivement dans le flux réactionnel, lorsque les températures sont trop faibles pour que l'ammoniac réagisse, ou lorsque les performances du catalyseur sont dégradées.

### **I.2.2. Piège à NO<sub>x</sub>**

Pour réduire les émissions des NO<sub>x</sub> en excès d'oxygène rejetées par l'automobile, la technologie du piège à NO<sub>x</sub> a été développée pour la première fois en 1993 par Toyota [16] pour des véhicules de petite et moyenne taille à moteur diesel. Il s'agit d'un catalyseur trois voies contenant du baryum, du platine et du palladium. L'oxyde de baryum (BaO) est capable de piéger chimiquement les oxydes d'azote et de les libérer ultérieurement pour permettre leur réduction en N<sub>2</sub> par le catalyseur.

Le principe de ce convertisseur catalytique est basé sur une alternance de deux phases (**Figure I.2**):

- En fonctionnement du moteur en mélange pauvre en carburant, donc en excès d'oxygène : le catalyseur piège les  $\text{NO}_x$  grâce au baryum et au platine. Cette phase dure environ une minute.
- En fonctionnement du moteur en mélange riche en carburant, donc en défaut d'oxygène : le catalyseur libère les  $\text{NO}_x$  stockés afin de les réduire en  $\text{N}_2$  par les réducteurs émis en grande quantité dans les gaz d'échappement (hydrocarbures imbrûlés, hydrogène et monoxyde de carbone). Cette phase dure 3 à 5 secondes.

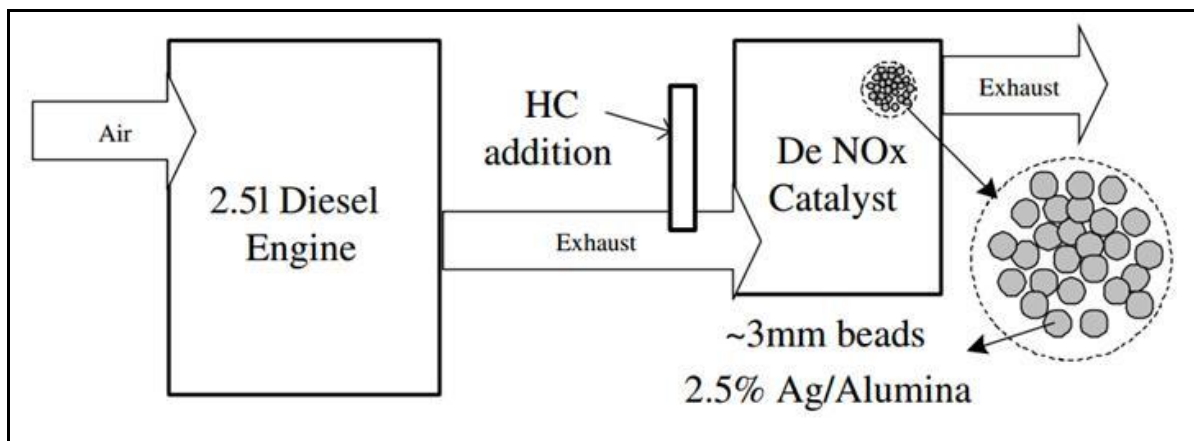


**Figure I.2. Mécanisme de stockage-réduction des  $\text{NO}_x$  [17].**

Ce système permet d'améliorer les performances de réduction des oxydes d'azote à basse température entre 150 et 300 °C [18, 19]. Toutefois, il nécessite un contrôle régulier de la richesse R du moteur (Equation I.4) pour garantir la bonne alternance des deux phases et ne pas surconsommer le carburant et augmenter ainsi les émissions de CO<sub>2</sub>. Ceci est assuré par le biais de capteurs situés au niveau du moteur et du pot d'échappement : sondes à oxygène, capteur de température, sonde détectant la fin de la purge du piège, etc...

### **I.2.3. Réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures**

La réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures en excès d'oxygène est une méthode simple et ne nécessite pas un montage complexe pour la mise en œuvre. Elle présente une alternative élégante à la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub> et au piège à NO<sub>x</sub> qui présentent tous les deux des inconvénients intrinsèques cités précédemment. Son principal avantage est l'utilisation comme agents réducteurs des hydrocarbures imbrûlés présents dans les gaz d'échappement. Des recherches proposent aussi l'alimentation des effluents en sortie du moteur par le carburant pour augmenter la concentration des carburants lourds en sortie et ainsi la conversion des NO<sub>x</sub> [20-25] (**Figure I.3**).



**Figure I.3. Schéma descriptif d'un système de dépollution alimenté par une seconde injection des hydrocarbures pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'unité de post-traitement [22].**

Iwamoto *et al.* [26, 27] et Held *et al.* [12] ont été les premiers à montrer que la réduction des NO<sub>x</sub> en excès d'oxygène pouvait être accomplie en utilisant des hydrocarbures comme agents réducteurs sur un catalyseur à base de Cu supporté sur une zéolithe de type ZSM-5 ou MFI.

Les catalyseurs actifs en réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures sont classés en deux groupes :

- Des métaux supportés sur des zéolithes telles que la ZSM-5 et la mordénite qui sont les zéolithes les plus communes. Les métaux actifs sont principalement le platine, le cobalt, le cuivre, le palladium, l'indium et le gallium [28]. Néanmoins, l'inconvénient



de ces catalyseurs réside dans leur activité sur une plage étroite de température et leur désactivation. Cette dernière est due à la désalumination des zéolithes en milieu hydrothermal, en raison de la présence de l'eau dans les gaz d'échappement et au frittage progressif des espèces actives à haute température [29-32],

- des métaux tels que Ag, Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga et In supportés sur des oxydes tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{MgO}$  [33]. Le catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [34] est le système le plus prometteur en raison de plusieurs facteurs cités ci-après.

### **I.3. L'argent et la réduction sélective des $\text{NO}_x$ par les hydrocarbures**

#### **I.3.1. Généralités sur les propriétés d'argent et sa réactivité**

L'argent ( $Z=47$ ) possède la plus haute conductivité thermique et électrique parmi tous les métaux, ce qui explique son utilisation dans plusieurs domaines industriels tels que les contacts et les conducteurs électriques. Il est aussi utilisé dans différentes réactions chimiques catalytiques. Les particules d'argent catalysent notamment l'oxydation de l'éthylène pour la production d'oxyde d'éthylène [35] et de formaldéhyde [36]. Les sels et les complexes d'Ag (I), sont utilisés en synthèse organique pour favoriser la réaction impliquant l'activation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}\equiv\text{C}$  [37-40].

Les catalyseurs à base d'argent sont également actifs dans les applications environnementales notamment pour la réduction des  $\text{NO}_x$ . Miyadera est le premier à avoir révélé le potentiel du système  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par différents hydrocarbures [34] dans un domaine de température allant de 300 à 500 °C. Ce système se distingue par une haute sélectivité de plus de 90 % vers  $\text{N}_2$  (une formation négligeable de  $\text{N}_2\text{O}$ ) par rapport aux catalyseurs supportés contenant des métaux du groupe du platine (environ de 30 % de sélectivité en  $\text{N}_2$  pour le système  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un domaine de température de 200 à 500 °C [41]). Depuis, le système  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est considéré comme un bon candidat pour la conception de catalyseurs pour la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par des hydrocarbures et des bio-hydrocarbures [42, 43] en raison de sa stabilité dans les conditions hydrothermales, de son coût plus faible que celui d'autres métaux précieux et de sa sélectivité élevée en  $\text{N}_2$  [44]. L'utilisation des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans cette réaction par les

constructeurs automobiles est toutefois limitée en raison de son activité restreinte au domaine de température au delà de 300 °C [34, 44] alors que l'émission des NO<sub>x</sub> commence à des températures aussi basses que 150 °C (températures du pot d'échappement lors de démarrage à froid) dans les pots catalytiques de voitures diesel [25].

### **I.3.2. Méthode de préparation des catalyseurs**

Le choix de la méthode de préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> joue un rôle important sur l'activité catalytique de ces catalyseurs dans la réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures. Le catalyseur doit contenir plus d'argent sous forme oxyde que métallique. En effet, il a été suggéré que la phase active est sous forme de clusters d'argent ionique (Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>) [45, 46], ou d'ions Ag<sup>+</sup> [47, 48] ou aussi d'espèces Ag–O–Al [49]. Des quantités élevées d'argent métallique, ou encore de grosses particules d'argent, favorisent la combustion de l'agent réducteur aux dépens de son utilisation pour la réduction des NO<sub>x</sub> [34, 48, 50]. Dans cette partie, les principales méthodes de préparation de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures sont présentées. Une étape de séchage puis de calcination suivent l'étape de préparation pour activer et stabiliser le catalyseur et favoriser la dispersion de l'argent à la surface [51-53].

Les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont généralement préparés par imprégnation. Cette méthode est basée sur l'exposition de l'alumine à une solution d'un précurseur d'argent (AgNO<sub>3</sub> dans la plupart des cas) [50, 54-56]. L'imprégnation peut se faire en excès de solution ou à humidité naissante. Cette dernière est la plus utilisée et repose sur l'utilisation d'un volume de solution du précurseur égal à celui du volume poreux du support. Après la calcination, l'imprégnation permet l'obtention d'une dispersion très élevée de l'argent sur l'alumine.

Une autre voie de préparation est le procédé sol-gel [57-59], où une solution d'hydroxyde d'aluminium est préparée à partir d'isopropoxyde d'aluminium, puis mélangée avec une solution du précurseur d'argent. En ajoutant NaOH à la solution, un gel, contenant à la fois l'argent et l'hydroxyde d'aluminium, est formé. Dans une étude comparative des méthodes de préparation par Kannisto *et al.*[59], ils montrent que les catalyseurs obtenus par sol-gel sont plus actifs et contiennent de particules d'argent (10 nm de taille) plus petites que celles obtenues par imprégnation pour la même teneur en Ag (5 %pds) (20 nm). Néanmoins, les mesures de la microscopie ont été effectuées en dispersant l'échantillon dans l'éthanol, ce

qui conduit à la réduction des espèces oxydées d'argent et la formation de grandes particules d'argent [60]. Il est aussi important à signaler que le procédé sol-gel conduit à l'incorporation d'une partie de l'argent dans la matrice de l'alumine qui devient non accessible pour la réaction.

On cite une autre méthode moins répandue pour la préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la co-précipitation : Le nitrate d'argent et le nitrate d'aluminium sont dissous dans de l'eau distillée [57]. Des cristallites d'oxyde d'argent mesurés par DRX, d'environ 10 nm, sont obtenues et les catalyseurs ont une faible activité.

Pettito *et al.* ont rapporté dernièrement une préparation réalisée à partir d'un mélange mécanique d'oxyde d'argent comme précurseur et d'alumine [61]. Cette méthode de préparation consiste simplement à chauffer entre 600 et 675 °C le mélange mécanique sous un flux oxydant contenant l'oxygène et 10 % de vapeur d'eau. Selon cette étude, cette méthode permet d'obtenir une très bonne dispersion de l'argent à la surface d'alumine et des catalyseurs plus actifs en réduction des oxydes d'azote par le *n*-décane que ceux préparés par imprégnation.

Burch et coll. ont récemment confirmé les travaux de Pettito *et al.*. Ag<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont broyés dans un broyeur à billes [62]. Le catalyseur obtenu est plus actif que celui préparé par imprégnation à humidité naissante. Ceci a été attribué à l'augmentation des interactions entre les hydrocarbures et la surface du catalyseur [62, 63].

Comme illustré ci-dessus, il existe plusieurs méthodes pour la préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La méthode par imprégnation à humidité naissante reste néanmoins la méthode la plus utilisée car elle est la plus économique et permet facilement de contrôler à priori la teneur d'argent déposée. De plus, la bonne dispersion de l'argent à la surface après calcination des échantillons préparés par cette méthode permet d'obtenir des catalyseurs très actifs.

### **I.3.3. Performances des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures**

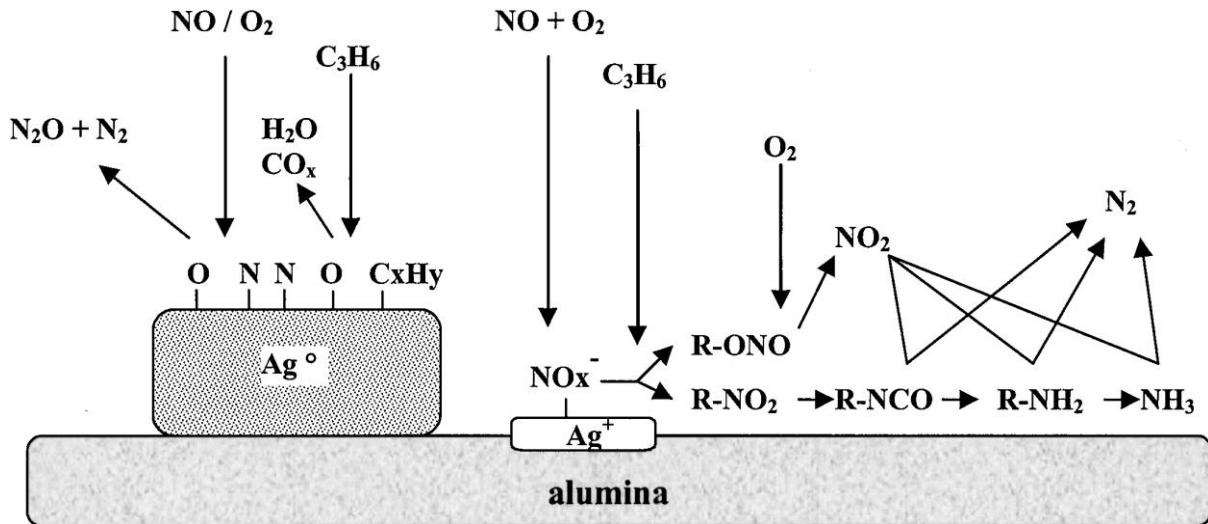
Dans son étude révélant la bonne activité catalytique et la forte sélectivité en N<sub>2</sub> du système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction de réduction des NO<sub>x</sub> par le propène, Miyadera [34] a

montré l'existence d'un optimum d'activité pour le catalyseur présentant une teneur de 2 % pds en argent supporté sur alumine ( $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et préparé par imprégnation. À ce jour, cette teneur optimale en argent de 2 % pds dans des catalyseurs supportés sur une alumine de surface spécifique proche de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et préparés aussi par imprégnation à humidité naissante a été confirmée par de nombreux travaux [21, 47, 64-67]. Avec un catalyseur optimisé, les conversions de  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$  peuvent atteindre 90 % [21, 68, 69]. En revanche, peu d'études ont conclu à de meilleures performances catalytiques pour des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparés par imprégnation à une teneur plus faible [70] ou plus élevée [71] que 2 % pds en d'Ag. Toutefois, cette teneur optimale dépend du procédé de préparation des catalyseurs. Par exemple, Kannisto *et al.* ont montré qu'un catalyseur à 8 % d'Ag préparé par voie sol gel (séchage par lyophilisation) est plus actif qu'un catalyseur à 2 % d'Ag préparé par imprégnation [59].

L'origine de l'existence d'une telle teneur optimale en Ag pour les catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a pas été explicitée à ce jour. Les études ont porté principalement sur la caractérisation des espèces d'Ag [21, 47, 50, 57, 59, 64-67, 71]. La caractérisation de ces espèces n'est pas triviale et il a été démontré que diverses espèces d'argent sont présentes dans les catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  après calcination [72] et après réaction [47, 48, 50]. Parmi ces espèces, on cite  $\text{Ag}_2\text{O}$  ou les ions  $\text{Ag}^+$ , les clusters  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  déficitaires en électrons et  $\text{Ag}^0$  sous forme de nanoparticules ou clusters. Pour expliquer l'activité élevée de la teneur optimale en Ag, plusieurs études ont conclu que Ag est principalement présent sous forme d' $\text{Ag}_2\text{O}$  pour différentes teneurs en Ag sur alumine [50, 73] et que pour des teneurs supérieures à 2 % pds en Ag, les clusters d' $\text{Ag}_2\text{O}$  peuvent être réduits en nanoparticules  $\text{Ag}^0$  au cours de la réaction [47, 48, 50]. Sur ces nanoparticules métalliques, l'hydrocarbure s'oxyde préférentiellement aux dépens de son utilisation pour la réduction des  $\text{NO}_x$  sur les espèces oxydées de l'Ag [34, 48, 50], ce qui expliquerait la diminution des performances de catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fortement chargés en Ag.

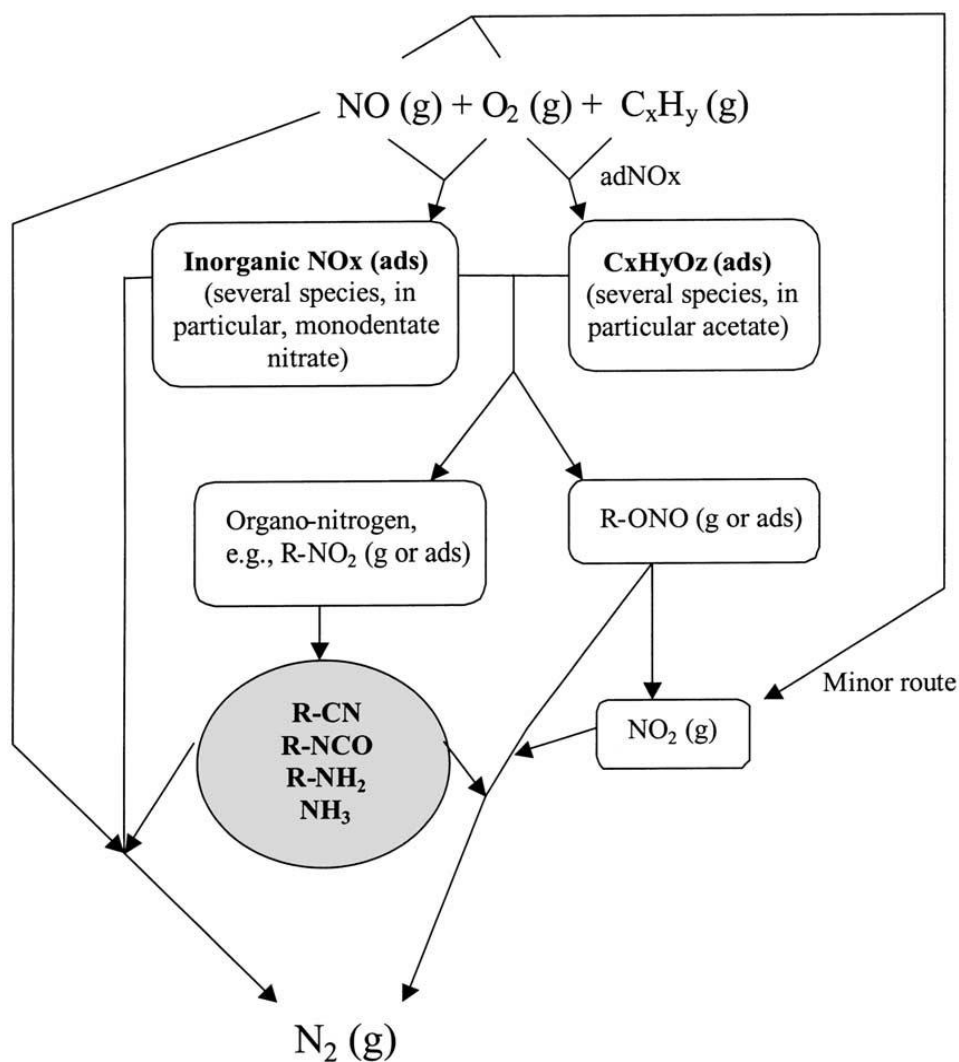
En ce qui concerne le mécanisme réactionnel de la réaction sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , il a été largement débattu dans la littérature. Meunier *et al.* [68] ont proposé un mécanisme réactionnel de réduction sélective de NO par  $\text{C}_3\text{H}_6$  sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour des différentes teneurs en Ag (de 1,2 à 10 % pds). La **Figure I.4** présente le mécanisme proposé pour un catalyseur contenant à la fois de l'argent sous forme oxydée et métallique. Les cations  $\text{Ag}^+$  sont sélectifs en  $\text{N}_2$  et favorisent l'oxydation de NO en espèces  $\text{NO}_x$  adsorbées à la surface (ads-  $\text{NO}_x$ ) qui

réagissent ensuite avec le propène pour conduire à la formation de  $N_2$ . Les particules  $Ag^0$  contribuent à la décomposition-réduction de NO et à l'oxydation de l'hydrocarbure en  $CO_x$  et  $H_2O$ . Ces particules sont responsables de la formation de  $N_2O$  par réaction d'une molécule de NO non dissocié et d'un atome d'azote dissocié adsorbés sur la surface de l'argent métallique.



**Figure I.4 Mécanisme réactionnel de la réduction sélective catalytique de NO par  $C_3H_6$  sur  $Ag/Al_2O_3$  [68].**

L'existence de différentes espèces d'argent à la surface rend la détermination des étapes du mécanisme de la réaction plus complexe. La **Figure I.5**, rapportée ultérieurement par Burch *et al.*[33], résume les voies du mécanisme réactionnel et les espèces intermédiaires possibles indépendamment des phases actives en se basant sur différentes études mécanistiques. Ce schéma montre que NO réagit à travers une série de voies pour former de nombreux intermédiaires avant de l'obtention de  $N_2$ .  $O_2$  réagit avec NO pour former des espèces azotées de surface ( $ads-NO_x$ ), principalement des nitrates, adsorbés sur l'argent sous forme oxyde et/ou sur l'alumine. Les  $ads-NO_x$  permettent l'oxydation partielle de l'hydrocarbure et la formation de composés oxygénés de l'hydrocarbure adsorbés, essentiellement des acétates. L'interaction entre les nitrates et les acétates a été suggérée comme l'étape importante de la réaction [74]. Cette interaction conduit à la formation d'intermédiaires organo-nitro ( $R-NO_2$ ) qui sont par la suite transformés en intermédiaires très réactifs, tels que des nitriles, des isocyanates, des amines... Ces espèces réduites de l'azote interagissent dans la dernière étape avec NO ou  $NO_2$  ou aussi des espèces organo-nitrito ( $R-ONO$ ) pour former  $N_2$ .



**Figure I.5 Résumé des voies de réaction possibles pour la réduction sélective de NO par les hydrocarbures sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33].**

Pour conclure, le mécanisme de la réduction est complexe et la nature des étapes et des espèces intermédiaires dépend de l'état d'oxydation de métal, de la composition du flux réactionnel de gaz et aussi de la nature du réducteur [33].

#### **I.3.4. Performances des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures en présence de H<sub>2</sub>**

Comme indiqué dans la Partie I.3.1, les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> souffrent de performances insuffisantes aux températures inférieures à 300 °C, ce qui limite leur

développement par les constructeurs automobiles à ce jour. L'amélioration des performances catalytiques de ces catalyseurs à basse température a été obtenue par l'utilisation d'hydrocarbures lourds (225-450 °C avec le *n*-octane) [69, 75] ou d'éthanol (150-500 °C) [76] comme réducteur. Cependant, malgré l'élargissement de la fenêtre de température de fonctionnement des catalyseurs, les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne répondent toujours pas à l'efficacité requise à basse température.

La découverte d'un effet promoteur à basse température dû à l'ajout de H<sub>2</sub> au flux réactionnel dans la réduction des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures C1-C4 par Satokawa *et al.* [77, 78], et qui a ensuite été confirmée pour des hydrocarbures plus lourds [44, 54, 72], est sans aucun doute une avancée majeure pour les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H<sub>2</sub> est en effet présent dans le flux d'échappement des moteurs diesel et sa teneur varie de 0,03 à 1 % selon la taille et les conditions de fonctionnement du moteur [79, 80]. L'effet promoteur de H<sub>2</sub> consiste en un élargissement du domaine de l'activité catalytique vers les basses températures (dès 150 °C). Il a été observé pour les catalyseurs Ag/ZSM-5 [46] et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [78], mais les catalyseurs Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub> Ag/ZrO<sub>2</sub> se sont révélés inactifs en présence de H<sub>2</sub> dans la réduction des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [78]. Ceci indique l'importance des espèces d'aluminium et la contribution potentielle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le processus de la réduction comme soulignée par plusieurs groupes [50, 81].

Il convient de noter que H<sub>2</sub> n'agit pas comme un agent réducteur de NO. En effet, aucune activité dans la réduction des NO<sub>x</sub> par H<sub>2</sub> en excès d'oxygène (sans hydrocarbure) n'est observée [82]. L'hydrogène intervient en tant que promoteur. Son rôle n'est pas encore clairement établi en raison de la difficulté de l'application des techniques spectroscopiques pour la caractérisation *in situ* des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [83]. L'origine de l'augmentation spectaculaire de l'activité en présence de H<sub>2</sub> pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été attribuée principalement (i) aux changements dans la distribution des espèces d'Ag [45, 64, 73, 84], (ii) à la promotion de l'activation des hydrocarbures en des composés oxygénés de surface par H<sub>2</sub> [45, 84-86], (iii) à la formation d'espèces d'oxygène réactives telles que les peroxydes [45, 84, 87], (iv) à l'augmentation de la concentration des NO<sub>x</sub> adsorbés à la surface du catalyseur [73, 84, 85, 88, 89] et/ ou (v) à la formation-décomposition des intermédiaires organo-NO<sub>x</sub> à plus basse température démontrée récemment par C. Thomas dans notre laboratoire [90].

La plupart des travaux dans cet axe de recherche ont concerné des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possédant une teneur en Ag nominale proche de 2 %pds [44, 75]. L'influence de la

teneur en Ag dans la réaction en présence de H<sub>2</sub> a fait l'objet d'un nombre très limité de recherches [45, 64]. Sadokhina *et al.* [64] et Shimizu *et al.* [45] rapportent une teneur de 2 %pds en Ag optimale sur alumine pour la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> respectivement par C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> en présence de 0,1 % de H<sub>2</sub> et par C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en présence de 0,5 % de H<sub>2</sub>. Dans chacun de ces travaux, les quantités d'argent testées dans le réacteur sont différentes. En effet, Sadokhina *et al.* [64] ont évalué des catalyseurs à différentes teneurs en Ag avec une masse constante dans le réacteur, donc une quantité d'argent variable. Shimizu *et al.* [45] ont varié les masses des catalyseurs introduites dans le réacteur pour maintenir des conversions inférieures à 30 % mais les quantités d'argent comparées sont aussi différentes. Ceci entraîne une complexité supplémentaire dans l'interprétation des données catalytiques, en particulier lorsqu'elles sont exprimées en termes de conversion de NO<sub>x</sub> [64] ou en vitesse de réduction de NO [45] par gramme d'échantillon Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, Shimizu *et al.* rapportent des vitesses de réduction de NO en fonction de la teneur en Ag des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une température donnée (300 °C) [45], alors que l'activité catalytique des échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend de manière significative de la température de réaction, comme démontré par Sadokhina *et al.* dans leur comparaison effectuée dans une large gamme de températures (100 - 550 °C) [64].

## **I.4. Réduction sélective des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures sur des catalyseurs à base d'or**

### **I.4.1. Généralités sur les propriétés d'or**

L'or est un élément chimique de symbole Au et de numéro atomique 79. Il est considéré comme un métal précieux, le plus malléable et ductile des métaux connus et est utilisé par l'homme depuis le V<sup>ème</sup> millénaire avant J. C. Les réserves minières sont trente fois moins importantes que celles en argent et estimées en 2010 à 51 000 tonnes localisées surtout en Afrique du Sud (14 %) et en Australie (12 %). La production mondiale d'or représente 2 500 tonnes d'or par an. La Chine a ravi à l'Afrique du Sud le titre de premier producteur mondial d'or depuis 2007.



L'or présente la configuration électronique suivante :  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . En dehors de l'état métallique où le degré d'oxydation est zéro, le nombre d'oxydation d'or peut varier de (-I) à (+V) ; Au(I) et Au(III) étant majoritaires.

Jusqu'en 1986, l'or était considéré comme inactif en catalyse hétérogène du fait de sa grande inertie chimique faisant de lui un métal d'extrême noblesse. On peut relever quelques travaux dans les années 70 qui ont montré une possible activité catalytique de l'or pour la déshydrogénation oxydante cyclohexanone ou de l'éthylène glycol [91] et l'hydrogénation des oléfines [92-94]. Hutchings a montré que des catalyseurs à base d'or (or supporté sur carbone) peuvent être actifs pour l'hydrochlorination de l'acétylène [95]. En 1986, Haruta *et al.* ont démontré que l'or pouvait présenter des propriétés catalytiques particulière pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone à température ambiante ou inférieure, lorsque l'or est dispersé sous forme de nanoparticules de 2-5 nm [96]. Depuis, l'or a attiré beaucoup d'attention et des travaux de plus en plus nombreux sont dédiés à l'étude de catalyseurs à base d'or pour la catalyse hétérogène [97-99].

#### **I.4.2. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or**

Les propriétés et l'activité du catalyseur dépendent fortement des conditions de préparation et d'activation. Par exemple, le traitement thermique sous air ou sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2$ ), la température de séchage et le vieillissement du catalyseur peuvent avoir un impact sur les caractéristiques de la phase d'or supportée, notamment sur la taille des particules.

Les principales étapes de la synthèse de catalyseurs à base d'Or sont illustrées dans la **Figure I.6**, rapportée récemment par Cárdenas-Lizana et coll. [99].

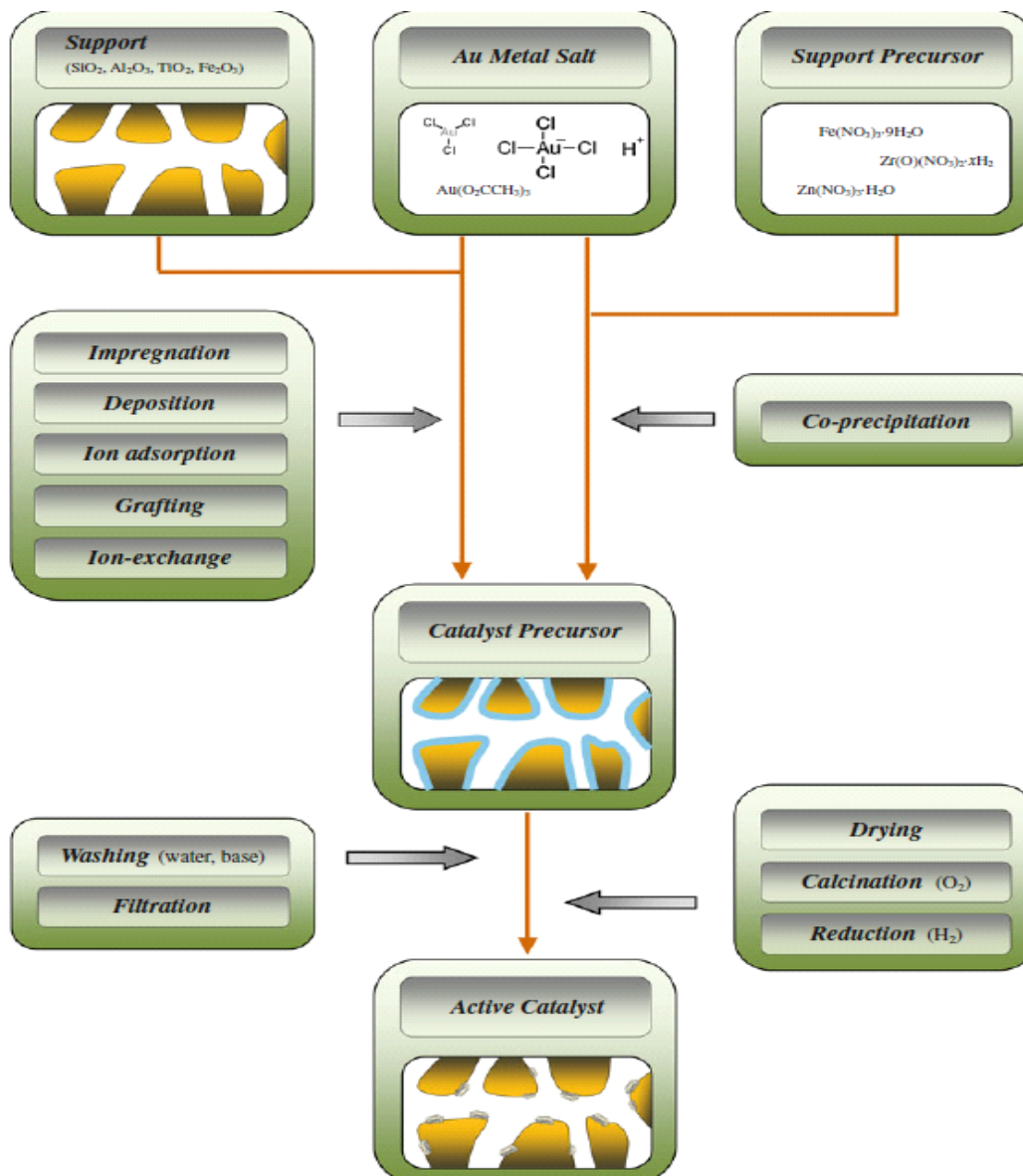


Figure I.6 Étapes de préparation d'un catalyseur à base d'or [99].

La préparation du catalyseur implique généralement un précurseur métallique dissous dans une solution aqueuse et un support. L'acide chloraurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) est le précurseur le plus fréquemment utilisé mais on trouve aussi d'autres précurseurs tels que le chlorure d'or  $\text{AuCl}_3$  [100], l'aurocyanure de potassium ( $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ) [101], le complexe chloré d'éthylène diamine d'or ( $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ ) [102], l'acétate d'or [103] ou l'acide hexachlorique ( $\text{H}_2\text{AuCl}_6$ ) [104]... Le chlore résiduel à la surface du support induit le frittage des particules d'or [105] mais peut être éliminé par lavage à l'eau et/ou avec un agent basique. Après séchage, l'échantillon est soumis à une étape d'activation pour former les espèces actives d'or,

principalement de l'or métallique dont la taille des particules dépend du support, de la température du traitement thermique et de gaz d'activation (sous oxygène ou sous hydrogène).

Les principales méthodes de préparation sont présentées ci-après, les tailles de particules d'or sont données après calcination :

-L'imprégnation : Les premières tentatives de préparation de catalyseurs à l'or étaient par imprégnation en raison de sa simplicité [101, 106] : le support est immergé dans une solution aqueuse contenant le précurseur d'or, la solution remplit les pores du support puis l'excès de solution est évaporé. Cette préparation génère des interactions faibles entre le précurseur et le support et conduit à la présence de fortes concentrations d'espèces chlorées du précurseur à la surface du support et ainsi à des particules d'or de grande taille (10-37 nm) [101, 107].

-Le dépôt-précipitation (DP) : cette méthode a été élaborée par Haruta *et al.* [108] et depuis, elle est largement utilisée. Ce procédé implique la précipitation d'un précurseur sous forme d'hydroxyde à la surface du support en modifiant les conditions alcalines de la solution. Le pH est ajusté entre 6 et 10 par l'ajout d'une base, généralement NaOH [109] ou l'urée [110]. Le point de charge nulle (PCN) du support, qui représente le pH auquel sa surface est électriquement neutre, est un paramètre crucial. Les supports appropriés à cette méthode sont ceux qui ont un PCN supérieur à 5 tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ... Les supports ayant des PCN faibles tels que la silice (PCN~2) ne sont pas adéquats car leur surface est chargée négativement dans les conditions de pH de la DP, ce qui résulte en une difficulté de l'adsorption des espèces métalliques. Les particules d'or issues de cette méthode de préparation sont en général de petite taille (< 5 nm) [107, 110].

D'autres méthodes sont aussi employées, notamment :

-Le dépôt d'or colloïdal qui consiste à former des colloïdes d'or par une réduction du précurseur par un agent réducteur tel que  $\text{NaBH}_4$  [111]. Le poly acétate de vinyle ou le polyvinylpyrrolidone peuvent être ajoutés comme agents stabilisants [112]. La solution colloïdale est ensuite mise en contact avec le support à pH=2 [113]. La taille des particules d'or obtenues est entre 2 et 13 nm.

-L'adsorption cationique a été développée par Ivanova *et al.* [114] et est basée sur des interactions électrostatiques entre le précurseur sous forme anionique et la surface du support oxyde dont la charge est modifiée selon son point de charge nulle. La mise en agitation du

support dans la solution du précurseur permet l'adsorption des espèces chargées d'or sur les groupes hydroxyles du support. Cette méthode a l'avantage de limiter la perte d'or pendant les étapes de filtration et de lavage. Néanmoins, la présence d'espèces chlorées à la surface du catalyseur séché est à l'origine de la formation de nanoparticules de grande taille (20-30 nm avec des agrégats de 60 nm), d'où la nécessité de l'étape de lavage par  $\text{NH}_3$  pour réduire la taille (1-5 nm).

- le procédé sol-gel [115, 116] consiste en une hydrolyse du précurseur du support dans un mélange eau/alcool (méthanol ou éthanol) auxquels le précurseur est ajouté. C'est le même principe que la méthode de préparation par co-précipitation [117] qui met en jeu les précurseurs de l'or et du support avec le carbonate de sodium. Les deux méthodes permettent la synthèse du support et le dépôt de la phase active en une seule étape. Néanmoins, une partie de l'or peut être incorporée dans le cœur du support et être inaccessible aux réactifs. Les particules d'or obtenues sont d'environ 15 nm.

Parmi toutes ces méthodes citées ci-dessus, le dépôt-précipitation est la méthode de préparation des catalyseurs utilisée dans la plupart des travaux portant sur la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par les hydrocarbures [118-123]. Les particules d'or de petite taille (généralement  $< 5$  nm) obtenues par cette méthode ont montré des performances catalytiques intéressantes qu'on présente dans la partie qui suit.

#### **I.4.3. Performances des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures**

Bien que l'or soit actif en catalyse hétérogène et qu'il appartienne à la même colonne du tableau périodique que l'argent, les catalyseurs à base d'or ont été peu étudiés dans la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par des hydrocarbures. En 1997, Ueda et coll. ont testé pour la première fois des catalyseurs à base d'or dans cette réaction [118] en se basant sur le fait que l'Au est très actif dans la réaction d'oxydation de CO (et donc qu'il pourrait être actif pour l'oxydation des hydrocarbures) et résistant à l'humidité à basse température (un des critères d'utilisation dans la réaction de réduction des oxydes d'azote) [108]. Ces auteurs ont montré que ces catalyseurs à base d'or sont actifs pour la réduction des  $\text{NO}_x$  par  $\text{C}_3\text{H}_6$  et que la température de maximum de conversion en  $\text{NO}_x$  dépendait du support et augmentait de 523 K pour Au(0,8%pds)/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(1,2%pds)/ZnO, à 623 K pour Au(0,8%pds)/MgO et Au(0,8%pds)/TiO<sub>2</sub>, et 673-700 K pour les catalyseurs Au(0,1, 0,8 et 1 %pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces

derniers catalyseurs supportés sur alumine présentent la conversion de  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$  la plus élevée avec une très bonne sélectivité en  $\text{N}_2$  comparable à celle observée pour les catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (> à 90 % de conversion de  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$ ).

L'évolution de la conversion des  $\text{NO}_x$  en fonction de la teneur d'or a été aussi étudiée. Une teneur de 0,8% pds d'or sur alumine ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) donne le catalyseur le plus actif parmi des échantillons  $\text{Au}(0,2-0,5-0,8 \text{ et } 1,7 \text{ \%pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparés par voie sol-gel avec un maximum de conversion des  $\text{NO}_x$  à 673 K [115]. Pour des catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparés par dépôt-précipitation par  $\text{NaOH}$ , la conversion la plus élevée des  $\text{NO}_x$  en  $\text{N}_2$  a été obtenue pour des teneurs de 0,1 et 0,2 %pds d'or sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $174 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à 700 K parmi des échantillons  $\text{Au}(0,1- 0,2- 0,8 \text{ et } 1 \text{ \%pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$  [118].

Les performances catalytiques du système  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent être améliorées par l'addition de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [119-121] (maximum de conversion des  $\text{NO}_x$  à 573 K,  $[\text{O}_2] < 5\% \text{ vol}$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (maximum de conversion des  $\text{NO}_x$  à 698 K) [121] et  $\text{CeO}_2$  (maximum de conversion des  $\text{NO}_x$  à 523K [122] ou 698K [121]). Parmi les études publiées à ce jour, les catalyseurs  $\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont les plus efficaces à basse température. En effet, un mélange mécanique d'un catalyseur  $\text{Au}(0,3\% \text{pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$  et 16,3 %pds en  $\text{CeO}_2$  [121] ou un catalyseur  $\text{Au}(1\% \text{pds})/\text{CeO}_2(5 \text{ ou } 16 \text{ \%pds})\text{-Al}_2\text{O}_3$  [122] présentent les conversions de  $\text{NO}_x$  les plus élevées (50 [122] et 80 [121] %) entre 423 et 823 K.

Le mécanisme de la réaction sur les catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mentionne deux modèles différents. Kung *et al.* proposent que la réaction se fait par la formation d'espèces partiellement oxydées de l'hydrocarbure ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) qui réagissent directement avec  $\text{NO}$  pour former  $\text{N}_2$  [124]. Ces auteurs ont montré que les petites particules d'or bien dispersées conduisent à une densité élevée de l'interface  $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$ . Cette interface n'est pas active dans la réduction de  $\text{NO}$  et contribue seulement à la combustion de propène. Selon les mêmes auteurs, les catalyseurs ayant des particules de grande taille réduisent la densité de l'interface  $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$  et donc la combustion de l'hydrocarbure et augmentent ainsi leur activité dans la réduction de  $\text{NO}$  [125]. Le deuxième mécanisme réactionnel a été proposé par Ueda *et al.* [118, 119]. Ces auteurs ont montré que la réaction débute par l'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  par l'oxygène.  $\text{NO}_2$  réagit directement avec l'hydrocarbure ou ses espèces oxydées  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  pour donner des intermédiaires  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_t\text{O}_z$  avant de former finalement  $\text{N}_2$ . Ils ont montré que les particules d'or de petite taille sont plus actives en réduction de  $\text{NO}_x$  que celles de grande taille contrairement à ce qui a été rapporté par Kung *et al.*

À notre connaissance, l'influence de l'ajout de H<sub>2</sub> au flux réactionnel dans la réduction sélective des oxydes d'azote par les hydrocarbures n'a été rapportée qu'une seule fois par Miquel *et al.* [123]. Ces auteurs ont étudié l'influence de l'ajout de H<sub>2</sub> dans la réduction sélective des oxydes d'azote par le propène et par un mélange de propène et *n*-décane sur un catalyseur Au (1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [123]. Dans cette étude, l'effet promoteur de H<sub>2</sub> a été démontré pour la réduction des NO<sub>x</sub> par un mélange de *n*-décane, propène et CO mais pas pour la réduction des NO<sub>x</sub> par un mélange de propène et CO. Ceci est assez surprenant car l'effet promoteur dû à l'ajout de H<sub>2</sub> au flux réactionnel sur l'activité catalytique a été démontré pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quel que soit le réducteur utilisé et notamment pour C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [78] et le *n*-C<sub>10</sub> [86].

## **I.5. Catalyseurs bimétalliques Au-Ag**

### **I.5.1. Les catalyseurs bimétalliques à base d'or ou d'argent**

Pour améliorer l'activité catalytique à basse température du système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'ajout d'un autre métal au catalyseur a été étudié. L'ajout d'une faible teneur de Rh (0,05 %pds) [126] à un catalyseur Ag(4%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter légèrement la conversion des NO<sub>x</sub> par le décane alors qu'il n'y pas d'effet promoteur de l'ajout de 0,05 %pds de Ru, Ir, Pd et Pt. Masuda *et al.* ont étudié le système Ag(3%pds)/mordénite dopé par une faible teneur de Pd (0.01%pds) et montré que le catalyseur bimétallique était plus actif que le catalyseur monométallique dans la réduction des NO<sub>x</sub> par le diméthyléther [127]. L'ajout d'une faible teneur de palladium (0.01%pds) a aussi été étudié pour un catalyseur Ag(5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par He et Yu [128] qui ont révélé une activité plus élevée par rapport au système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la gamme de température de 300 à 450 °C.

Comme les catalyseurs monométalliques à l'or, les systèmes bimétalliques à base d'or ont été l'objet de peu d'études pour la réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures. Un alliage entre or et platine sur silice [129] ne présente pas d'effet significatif sur l'activité du système Pt/SiO<sub>2</sub>. Liu *et al.* [130] ont démontré qu'un alliage or-rhodium supporté sur alumine permet de diminuer la température correspondant à la conversion maximale de NO<sub>x</sub> de 375 à 300 °C par rapport au catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seul mais avec une diminution significative de la sélectivité en N<sub>2</sub> (de ~75 à 30 %). Hamill *et al.* ont montré récemment que la combinaison d'or et de palladium sur TiO<sub>2</sub> conduit à un effet de synergie par rapport aux propriétés

catalytiques des systèmes monométalliques dans la réduction des NO<sub>x</sub> par le toluène mais avec une formation importante de N<sub>2</sub>O [131].

Les résultats obtenus sur ces systèmes bimétalliques dont l'or ou l'argent font partie se caractérisent soit par une augmentation légère de la conversion ou par un faible élargissement du domaine d'activité. Il a été rapporté que ces catalyseurs bimétalliques étaient plutôt moins sélectifs en N<sub>2</sub> que les catalyseurs monométalliques [130, 131].

### **I.5.2. Les catalyseurs bimétalliques à base d'or et d'argent :** **Préparation des catalyseurs et réactivité en réduction sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures**

Les catalyseurs bimétalliques Au-Ag ont été l'objet de nombreuses études en oxydation de CO par exemple [132] mais peu d'études ont été rapportées pour la réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures malgré l'activité et la sélectivité élevées des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans cette réaction détaillées précédemment (Parties I.3 et I.4) [57, 133-135]. Dans la suite, on détaille tout d'abord les méthodes de préparation de ces catalyseurs bimétalliques Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis on présente leurs performances catalytiques.

Dans les quelques études parues sur Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction des NO<sub>x</sub>, les méthodes de préparation utilisées sont :

- Le co-dépôt-précipitation [57, 134] : ajout simultané de solutions aqueuses de AgNO<sub>3</sub> et HAuCl<sub>4</sub> à une suspension d'alumine puis précipitation des deux métaux l'alumine par ajout d'urée sous agitation. Les teneurs massiques préparées sont Au(2,5%pds)-Ag(2,5%pds) pour Seker *et al.* (activation : calcination 6 h à 300 °C) [57] et Au(0,9%pds)-Ag(1%pds) pour More *et al.* (activation : calcination 6 h à 500 °C) [134].

- Le procédé sol-gel [57]: l'isopropoxyde d'aluminium est dissous dans une solution d'acide nitrique pour former un hydroxyde d'aluminium. Après l'ajout des solutions des précurseurs d'argent (AgNO<sub>3</sub>) et d'or (HAuCl<sub>4</sub>) et agitation, la suspension est chauffée et le gel obtenu est séché. Les teneurs massiques préparées sont Au(2,5%pds)-Ag(2,5%pds) (activation : calcination 6 h à 300 °C).

- Le dépôt séquentiel [133-135]: imprégnation du catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par par dépôt-précipitation par une solution de nitrate d'argent ou dépôt de l'or par dépôt-précipitation à l'urée sur un catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par imprégnation. Les teneurs

massiques préparées sont Au(0,3 ou 1%pds)-Ag(1,2 ou 1,9%pds) pour Arve *et al.* (activation : calcination 3 h à 550 °C) [57] et Au(0,6 ou 0,8 ou 1%pds)-Ag(1%pds) pour More *et al.* (activation : calcination 6 h à 500 °C) [134, 135].

La méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Ag peut affecter leurs propriétés catalytiques comme l'ont montré More *et al.* [134]. En réduction des NO<sub>x</sub> en l'absence de H<sub>2</sub>, les catalyseurs préparés par le procédé sol-gel [57], par co-précipitation [57, 134] ou par dépôt séquentiel de l'or puis l'argent [133] se sont montrés très peu actifs pour la réduction des NO<sub>x</sub> par le propène. Seker *et al.* ont attribué les moins bonnes performances du catalyseur bimétallique à la présence de Au<sup>0</sup> et à la combustion du propène sur ces espèces. En revanche, en présence de H<sub>2</sub>, More *et al.* [134, 135] ont montré qu'un catalyseur Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par dépôt séquentiel de l'or puis de l'argent présente une augmentation de 4 % dans la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> par rapport au catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les mêmes auteurs ont étudié l'influence du gaz et de la température de prétraitement sur l'activité catalytique et ont montré qu'un prétraitement sous H<sub>2</sub> à 250 °C avant le test catalytique conduisait à l'activité catalytique maximale (100 % de conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> à 350 °C).

Ces résultats montrent que l'alliage entre les deux métaux sélectifs Au et Ag supportés sur alumine ne conduit pas à une synergie d'activité mais plutôt à un effet inhibiteur. Toutefois, l'étude de More *et al.* avec l'augmentation de 4 % du maximum de conversion observée pour le système Au(1%pds)-Ag(1%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par dépôt séquentiel de l'or puis de l'argent ouvre des horizons pour d'autres essais. L'étude d'autres teneurs en Au et Ag peut être envisageable.



## Références

- [1] H. Bosch, F. Janseen, *Catalysis Today* 2 (1988) 369-379.
- [2] A. Fritz, V. Pitchon, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 1-25.
- [3] P. Granger, V.I. Parvulescu, *Chemical Reviews* 111 (2011) 3155-3207.
- [4] <http://ec.europa.eu/environment/air/transport/road.htm>.
- [5] S.i. Matsumoto, *Catalysis Today* 90 (2004) 183-190.
- [6] R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 443-457.
- [7] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149-156.
- [8] H.C. Yao, Y.F.Y. Yao, *Journal of Catalysis* 86 (1984) 254-265.
- [9] R. Monte, J. Kašpar, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 47-57.
- [10] M. Shelef, R.W. McCabe, *Catalysis Today* 62 (2000) 35-50.
- [11] P. Forzatti, *Catalysis Today* 62 (2000) 51-65.
- [12] W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe, *Society of Automotive Engineers, Special Publication-810* (1990) 13-20.
- [13] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, *Applied Thermal Engineering* 66 (2014) 395-414.
- [14] U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, *ACS Catalysis* 3 (2013) 413-427.
- [15] W. Shan, H. Song, *Catalysis Science & Technology* (2015).
- [16] K. Kato, T. Inoue, H. Nohira, K. Nakanishi, S. Iguchi, T. Kihara, H. Muraki, Exhaust emission control device for internal combustion engine, *Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Japan; Toyota Jidosha K.K.* . 1993, p. 35 pp.
- [17] S.i. Matsumoto, *Catalysis Today* 29 (1996) 43-45.

- [18] K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 459-468.
- [19] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 51-64.
- [20] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda, M. Niwa, *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 333-345.
- [21] L.E. Lindfors, K. Eränen, F. Klingstedt, D.Y. Murzin, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 185-189.
- [22] K. Eranen, L.-E. Lindfors, A. Niemi, P. Elfving, L. Cider, *Society of Automotive Engineers, Special Publication-1561* (2000) 1-4.
- [23] X. Bao, M. Malik, D. Norton, V. Neculaes, K. Schoenbach, R. Heller, O. Siclovan, S. Corah, A. Caiafa, L. Inzinna, K. Conway, *Plasma Chemistry Plasma Process* (2014) 1-12.
- [24] H. He, X. Zhang, Q. Wu, C. Zhang, Y. Yu, *Catalysis Surveys from Asia* 12 (2008) 38-55.
- [25] F. Klingstedt, K. Eränen, L.E. Lindfors, S. Andersson, L. Cider, C. Landberg, E. Jobson, L. Eriksson, T. Ilkenhans, D. Webster, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 27-30.
- [26] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yuu, S. Shundo, N. Mizuno, *Shokubai* 32 (1990) 430-433.
- [27] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catalysis Today* 10 (1991) 57-71.
- [28] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Materials* 30 (1999) 3-41.
- [29] J.A.Z. Pieterse, R.W. van den Brink, S. Booneveld, F.A. de Bruijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 239-250.
- [30] J.A.Z. Pieterse, H. Top, F. Vollink, K. Hoving, R.W. van den Brink, *Chemical Engineering Journal* 120 (2006) 17-23.
- [31] K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental* 2 (1993) 225-237.
- [32] W.E.J. van Kooten, J. Kaptein, C.M. van den Bleek, H.P.A. Calis, *Catalysis Letters* 63 (1999) 227-231.

- [33] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 283-303.
- [34] T. Miyadera, *Applied Catalysis B: Environmental* 2 (1993) 199-205.
- [35] R.A. Van Santen, H.P.C.E. Kuipers, in: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1987, pp. 265-321.
- [36] I.E. Wachs, *Surface Science* 544 (2003) 1-4.
- [37] M. Naodovic, H. Yamamoto, *Chemical Reviews* 108 (2008) 3132-3148.
- [38] J.-M. Weibel, A. Blanc, P. Pale, *Chemical Reviews* 108 (2008) 3149-3173.
- [39] M. Álvarez-Corral, M. Muñoz-Dorado, I. Rodríguez-García, *Chemical Reviews* 108 (2008) 3174-3198.
- [40] Y. Yamamoto, *Chemical Reviews* 108 (2008) 3199-3222.
- [41] R. Burch, T.C. Watling, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1997) 207-216.
- [42] K. Arve, K. Eränen, M. Snåre, F. Klingstedt, D.Y. Murzin, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 399-403.
- [43] S. Erkfeldt, A. Palmqvist, M. Petersson, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 1219-1223.
- [44] R. Burch, *Catalysis Reviews* 46 (2004) 271-334.
- [45] K.-I. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, A. Satsuma, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 950-959.
- [46] J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 368-376.
- [47] K.-I. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 151-162.
- [48] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 287-297.
- [49] X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 79-93.
- [50] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.

- [51] H.-W. Jen, *Catalysis Today* 42 (1998) 37-44.
- [52] K. Arve, K. Svennerberg, F. Klingstedt, K. Eränen, L.R. Wallenberg, J.O. Bovin, L. Čapek, D.Y. Murzin, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 420-427.
- [53] L. Kylhammar, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 119-122.
- [54] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eränen, F. Klingstedt, L.E. Lindfors, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 19-25.
- [55] S. Chansai, R. Burch, C. Hardacre, *Journal of Catalysis* 295 (2012) 223-231.
- [56] H. Deng, Y. Yu, F. Liu, J. Ma, Y. Zhang, H. He, *American Chemical Society Catalysis* 4 (2014) 2776-2784.
- [57] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 121-134.
- [58] F. Gunnarsson, J.-Y. Zheng, H. Kannisto, C. Cid, A. Lindholm, M. Milh, M. Skoglundh, H. Härelind, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 416-420.
- [59] H. Kannisto, H.H. Ingelsten, M. Skoglundh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 302 (2009) 86-96.
- [60] E. Sayah, D. Brouri, Y. Wu, A. Musi, P. Da Costa, P. Massiani, *Applied Catalysis A: General* 406 (2011) 94-101.
- [61] C. Petitto, H.P. Mutin, G. Delahay, *Applied Catalysis B: Environmental* 134-135 (2013) 258-264.
- [62] K. Ralphs, C. D'Agostino, R. Burch, S. Chansai, L.F. Gladden, C. Hardacre, S.L. James, J. Mitchell, S.F.R. Taylor, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 531-539.
- [63] K. Ralphs, S. Chansai, C. Hardacre, R. Burch, S.F.R. Taylor, S.L. James, *Catalysis Today* 246 (2015) 198-206.
- [64] N.A. Sadokhina, A.F. Prokhorova, R.I. Kvon, I.S. Mashkovskii, G.O. Bragina, G.N. Baeva, V.I. Bukhtiyarov, A.Y. Stakheev, *Kinetics and Catalysis* 53 (2012) 107-116.
- [65] T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 59-67.

- [66] K. Arve, L. Čapek, F. Klingstedt, K. Eränen, L.E. Lindfors, D.Y. Murzin, J. Dědeček, Z. Sobalik, B. Wichterlová, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 91-95.
- [67] R. Zhang, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 275-287.
- [68] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 493-505.
- [69] K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 239-247.
- [70] F.C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapleton, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 163-172.
- [71] H. He, C. Zhang, Y. Yu, *Catalysis Today* 90 (2004) 191-197.
- [72] K.-I. Shimizu, A. Satsuma, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 2677-2695.
- [73] M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 261-274.
- [74] F.C. Meunier, V. Zuzaniuk, J.P. Breen, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Catalysis Today* 59 (2000) 287-304.
- [75] K.-I. Shimizu, J. Shibata, A. Satsuma, T. Hattori, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 880-884.
- [76] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catalysis Letters* 51 (1998) 11-14.
- [77] S. Satokawa, *Chemistry Letters* (2000) 294-295.
- [78] S. Satokawa, J. Shibata, K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 179-186.
- [79] V. Houel, P. Millington, R. Rajaram, A. Tsolakis, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 29-34.
- [80] B. West, S. Huff, J. Parks, M. Swartz, R. Graves, *Society of Automotive Engineers, Special Publication-2022* (2006) 67-73.
- [81] J.H. Lee, S.J. Schmieg, S.H. Oh, *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 78-86.
- [82] K. Eränen, F. Klingstedt, K. Arve, L.-E. Lindfors, D.Y. Murzin, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 328-343.

- [83] J.P. Breen, R. Burch, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 53-58.
- [84] P.S. Kim, M.K. Kim, B.K. Cho, I.-S. Nam, S.H. Oh, *Journal of Catalysis* 301 (2013) 65-76.
- [85] K.-I. Shimizu, T. Higashimata, M. Tsuzuki, A. Satsuma, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 117-124.
- [86] P. Sazama, L. Čapek, H. Drobná, Z. Sobalík, J. Dědeček, K. Arve, B. Wichterlová, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 302-317.
- [87] P. Sazama, B. Wichterlova, *Chemical Communications* (2005) 4810-4811.
- [88] H. Kannisto, H. Ingelsten, M. Skoglundh, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1817-1820.
- [89] S.T. Korhonen, A.M. Beale, M.A. Newton, B.M. Weckhuysen, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2010) 885-896.
- [90] C. Thomas, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 454-462.
- [91] G.C. Bond, *Gold Bulletin* 5 (1972) 11-13.
- [92] G.C. Bond, P.A. Sermon, *Gold Bulletin* 6 (1973) 102-105.
- [93] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 75 (1979) 385-394.
- [94] D.A. Buchanan, G. Webb, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 71 (1975) 134-144.
- [95] G.J. Hutchings, *Journal of Catalysis* 96 (1985) 292-295.
- [96] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry Letters* (1987) 405-408.
- [97] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, Editors, *Catalysis by Gold*, World Scientific, 2006.
- [98] L. McEwan, M. Julius, S. Roberts, J.C.Q. Fletcher, *Gold Bulletin (London, U. K.)* 43 (2010) 298-306.
- [99] F. Cárdenas-Lizana, M. Keane, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 543-564.
- [100] S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, *Catalysis Letters* 17 (1993) 245-262.

- [101] S. Galvagno, G. Parravano, *Journal of Catalysis* 55 (1978) 178-190.
- [102] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, J.M. Saniger, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 8559-8565.
- [103] H.S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, M.C. Kung, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 375-386.
- [104] R.J. Wu, T.Y. Chou, C.T. Yeh, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 105-116.
- [105] I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J.M. Rynkowski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 234 (2005) 187-197.
- [106] N.W. Cant, W.K. Hall, *The Journal of Physical Chemistry* 75 (1971) 2914-2921.
- [107] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catalysis Today* 74 (2002) 265-269.
- [108] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 175-192.
- [109] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Studies in Surface Science and Catalysis* 91 (1995) 227-235.
- [110] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7634-7642.
- [111] H. Wu, L. Wang, J. Zhang, Z. Shen, J. Zhao, *Catalysis Communications* 12 (2011) 859-865.
- [112] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catalysis Today* 61 (2000) 165-172.
- [113] J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 181 (1999) 223-232.
- [114] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* 267 (2004) 191-201.
- [115] E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 203-217.
- [116] E. Seker, E. Gulari, R.H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 183-192.
- [117] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chemical Communications* (1999) 2151-2152.

- [118] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93.
- [119] A. Ueda, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 115-121.
- [120] A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bulletin* 32 (1999) 3-11.
- [121] D. Niakolas, C. Andronikou, C. Papadopoulou, H. Matralis, *Catalysis Today* 112 (2006) 184-187.
- [122] X. Wang, A. Wang, X. Wang, X. Yang, T. Zhang, *Gold Bulletin (London, U. K.)* 40 (2007) 52-58.
- [123] P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare, C. Dujardin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 322 (2010) 90-97.
- [124] M.C. Kung, J.H. Lee, A. Chu-Kung, H.H. Kung, in: W.N.D.E.I. Joe W. Hightower, T.B. Alexis (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1996, pp. 701-710.
- [125] M.C. Kung, K.A. Bethke, J. Yan, J.H. Lee, H.H. Kung, *Applied Surface Science* 121-122 (1997) 261-266.
- [126] K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Hamada, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 67-78.
- [127] K. Masuda, K. Shinoda, T. Kato, K. Tsujimura, *Applied Catalysis B: Environmental* 15 (1998) 29-35.
- [128] H. He, J. Wang, Q. Feng, Y. Yu, K. Yoshida, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 365-370.
- [129] C. Mihut, B.D. Chandler, M.D. Amiridis, *Catalysis Communications* 3 (2002) 91-97.
- [130] L. Liu, X. Guan, Z. Li, X. Zi, H. Dai, H. He, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 1-9.
- [131] C. Hamill, R. Burch, A. Goguet, D. Rooney, H. Driss, L. Petrov, M. Daous, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 864-870.
- [132] A. Wang, X.Y. Liu, C.-Y. Mou, T. Zhang, *Journal of Catalysis* 308 (2013) 258-271.
- [133] K. Arve, J. Adam, O. Simakova, L. Čapek, K. Eränen, D.Y. Murzin, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1762-1765.



[134] P.M. More, D.L. Nguyen, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, N. Nuns, J.S. Girardon, C. Dujardin, C. Lancelot, A.S. Mamede, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 11-20.

[135] P.M. More, D.L. Nguyen, P. Granger, C. Dujardin, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, *Applied Catalysis B: Environmental* 174–175 (2015) 145-156.

## **Chapitre II. Techniques expérimentales**

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	43
<b>Introduction</b> .....	<b>45</b>
<b>II.1. Produits utilisés au cours de l'étude</b> .....	<b>45</b>
II.1.1. Précurseurs métalliques .....	45
II.1.2. Supports oxydes .....	46
II.1.3. Autres produits.....	46
<b>II.2. Préparation des catalyseurs</b> .....	<b>46</b>
II.2.1. Préparation des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
II.2.2. Préparation des catalyseurs Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
<b>II.3. Techniques analytiques</b> .....	<b>49</b>
II.3.1. Analyses chimiques élémentaires .....	49
II.3.2. La Microscopie Électronique en Transmission (MET), EDX .....	49
II.3.3. Mesure de la surface spécifique (BET) .....	51
II.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	51
II.3.5. Spectroscopie UV-Visible .....	51
<b>II.4. Test d'adsorption des NO<sub>x</sub> suivie de leur désorption en température programmée (NO<sub>x</sub>-TPD)</b> .....	<b>52</b>
II.4.1. Principe .....	52
II.4.2. Description du montage .....	53
II.4.3. Mode opératoire .....	54
<b>II.5. Test catalytique de la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par le propène</b> .....	<b>55</b>
II.5.1. Conditions opératoires .....	55
II.5.2. Analyses des produits de réaction.....	56
II.5.3. Prétraitement des catalyseurs .....	56
II.5.4. Conditions opératoires pour la réaction de réduction des oxydes d'azote par le propène .....	57
II.5.5. Exploitation des résultats.....	57
<b>II.6. Test catalytique d'hydrogénation du butadiène</b> .....	<b>58</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>61</b>

## **Introduction**

Ce chapitre est divisé en cinq parties :

- La première partie est consacrée à la présentation de tous les composés utilisés au cours de l'étude : précurseurs métalliques, supports oxydes, précurseurs des supports oxydes, réactifs et gaz.

- La deuxième partie décrit les techniques physico-chimiques employées pour la caractérisation des échantillons.

- La troisième partie décrit la technique d'adsorption des  $\text{NO}_x$  suivi de leur désorption en température programmée, employée pour la caractérisation des échantillons.

- La quatrième partie détaille le test catalytique utilisé pour évaluer l'activité catalytique des catalyseurs pour la réduction des oxydes d'azote par le propène.

- La dernière partie est dédiée au test catalytique d'hydrogénation du butadiène utilisé pour comparer l'activité catalytique des catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## **II.1. Produits utilisés au cours de l'étude**

### **II.1.1. Précurseurs métalliques**

- Le nitrate d'argent,  $\text{AgNO}_3$  (99,995 %, Alfa Aesar), sous forme de cristaux blancs très sensibles à la lumière.

- L'acide tétrachloroaurique tri hydraté,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99,9 %, ACROS Chemicals), se présente sous forme de cristaux oranges, très hygroscopiques, corrosifs car très acides et réputés sensibles à la lumière. La manipulation de ce composé est réalisée à l'aide d'outils en verre. La manipulation à l'aide de spatules métalliques de type Inox est à proscrire, nous avons pu constater que celles-ci étaient très rapidement attaquées au contact du solide. Étant hygroscopique, il est difficile de peser précisément une petite quantité de ce précurseur à chaque synthèse. Afin de réaliser des expériences les plus reproductibles possibles, nous avons choisi d'utiliser une solution « mère » préparée à partir de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et de concentration  $5 \text{ g}_{\text{Au}} \cdot \text{L}^{-1}$ . Elle a été conservée à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur à  $4^\circ\text{C}$ .

Nous n'avons pas observé de changement d'aspect de la solution au cours du temps, même après plusieurs mois de conservation.

### **II.1.2. Supports oxydes**

- L'alumine- $\gamma$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilisée est fournie par Procatalyse sous forme d'extrudés. Elle est broyée et tamisée pour obtenir des tailles de grains comprises entre 200 et 315  $\mu\text{m}$ . Sa surface spécifique est d'environ  $180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et son point de charge nulle (PCN) est d'environ 8.

- La silice,  $\text{SiO}_2$ , Aerosil 380 utilisée est fournie par Degussa. Elle est sous forme d'une poudre amorphe blanche. Sa surface spécifique est d'environ  $380 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

### **II.1.3. Autres produits**

- L'urée,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , est un solide blanc fourni par PROLABO. Sa masse molaire est de  $60,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La pureté affichée est de 98 % et la présence de biuret, composé polluant classique de l'urée obtenu par condensation de deux molécules d'urée et élimination d'une molécule d'ammoniac, n'est pas précisée.

- Le nitrate de cérium (III) hexa hydraté,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , est fourni par Aldrich. Il est de pureté élevée 99,9 %. Il est sous forme de cristaux oranges et est utilisé pour la préparation des supports  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Le nitrate de cérium (IV) et d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , est fourni par Aldrich. Il est sous forme de cristaux oranges et est utilisé pour la préparation du support cérique.

- Tous les gaz employés He, NO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , air et les hydrocarbures sont fournis par Air Liquide. Les oxydes d'azote (4020 ppm dans l'hélium), le propène (1960 ppm dans l'hélium), l'hydrogène (20000 ppm dans l'hélium) et le butadiène (5850 ppm dans l'hélium) proviennent de mélanges spécifiques commandés à l'Air Liquide.

## **II.2. Préparation des catalyseurs**

Nous présentons ci-dessous les méthodes de préparation des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par imprégnation à humidité naissante et des catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par dépôt-précipitation à l'urée. Les méthodes plus sophistiquées utilisées pour la préparation des catalyseurs  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les catalyseurs bimétalliques, seront présentées respectivement dans le

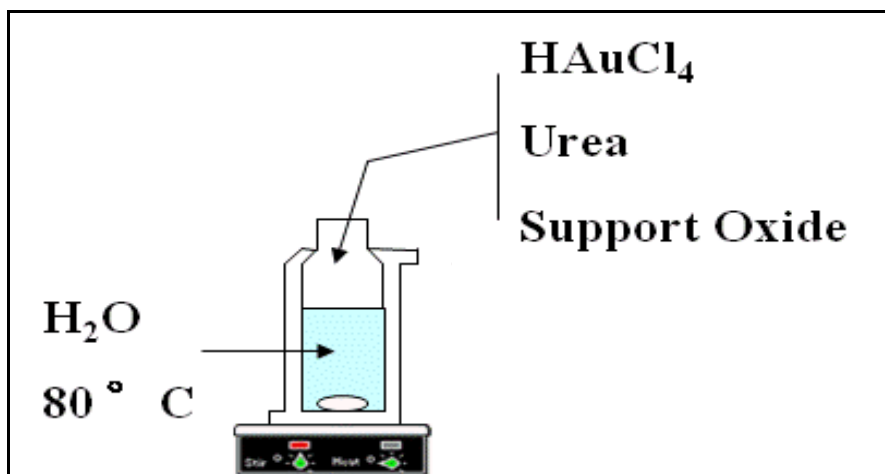
Chapitre VI et VII. Nous notons que dans les catalyseurs présentés dans le manuscrit, les teneurs en métal sont données sous forme de teneurs massiques. Elles sont exprimées en pourcentages massiques dénotés par « %pds » au lieu de « %massique » pour une présentation des résultats plus simple.

### **II.2.1. Préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Une série de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparée par imprégnation à humidité naissante à partir de nitrate d'argent. Cette méthode est la plus utilisée dans les travaux sur la réduction des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures car elle est la plus économique et permet de mieux contrôler la teneur d'argent déposée et d'obtenir une bonne dispersion de l'argent à la surface après calcination [1-3] (Chapitre I). Les teneurs massiques en argent préparées sont de 0,5- 0,9- 1,3- 1,8- 2,2- 2,6- 3,0- 3,5 et 4,3 %pds. Pour plus de précision sur la mesure de la masse de nitrate d'argent, des solutions mères de 10 mL de ce précurseur ont été préparées avec des concentrations en Ag variables selon la teneur d'argent désirée. Le volume nécessaire de la solution aqueuse de AgNO<sub>3</sub> correspondant au volume poreux de l'alumine (0,7 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) est ajouté au support au goutte à goutte. Une baguette en verre est utilisée pour homogénéiser le mélange. Les échantillons sont ensuite séchés pendant 12 heures à 100 °C, puis calcinés sous air à 600 °C pendant 4 heures dans un four à moufle (vitesse de montée en température de 3 °C.min<sup>-1</sup>). Les catalyseurs préparés sont conservés à l'abri de la lumière pour empêcher les réactions photochimiques et la réduction non contrôlée de l'argent.

### **II.2.2. Préparation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Le dépôt-précipitation (par l'urée ou par NaOH) est la méthode la plus utilisée pour la préparation des catalyseurs à base d'or utilisés dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures [4-9]. Cette méthode permet d'obtenir après calcination des particules d'or de petite taille (généralement < 5 nm) (Chapitre I). Notre série de catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparée par dépôt-précipitation à l'urée (DPU), méthode qui a été développée dans notre laboratoire [10]. La synthèse a été effectuée dans un réacteur à double paroi qui permet d'obtenir une température très homogène et bien contrôlée (**Figure II.1**).



**Figure II.1 Schéma de la synthèse par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU).**

Les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés ont des teneurs en or de 0,1- 0,5- 1- 2- 3- 4- 6- 8 et 12 %pds. Le volume total du réacteur est de 300 mL. La synthèse est réalisée à partir de 3 g du support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le volume prélevé de la solution « mère » de HAuCl<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O et la quantité d'urée varient selon la teneur en or désirée. Le protocole de synthèse du catalyseur est décrit pour le catalyseur Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le réacteur à double paroi contenant 240 mL d'eau distillée est mis en chauffage à 80 °C. Lorsque cette température est atteinte, l'équivalent de 0,048 g de Au, soit 9,75 mL d'une solution mère de concentration 5 g<sub>Au</sub>.L<sup>-1</sup> est ajouté au réacteur sous vive agitation magnétique. Dans un bécher, 3 g de support sont mis en suspension dans 50 ml d'eau distillée et placés dans un bain à ultrasons pendant trois minutes afin de bien disperser les grains de solide. Cette étape permet d'obtenir une répartition plus homogène des particules métalliques sur le support. Le support est introduit dans le réacteur à double paroi sous vive agitation. Par la suite, 1,46 g d'urée sont ajoutés très rapidement conduisant à une concentration d'urée 100 fois plus importante que celle de l'or. Le réacteur est laissé sous vive agitation à l'abri de la lumière pendant environ 16 heures à 80 °C. La suspension est alors récupérée puis centrifugée pendant 10 minutes à une vitesse de 9500 tours/min. Le solide est ensuite lavé à l'eau distillée à quatre reprises pour éliminer les traces de chlorure. Le solide est séché sous vide à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 2 à 3 jours et conservé à l'abri de la lumière dans un dessiccateur maintenu sous vide. Ce protocole est appliqué à toutes les préparations de catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **II.3. Techniques analytiques**

### **II.3.1. Analyses chimiques élémentaires**

Les analyses chimiques élémentaires sont réalisées par le Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Solaize (Rhône). Les éléments analysés, l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al) et le cérium (Ce) sont dosés par spectrométrie de l'émission atomique (AES), la « vapeur atomique » étant produite à l'aide d'un plasma inductif (ICP : Plasma à Couplage Inductif). Ces analyses nous permettent de connaître la composition chimique et de déterminer la teneur en métal des catalyseurs préparés.

### **II.3.2. La Microscopie Électronique en Transmission (MET), EDX**

Les images de MET ont été réalisées au service de microscopie électronique SIARE (Service Interdisciplinaire d'Aide à la Recherche et à l'Enseignement de l'université Pierre et Marie Curie). La MET permet d'observer les nanoparticules métalliques sur le support et d'obtenir la taille moyenne des nanoparticules lorsque le contraste entre les particules métalliques et le support oxyde le permet.

Le microscope utilisé est un JEOL 2010 travaillant en mode imagerie en champ clair avec une tension d'accélération de 200 kV. La résolution est d'environ 1,8 Angström. Ce microscope est équipé d'un analyseur fourni par la société PGT. Le spectromètre d'émissions X utilise un détecteur par dispersion d'énergie (EDX : *Energy Dispersive X-rays analysis*) constitué d'un monocristal de silicium dopé au lithium avec une fenêtre ultra-mince permettant de détecter les éléments légers ( $Z > 6$ ). On peut ainsi effectuer des microanalyses sur plusieurs points d'un même échantillon afin d'identifier les éléments présents et de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Ce type d'analyse est utilisé dans notre étude quand le contraste existant entre le métal et le support oxyde est insuffisant.

Des clichés de microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) ont été obtenus à l'Université de Birmingham, avec un microscope corrigé des aberrations (JEOL 2100 F travaillant avec une tension d'accélération de 200 kV), imageant en champ sombre grâce à un détecteur annulaire à grand angle (HAADF). Ce microscope est équipé d'un détecteur EDX de type Bruker.



L'échantillon, après un éventuel prétraitement de calcination ou de réduction, est broyé finement et analysé. La préparation des échantillons a été effectuée par trois méthodes différentes :

- Préparation à sec : Une petite quantité de l'échantillon broyé est déposée sur une grille pour observation directe au microscope (grille en cuivre préalablement recouverte d'une membrane de carbone (assurant une bonne conductivité électronique). Cette méthode a été employée pour les échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'Université de Birmingham pour les analyses *STEM* pour éviter la préparation par mise en suspension dans l'éthanol traditionnelle. Cette dernière conduit à la réduction des espèces oxydées d'argent par de l'éthanol menant à la formation de grandes particules d'argent [11].

- Préparation par mise en suspension dans l'eau : l'échantillon broyé est mis en suspension dans l'eau et dispersé par ultrasons. Une goutte est prélevée et déposée sur la grille. L'eau est ensuite évaporée à sec avant analyse. Cette méthode a été utilisée pour les échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, toujours pour éviter la préparation par mise en suspension dans l'éthanol traditionnelle et éliminer ainsi tout risque de réduction des espèces oxydés du métal.

- Préparation par mise en suspension dans l'éthanol : l'échantillon est dispersé par ultrasons dans l'éthanol. Une goutte est prélevée et déposée sur la grille. L'éthanol est ensuite évaporé à sec avant de placer la grille dans le microscope. Ce mode de préparation a été utilisé pour un catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sera discuté dans le Chapitre IV.

La taille des particules est estimée à l'aide du logiciel ImageJ à partir des clichés pris par la caméra CCD (Gatan) du microscope. La mesure est basée sur la délimitation circulaire de chaque nanoparticule visible (supposée sphérique). Afin de bien évaluer la taille moyenne des particules, nous calculons le diamètre moyen pondéré, qui tient mieux compte de la présence de grosses particules que le diamètre arithmétique, selon la formule suivante :

$$\text{Diamètre Moyen Pondéré} = \frac{\sum_{i=0}^k n_i (d_i)^3}{\sum_{i=0}^k n_i (d_i)^2}$$

Avec :

$d_i$  = le diamètre des particules d'or (nm)

$n_i$  = le nombre de particules d'or correspondant à un diamètre  $d_i$

### **II.3.3. Mesure de la surface spécifique (BET)**

La mesure de la surface spécifique des échantillons a été réalisée par physisorption d'azote à -196 °C à l'aide d'un appareil volumétrique classique (Belsorp max, Bel Japan). Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement dégazés sous vide à 300 °C pendant 3 h afin d'éliminer l'air et l'eau contenus dans les pores. L'aire spécifique totale est déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

### **II.3.4. Diffraction des Rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les échantillons par comparaison avec des diffractogrammes de références trouvées dans des fichiers édités par le « Joint Comitee on Powder Diffraction Standard » (JCPDS). La mesure est faite à la température ambiante. Cette analyse permet aussi de mesurer la taille moyenne des cristallites lorsque celles-ci sont de grande taille (> 5 nm). La formule de Scherrer permet d'obtenir la taille des particules à partir de la largeur à mi-hauteur des pics considérés. Les diffractogrammes des échantillons ont été réalisés à l'aide d'un appareil SIEMENS D500 équipé d'une anticathode au cuivre (radiation  $K\alpha$  du cuivre, tension d'accélération 30 kV). La poudre de l'échantillon est déposée sur un porte-échantillon en verre (1 mm de profondeur pour 30 mm de diamètre) et soigneusement arasée afin d'avoir une surface plane.

### **II.3.5. Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie UV-visible permet de caractériser des transitions électroniques. Cette technique peut aussi fournir des informations sur le degré d'oxydation des éléments de transition. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Varian 5E. Le support (l'alumine) a été utilisé comme référence pour s'affranchir des absorptions de cet oxyde à faible longueur d'onde (200-250 nm). Le domaine spectral des mesures est compris entre 200 et 1200 nm. Les spectres sont enregistrés en mode réflexion diffuse à température ambiante et pression atmosphérique.

## **II.4. Test d'adsorption des NO<sub>x</sub> suivie de leur désorption en température programmée (NO<sub>x</sub>-TPD)**

### **II.4.1. Principe**

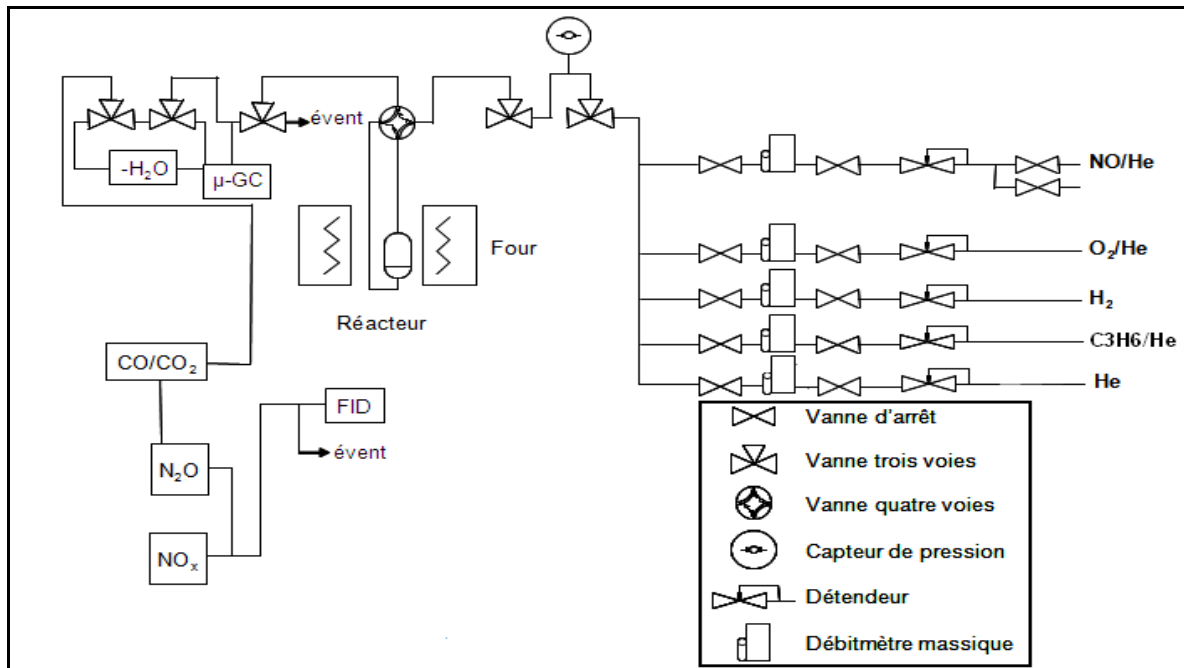
La chimisorption des molécules sondes est utilisée pour titrer de manière sélective des sites sur des supports oxydes ou/et des phases actives. Parmi ces molécules, on peut citer l'ammoniac pour titrer les sites acides ou le CO<sub>2</sub> pour titrer les sites basiques. L'adsorption-désorption de CO<sub>2</sub> est aussi utilisée pour évaluer la couverture d'un oxyde par d'autres oxydes comme dans le cas de MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [12] ou WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [13]. Cependant, la chimisorption de CO<sub>2</sub> peut surestimer la couverture de la surface d'un oxyde par un autre oxyde [12], ce qui peut remettre en question le choix de CO<sub>2</sub> comme molécule sonde pour la caractérisation de recouvrement d'un oxyde par un autre oxyde.

Récemment, C. Thomas et coll. ont montré que certaines surfaces d'oxydes pouvaient être caractérisées par chimisorption des NO<sub>x</sub> [14, 15]. Cette technique permet la détermination du taux de recouvrement d'un oxyde par un autre oxyde ou par un métal. Elle n'est applicable que lorsque les NO<sub>x</sub> s'adsorbent préférentiellement sur un des deux composants du système à caractériser. Elle consiste en l'adsorption des NO<sub>x</sub> sur la surface suivie d'une désorption en température programmée des espèces adsorbées. L'aire des pics de désorption obtenus permet de calculer la quantité de NO<sub>x</sub> adsorbés. Ceci permet d'estimer la densité de sites accessibles à l'adsorption des NO<sub>x</sub>, donc de calculer le taux de recouvrement de la surface d'un oxyde par un second oxyde ou par un métal n'adsorbant pas les NO<sub>x</sub>.

Dans ce travail, cette méthode a été utilisée pour la caractérisation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle nous permet de doser le support oxyde (alumine), de déterminer son recouvrement par le métal (sous forme oxyde et/ou métallique) et d'en déduire l'état de dispersion de la phase active sur la surface oxyde. Pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un travail récent sur l'adsorption-désorption des NO<sub>x</sub> sur le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis de conclure que les NO<sub>x</sub> s'adsorbaient sur alumine et pas sur l'argent [16]. D'où la possibilité de l'utilisation de cette technique sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour les catalyseurs à base d'or, on a vérifié l'applicabilité de la technique.

## II.4.2. Description du montage

Les expériences d'adsorption-désorption des  $\text{NO}_x$  ont été effectuées dans le montage expérimental présenté sur la **Figure II.2**. Il permet l'analyse en continu des effluents gazeux traversant le lit catalytique.



**Figure II.2** Schéma de montage servant aux expériences d'adsorption des  $\text{NO}_x$  suivie de leur désorption.

L'alimentation en gaz est réalisée par l'intermédiaire de bouteilles contenant  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{He}$ . Des débitmètres massiques indépendants de type BROOKS permettent le contrôle des débits. Les effluents en sortie du réacteur sont quantifiés en continu par l'analyseur *Thermo Environmental Instruments 42C-HT*. Ce dispositif analyse les oxydes d'azote ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ). Son principe de détection est divisé en deux voies simultanées : La première est effectuée par la chimiluminescence de  $\text{NO}$  avec l'ozone pour donner  $\text{NO}_2$  excité dont l'excitation est mesurée pour en déduire la concentration de  $\text{NO}$ , la deuxième voie contient un four chauffé à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  dans lequel  $\text{NO}_2$  est converti à cette température sélectivement en  $\text{NO}$  qui, par chimiluminescence, nous permet de quantifier  $\text{NO}_2$ .

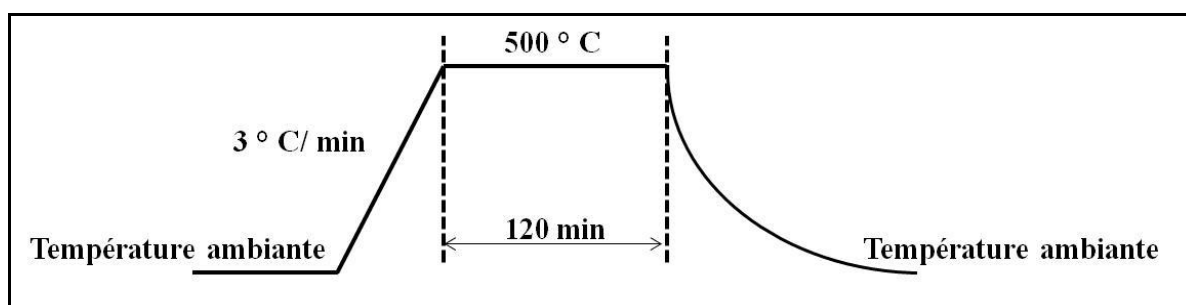
La masse de catalyseur utilisé est de 200 mg. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur en U en quartz (12 mm de diamètre externe), un bouchon de laine de quartz

servant de support au lit catalytique. Ce dernier est fixe et traversé par les réactifs gazeux en flux descendant.

La température du four tubulaire est programmée et contrôlée par un régulateur de température type Eurotherm 2408, associé à deux thermocouples de type K pour mesurer simultanément la température du four et du lit catalytique.

### **II.4.3. Mode opératoire**

Les expériences ont été réalisées après calcination de l'échantillon *in situ*, sous 100 mL.min<sup>-1</sup> sous O<sub>2</sub> (18.4%)/He. Le profil de température utilisé est indiqué sur la **Figure II.3**. La descente en température, après le palier à 550 °C, correspond au refroidissement du four. En raison de l'inertie du four, la durée moyenne de celle-ci est d'environ 6 heures.



**Figure II.3 Profil de température de prétraitement des échantillons.**

Ensuite, les échantillons sont exposés au mélange d'adsorption (385 ppm de NO et 8 % d'O<sub>2</sub> dans He avec un débit total de 230 mL.min<sup>-1</sup>) à température ambiante jusqu'à ce que les valeurs de NO<sub>x</sub> en sortie soient équivalentes aux valeurs en entrée obtenues en « by-passant » le réacteur avant le début de l'adsorption. Ceci permet de s'assurer de la saturation de l'échantillon par les NO<sub>x</sub>.

La désorption des NO<sub>x</sub> est effectuée en température programmée à partir de la température ambiante jusqu'à 550 °C avec une vitesse de chauffage de 3 °C.min<sup>-1</sup>. La désorption est réalisée sous un mélange de O<sub>2</sub> (8%)/He avec un débit total de 230 mL.min<sup>-1</sup>.

La quantité de NO<sub>x</sub> adsorbés sur le catalyseur est déterminée par intégration des pics de désorption et est exprimée par unité de surface ou par gramme de catalyseur.

## **II.5. Test catalytique de la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par le propène**

### **II.5.1. Conditions opératoires**

Dans notre étude, l'évaluation catalytique des matériaux préparés a été effectuée pour la réaction de réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par le propène. Le montage utilisé est le même que celui servant aux expériences d'adsorption-désorption des NO<sub>x</sub> (Figure II.2).

Les expériences sont effectuées dans un réacteur en U en quartz (10 mm de diamètre interne). Un bouchon de laine de quartz servant de support au lit catalytique est introduit dans le réacteur. Le lit catalytique est traversé par les réactifs gazeux à flux descendant.

L'alimentation en gaz est réalisée par l'intermédiaire de bouteilles contenant NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et He. Les débits des différents gaz au cours des expériences sont mentionnés dans le **Tableau II.1**.

**Tableau II.1 Débits et concentrations des gaz utilisés pour la réduction des oxydes d'azote par le propène avec et sans hydrogène.**

<b>Gaz</b>	<b>Concentration</b>	<b>Débit (mL/min)</b>
<b>NO (4020 ppm) dans He</b>	385 ppm	22,9
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1960 ppm) dans He</b>	400 ppm	46,9
<b>H<sub>2</sub> (20000 ppm) dans He</b>	2000 ppm	0 ou 23
<b>O<sub>2</sub></b>	8 %	18,4
<b>He</b>		141,8 ou 118,8

## **II.5.2. Analyses des produits de réaction**

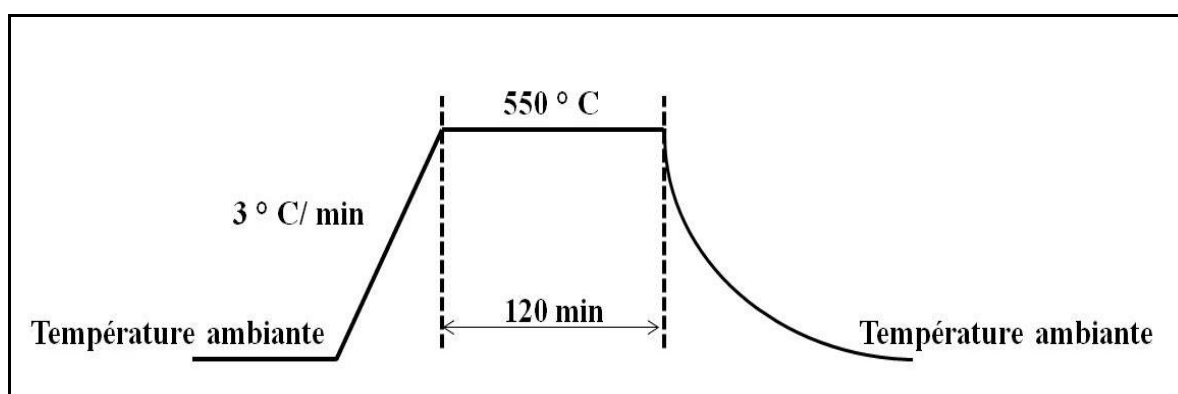
Les effluents en sortie du réacteur sont analysés en utilisant :

- Un micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -GC) de type Varian, CP4900, équipé de trois canaux : Le premier canal est une colonne de tamis moléculaire 5A (80 °C, 150 kPa He, 200 ms de temps d'injection, 30 s de temps de rétro-balayage). Elle est utilisée pour séparer  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CO$ . Le deuxième canal, équipé d'une colonne Poraplot Q (60 °C, 150 kPa He, 200 ms de temps d'injection, 8 s de temps de rétro-balayage), est utilisé pour séparer  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $C_3H_6$  et  $H_2O$ . Le dernier canal, équipé d'une colonne CPSil-5 (160 °C, 150 kPa He, 200 ms de temps d'injection), n'est pas utilisé au cours de nos expériences car il permet la séparation des hydrocarbures lourds.

- Un analyseur *Thermo Environmental Instruments 42C-HT* utilisé pour analyser simultanément les oxydes d'azote ( $NO$  et  $NO_2$ ) par chimiluminescence des  $NO_x$ . Son principe a été détaillé dans la Partie **II.4.2**.

## **II.5.3. Prétraitement des catalyseurs**

La mesure de l'activité catalytique a été évaluée après calcination *in situ* des échantillons, sous  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $O_2$  (18.4%)/He. Quelques expériences ont été effectuées après une réduction *in situ*, et non une calcination, sous  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $H_2$ . Le profil de température utilisé est indiqué sur la **Figure II.4**.



**Figure II.4 Profil de température de prétraitement des catalyseurs.**

## **II.5.4. Conditions opératoires pour la réaction de réduction des oxydes d'azote par le propène**

La masse totale de lit catalytique est de 400 mg. Le débit total utilisé est de 230 mL.min<sup>-1</sup>. Ce qui conduit à une vitesse volumique horaire V.V.H (Gas Hourly Space velocity, GHSV) de 20 000 h<sup>-1</sup> (correspondant à un rapport Poids/Débit (Weight/Flow rate (W/F)) égal à 0,1 g.s.cm<sup>-3</sup>).

Dans le cas où on compare l'activité catalytique de plusieurs catalyseurs comportant différents teneurs en métal ou différentes phases actives, on prépare des mélanges mécaniques avec le support seul (l'alumine) de façon à ce que la masse totale du lit testé et la quantité de la phase active introduite restent constantes.

Après stabilisation du mélange gazeux réactionnel, les tests catalytiques sont réalisés en montée en température de 150 à 550 °C en faisant un palier d'une heure chaque 25 °C. La vitesse de montée en température entre les paliers est de 5 °C. min<sup>-1</sup>. Les effluents en sortie du réacteur sont analysés en continu.

## **II.5.5. Exploitation des résultats**

- La conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Conversion des NO}_x (\%) = \frac{2 \times [N_2]_{\text{formé}}}{[NO_x]_{\text{initial}}} \times 100$$

Avec :

[N<sub>2</sub>]<sub>formé</sub> : concentration en N<sub>2</sub> formé analysée par μ-GC en sortie de réacteur

[NO<sub>x</sub>]<sub>initial</sub> : concentration initiale en NO<sub>x</sub> analysée par chimiluminescence en entrée de réacteur.

- La sélectivité des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> est calculée suivant la formule suivante :

$$\text{Sélectivité } (\%) = \frac{[N_2]_{\text{formé}}}{([N_2]_{\text{formé}} + [N_2O]_{\text{formé}})} \times 100$$

Avec :



$[N_2]_{\text{formé}}$  : concentration en  $N_2$  formé analysée par  $\mu$ -GC en sortie de réacteur

$[N_2O]_{\text{formé}}$  : concentration en  $N_2O$  formé analysée par  $\mu$ -GC en sortie de réacteur

- La conversion du propène (HC) est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Conversion de HC (\%)} = \frac{[CO]_{\text{formé}} + [CO_2]_{\text{formé}}}{3 \times [HC]_{\text{initial}}} \times 100$$

Avec :

$[CO]_{\text{formé}}$  : concentration en CO formé analysée par  $\mu$ -GC en sortie de réacteur

$[CO_2]_{\text{initial}}$  : concentration en  $CO_2$  formé analysée par  $\mu$ -GC en sortie de réacteur

$[HC]_{\text{initial}}$  : concentration initiale en hydrocarbure analysée par  $\mu$ -GC en entrée de réacteur.

- La conversion de l'hydrogène est calculée d'après la formule suivante :

$$\text{Conversion de } H_2 \text{ (\%)} = \frac{[H_2]_{\text{initial}} - [H_2]_{\text{sortie}}}{[H_2]_{\text{initial}}} \times 100$$

Avec :

$[H_2]_{\text{sortie}}$  : concentration en hydrogène analysée par  $\mu$ -GC en sortie de réacteur

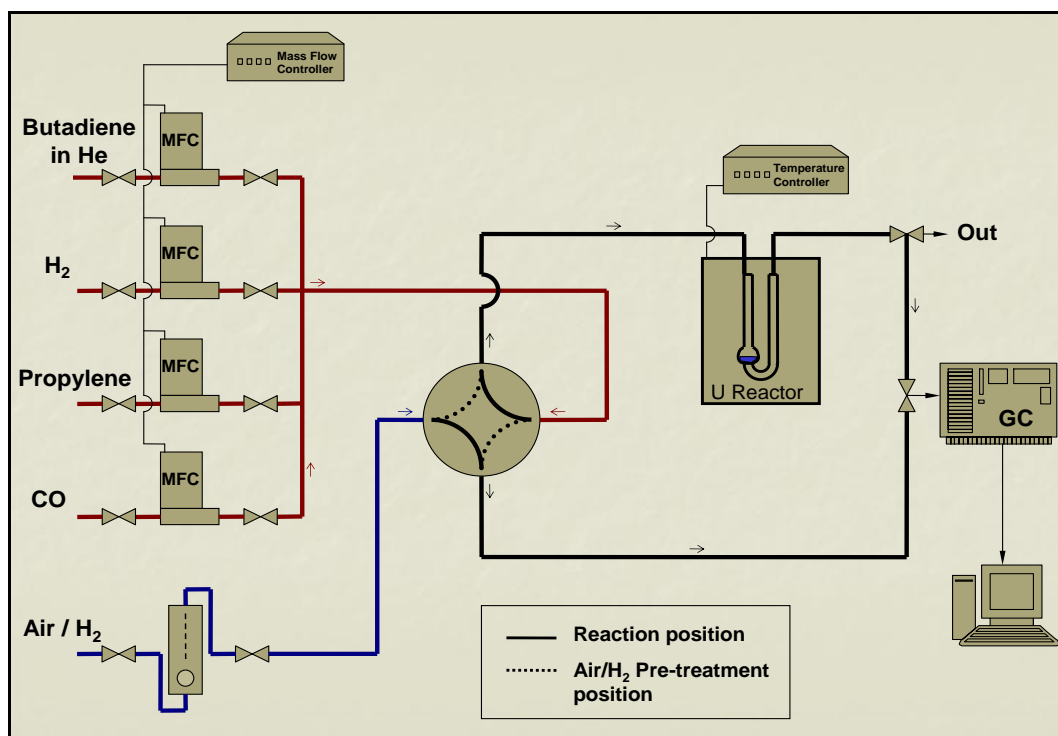
$[H_2]_{\text{initial}}$  : concentration initiale en hydrogène analysée par  $\mu$ -GC en entrée de réacteur.

Les conversions définies ci-dessus sont calculées pour les différentes températures au cours de l'expérience. Pour chaque palier tous les 25 °C, la moyenne des six dernières valeurs de conversions sont prises en compte pour la présentation de l'activité catalytique en fonction de la température.

## **II.6. Test catalytique d'hydrogénation du butadiène**

Le schéma du montage expérimental servant à l'évaluation de l'activité des catalyseurs en hydrogénation du butadiène est présenté sur la **Figure II.5**. Il permet l'analyse en continu des effluents gazeux qui traversent le lit catalytique. Un thermocouple placé dans le four

(Eurotherm 2408) permet de contrôler la température de la réaction. Les débits gazeux de butadiène et d'hydrogène, contrôlés par des débitmètres massiques (BROOKS 5850), sont présentés dans le **Tableau II.2**.



**Figure II.5** Schéma de montage du test catalytique d'hydrogénation du butadiène.

Les expériences sont effectuées à pression atmosphérique à 150 °C. Le débit est fixé à 50 mL.min<sup>-1</sup>. Les expériences sont effectuées sur 100 mg d'échantillon placés dans un réacteur en U en quartz (12 mm de diamètre externe).

**Tableau II.2** Débits et concentrations des gaz utilisés en hydrogénation de butadiène.

Gaz	Concentration	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )
Butadiène (5850 ppm dans He)	5000 ppm	42,7
H <sub>2</sub>	14,5 %	7,3

Les concentrations des différents produits et réactifs sont analysées en continu par un chromatographe en phase gazeuse de type Perichrom PR2100 (détecteur FID, colonne inox 1/8' 25% sebaconitrile (chromosorb PAW 80/100 MESH, 7,5 m)).

Le catalyseur est préalablement prétraité sous  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d'air de haute pureté. Le profil de température utilisé pour le prétraitement est le même que pour le test catalytique de réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par  $\text{C}_3\text{H}_6$  (**Figure II.4**). Une analyse du mélange réactionnel avant introduction dans le réacteur est effectuée avant chaque expérience afin de vérifier les concentrations initiales des réactifs. Il est important de signaler que la réaction est  $\sim 100 \%$  sélective en butènes, pas de formation de butane.

Après 7 heures d'accumulation des données de la réaction par le chromatographe en phase gazeuse, l'évolution de l'activité des catalyseurs à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  au cours du temps est calculée en utilisant les concentrations mesurées du butadiène initial et en sortie de réacteur selon la formule suivante :

$$\text{Conversion du Butadiène (\%)} = \frac{[\text{Butadiène}]_{\text{sortie}} - [\text{Butadiène}]_{\text{initial}}}{[\text{Butadiène}]_{\text{initial}}} \times 100$$

Avec :

$[\text{Butadiène}]_{\text{sortie}}$  : concentration en butadiène restante dans le flux en sortie de réacteur analysée par chromatographie.

$[\text{Butadiène}]_{\text{initial}}$  : concentration initiale en butadiène analysée par chromatographie.

## **Références bibliographiques**

- [1] H.-W. Jen, *Catalysis Today* 42 (1998) 37-44.
- [2] K. Arve, K. Svennerberg, F. Klingstedt, K. Eränen, L.R. Wallenberg, J.O. Bovin, L. Čapek, D.Y. Murzin, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 420-427.
- [3] L. Kylhammar, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 119-122.
- [4] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93.
- [5] A. Ueda, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 115-121.
- [6] A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bulletin* 32 (1999) 3-11.
- [7] D. Niakolas, C. Andronikou, C. Papadopoulou, H. Matralis, *Catalysis Today* 112 (2006) 184-187.
- [8] X. Wang, A. Wang, X. Wang, X. Yang, T. Zhang, *Gold Bulletin (London, U. K.)* 40 (2007) 52-58.
- [9] P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare, C. Dujardin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 322 (2010) 90-97.
- [10] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7634-7642.
- [11] E. Sayah, D. Brouri, Y. Wu, A. Musi, P. Da Costa, P. Massiani, *Applied Catalysis A: General* 406 (2011) 94-101.
- [12] K. Stoppek-Langner, J. Goldwasser, M. Houalla, D. Hercules, *Catalysis Letters* 32 (1995) 263-271.
- [13] Y.-H. Chin, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Catalysis Today* 62 (2000) 291-302.
- [14] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 9731-9738.
- [15] C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 2253-2256.

[16] J. Blanchard, R. Doherty, H.-Y. Law, C. Méthivier, C. Thomas, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 134-139.

**Chapitre III. Les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

CHAPITRE III. LES CATALYSEURS Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DANS LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO <sub>x</sub> PAR C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .....	63
<b>Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>72</b>
<b>Références.....</b>	<b>73</b>

## Introduction

Comme exposé dans la mise au point bibliographique (Chapitre I), les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont très sélectifs en N<sub>2</sub> (> 90 %) et actifs à haute température (300-500 °C) dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures [1, 2]. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses études et dépendent de plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs, on peut noter l'importance de la méthode de préparation des catalyseurs. Le procédé sol-gel [3] ou la méthode récente par broyage à billes peuvent conduire à une activité catalytique plus importante que celle des catalyseurs préparés par imprégnation à humidité naissante. Néanmoins, l'imprégnation reste la méthode la plus utilisée car elle est la plus économique et permet de bien contrôler la teneur du métal déposé. Les catalyseurs préparés par cette méthode puis calcinés présentent une dispersion élevée de l'argent à la surface [4-6]. Ces espèces oxydes (Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>) sont à l'origine des fortes réactivité et sélectivité en N<sub>2</sub> de ces catalyseurs [7]. Un autre élément qui joue un rôle important sur les performances catalytiques des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est la teneur en Ag. La plupart des études ont démontré l'existence d'un optimum d'activité pour une teneur de 2 %pds en argent supporté sur alumine pour des échantillons préparés par imprégnation [8-13]. L'origine de l'existence de cette teneur optimale en Ag n'a cependant pas été élucidée. Les travaux rapportés dans la littérature sur la compréhension de l'activité optimale de cette teneur particulière se sont focalisés sur la caractérisation des espèces d'argent [3, 8-16]. Ceci n'est pas trivial et il a été montré que plusieurs espèces d'argent (Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> et Ag<sup>0</sup>) après calcination [17] et après réaction [11, 14, 18] pouvaient coexister [17] rendant ainsi l'identification de l'espèce active incertaine.

Peu de travaux ont étudié le support pour la compréhension du système catalytique Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. À notre connaissance, Wang *et al.* [19] sont les seuls auteurs à s'être intéressés à la caractérisation du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du point de vue de ses propriétés acido-basiques, avec des teneurs croissantes en Ag. En effet, la caractérisation des surfaces oxydes et de leur recouvrement par une phase supportée est bien difficile. Ceci est dû à la complexité des surfaces d'oxyde comprenant des groupes hydroxyles, des cations de métaux et aussi des anions d'oxygène. Récemment, une technique de caractérisation des oxydes a été mise au point au Laboratoire de Réactivité de Surface par C. Thomas et coll. [20, 21]. Cette technique, qui repose sur l'adsorption de NO<sub>x</sub> suivie de leur désorption en température programmée



(NO<sub>x</sub>-TPD, Chapitre II, Partie II.4), permet de quantifier l'état de dispersion d'un oxyde supporté sur un autre oxyde ou le taux de recouvrement d'un support oxyde par un métal. Il faut souligner que cette technique est plus particulièrement adaptée lorsque qu'un seul des deux composants du matériau à caractériser adsorbe les NO<sub>x</sub>. Cette technique nous a semblé adaptée au système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car il a été montré que les NO<sub>x</sub> s'adsorbent sur l'alumine et pas sur Ag. Ceci provient du fait que la quantité de NO<sub>x</sub> adsorbés diminue avec l'introduction d'argent sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à celle sur l'alumine seule, suggérant ainsi l'absence d'interactions entre Ag et les NO<sub>x</sub> dans ces conditions [22].

Dans ce chapitre, nous avons d'abord vérifié l'existence de l'optimum d'activité pour la teneur en Ag de l'ordre de 2 %pds. Par la suite, nous avons cherché à comprendre l'origine de cette activité optimale en caractérisant le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la technique NO<sub>x</sub>-TPD. Pour ce faire, une série de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparée par imprégnation à humidité naissante à partir de nitrate d'argent avec des teneurs massiques en argent variant entre 0,5 et 4,3 %pds (Chapitre II, Partie II.2.1). La caractérisation par NO<sub>x</sub>-TPD et la mesure de l'activité catalytique de cette série de catalyseurs ont fait l'objet de l'article suivant publié dans *Applied Catalysis B : Environmental* (volumes 142 - 143, pages 780 - 784, année 2013).

# On the origin of the optimum loading of Ag on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>

Tesnim Chaieb<sup>a,b</sup>, Laurent Delannoy<sup>a,b</sup>, Catherine Louis<sup>a,b</sup>, Cyril Thomas<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> UPMC, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

<sup>b</sup> CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

## ABSTRACT

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts synthesized by the common impregnation technique with various Ag loadings were characterized by the NO<sub>x</sub>-Temperature-Programmed Desorption (TPD) method and their catalytic performances were evaluated in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propene (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR). It was found that the NO<sub>x</sub> uptake decreased linearly as the Ag surface density increased up to about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> and then leveled off. This behavior was attributed to the formation of a pseudo monolayer of Ag<sub>2</sub>O clusters, i.e. to the maximum loading of silver per unit surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) for which highly dispersed Ag<sub>2</sub>O clusters are preserved on freshly calcined samples. It was also found that this optimum Ag surface density could be correlated to the catalytic performances in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>. The concept of Ag surface density allowed rationalizing some of the earlier results on C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>.

## 1. Introduction

To prevent global warming, which is partly attributable to the emissions of CO<sub>2</sub> from transportation vehicles, improved efficiency of the engines has been targeted to lower fuel consumption and hence CO<sub>2</sub> emissions. Lean burn engines, used in gasoline and diesel powered vehicles and operating in an excess of O<sub>2</sub>, are intrinsically more fuel-efficient than the gasoline engines developed earlier, which typically operated under stoichiometric conditions [1]. Yet oxygen-rich exhausts make the Three-Way Catalysts, usually containing bimetallic Pt-Rh or Pd-Rh systems, developed in the early 1980s ineffective in the reduction of the nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>: NO<sub>x</sub>) produced by lean burn engines [1].

Miyadera first reported on the promising potential of the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by various hydrocarbons (HC-SCR) [2], due to its elevated selectivity in N<sub>2</sub> compared to the platinum group metals-supported catalysts as reported by Burch [1]. Moreover, Miyadera revealed the existence of an optimum loading of silver (2 wt%) on alumina in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction [2]. To date, the existence of such an optimum loading of Ag has been confirmed by several groups [3–8] for Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples

prepared via the commonly used impregnation technique. Other groups reported that Ag(2 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts exhibited higher C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR performances than Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples containing much higher Ag loadings [9–11]. In contrast, few studies concluded to an optimum Ag loading either much lower [12] or much higher [13] than 2 wt%.

The reason for the existence of an optimum Ag loading for Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> has not been clearly understood to date. Studies have almost exclusively focused on the characterization of the Ag phases [3–11,13]. The characterization of the Ag phases is not trivial and it has been shown that various silver species are present on the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials [14 and references therein], such as Ag<sub>2</sub>O clusters or Ag<sup>+</sup> ions, electron-deficient Ag clusters (Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>), although the presence of Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> species under the HC-SCR reaction is still being debated [15], and metallic Ag<sup>0</sup> nanoparticles and clusters. Several groups have concluded that Ag is predominantly present as Ag<sub>2</sub>O clusters over all range of Ag loadings [9,16]. For the highest Ag loadings, however, larger Ag<sub>2</sub>O clusters can be reduced to Ag<sup>0</sup> nanoparticles in the course of the HC-SCR reaction [4,9,17]. This would account for the observed decrease in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR performances of highly-loaded Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts due to the preferential oxidation of the hydrocarbon reductant on the Ag<sup>0</sup> nanoparticles, at the expense of its use for the reduction of NO<sub>x</sub> on the oxidized Ag species [2,9,17].

To date, the work reported by Wang et al. [18] is the only study in which the influence of the Ag loading was investigated from “the point of view of changes in the surface properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

support". Recently, we proposed that the surfaces of oxides, which is typically the case of the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, could be characterized by the adsorption of NO<sub>x</sub> followed by their temperature-programmed desorption (NO<sub>x</sub>-TPD [19,20]) and we reported that the introduction of Ag on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> led to a decrease in the amount of NO<sub>x</sub> stored on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21], suggesting that the NO<sub>x</sub> species would only be chemisorbed on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites free of Ag. The aim of the present work is to gain further understanding on the origin of the existence of an optimum Ag loading in the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples prepared by impregnation for the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> via the characterization of the available Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface in Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO<sub>x</sub>-TPD.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst synthesis and characterization

The γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (Procatalyse, 180 m<sup>2</sup>/g) was ground and sieved, and the fraction between 0.200 and 0.315 mm was used to prepare the Ag-promoted samples. The introduction of Ag was performed by incipient wetness impregnation of the bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (0.7 cm<sup>3</sup>/g porous volume) by aqueous solutions of AgNO<sub>3</sub> (Aldrich, >99%) to achieve silver loadings varying from 0.5 to 4.3 wt%, which were ascertained by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, CNRS – Solaize). After impregnation, the Ag-loaded samples were aged for 4 h under ambient conditions and subsequently dried at 100 °C overnight. Finally, the Ag-loaded samples were calcined at 600 °C (3 °C/min) for 4 h in a muffle furnace. From here on, the samples will be denoted as Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where x represents the Ag surface density expressed as the number of Ag atoms per nm<sup>2</sup> of support (Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>), in which the BET surface of the sample was corrected for the content of Ag as Ag<sub>2</sub>O, although this correction is less critical than that which must be done for tungstated zirconias with high W loadings [20].

N<sub>2</sub>-sorption measurements were carried out on a Belsorp max instrument (Bel Japan) at 77 K after evacuation of the samples at 300 °C for 3 h.

### 2.2. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR runs

The steady state catalytic experiments were carried out in a U-type quartz reactor (12 mm i.d.). It is important to note that in contrast with most of the studies published to date, the amount of silver introduced in the catalyst bed was maintained constant. The samples were held on plugs of quartz wool and consisted in 0.38 g of mechanical mixtures of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the same grain sizes in which the amount of Ag was equal to 30.9 ± 1.2 μmol. The temperature of the tubular furnace was set by a Eurotherm 2408 temperature controller using a K type thermocouple. Prior to the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR experiments, the samples were calcined in situ in O<sub>2</sub>(20%)-He at 550 °C (3 °C/min) for 2 h with a flow rate of 100 mL<sub>NTP</sub>/min. After cooling down to 150 °C, the samples were exposed to the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction mixture. NO (4000 ppm/He), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (2000 ppm/He), O<sub>2</sub> (100%) and He (100%) were fed from independent mass flow controllers (Brooks 5850TR). Typically, the composition of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NO-O<sub>2</sub>-He reaction mixture was: 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub> (~96% NO) and 8% O<sub>2</sub> in He, and the total flow rate was 230 mL<sub>NTP</sub>/min. The temperature was increased stepwise from 150 to 550 °C with 25 °C increments and left for about 1 h at each temperature step. The reactor outflow was analyzed using a μ-GC (Varian, CP4900) equipped with two channels. The first channel, a 5A molecular sieve column (80 °C, 150 kPa He, 200 ms injection time, 30 s backflush time), was used to separate N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO. The second channel, equipped with a poraplot Q

**Table 1**

Compositions, surface areas and Ag densities of the studied samples.

Catalysts	Ag (wt%)	Surface area		Ag surface density	
		m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	Ag/nm <sup>2</sup> <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>**</sup>	mg Ag/m <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	180	180	0.00	0.00
Ag(0.1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	179	180	0.14	0.03
Ag(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	176	178	0.28	0.05
Ag(0.4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	178	181	0.41	0.07
Ag(0.6)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81	175	183	0.57	0.10
Ag(0.7)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18	179	182	0.67	0.12
Ag(0.8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.59	177	182	0.79	0.15
Ag(0.9)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	176	182	0.94	0.17
Ag(1.1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46	176	182	1.06	0.20
Ag(1.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.28	174	183	1.31	0.25

<sup>\*</sup> Where x represents the Ag surface density in Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>.

<sup>\*\*</sup> Ag surface density corrected for the content of Ag as Ag<sub>2</sub>O following the procedure described in ref. [20].

column (60 °C, 150 kPa He, 200 ms injection time), was used to separate CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>O. A chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyzer (Thermo Environmental Instruments 42C-HT) allowed the simultaneous detection of both NO and NO<sub>2</sub>. NO<sub>x</sub> conversions to N<sub>2</sub> were calculated as follows:

$$X \text{ NO}_x \text{ to N}_2(\%) = \frac{2 \times [N_2]}{[NO_x]_{\text{inlet}} \times 100} \quad (1)$$

where [NO<sub>x</sub>]<sub>inlet</sub> and [N<sub>2</sub>] were the concentrations in NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub> measured at the inlet and the outlet of the reactor, respectively. Minute amounts of N<sub>2</sub>O, below 5 ppm, were also detected. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversions were calculated on the basis of the CO<sub>x</sub> (CO+CO<sub>2</sub>) products formed:

$$X \text{ C}_3\text{H}_6(\%) = \frac{[CO] + [CO_2]}{[C_3H_6]_{\text{inlet}} \times 3} \times 100 \quad (2)$$

where [CO], [CO<sub>2</sub>] and [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>inlet</sub> were the concentrations of CO and CO<sub>2</sub> measured at the outlet of the reactor and that of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> measured at the inlet of the reactor, respectively.

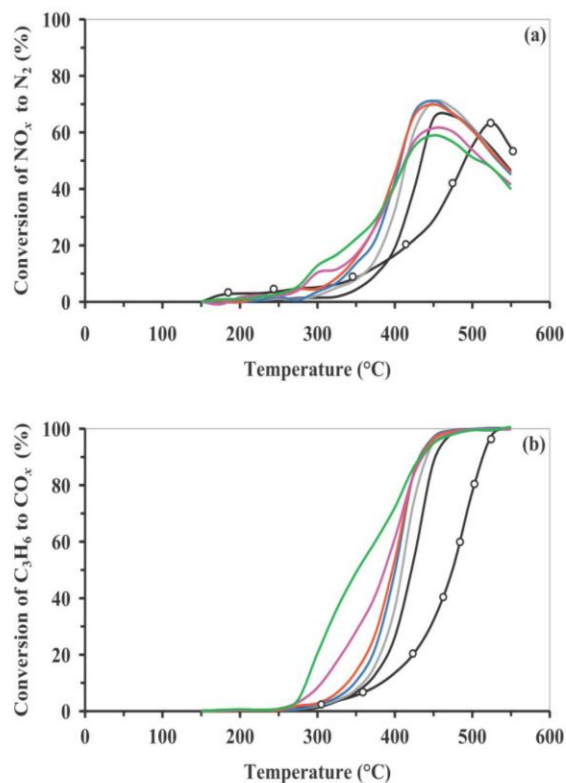
### 2.3. NO<sub>x</sub>-TPD experiments

Prior to the NO<sub>x</sub>-TPD experiments, the samples were calcined in situ in O<sub>2</sub>(20%)-He at 500 °C (3 °C/min) for 2 h with a flow rate of 100 mL<sub>NTP</sub>/min. The samples (about 0.2 g of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were firstly contacted with a NO-O<sub>2</sub>-He (385 ppm-8% - balance, 230 mL<sub>NTP</sub>/min) mixture at room temperature (RT) until recovery of the inlet NO<sub>x</sub> concentration. The samples were then flushed with O<sub>2</sub>(8%)-He at RT to remove weakly chemisorbed NO<sub>x</sub> species until the disappearance of the NO<sub>x</sub> species in the O<sub>2</sub>-He stream. The NO<sub>x</sub>-TPD experiments were carried out from RT to 600 °C, at a heating rate of 3 °C/min. The reactor outflow was continuously monitored using the abovementioned chemiluminescence NO<sub>x</sub> detector.

## 3. Results and discussion

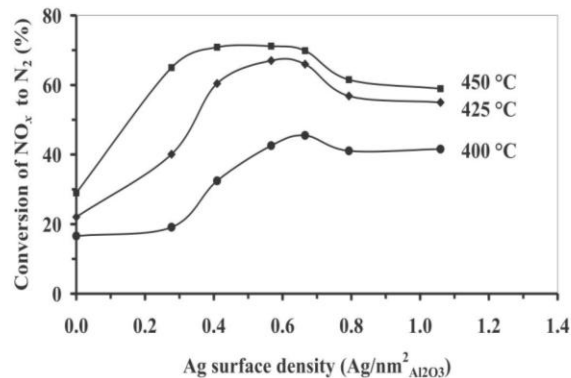
Table 1 shows that the contents of Ag varied from 0 to 4.3 wt% in the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The BET surface area of these samples was found to be close to that of the bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and the surface area calculated per g of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, when corrected for the content of Ag as Ag<sub>2</sub>O, remained essentially constant (180 ± 3 m<sup>2</sup>/g<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>). The Ag surface densities were found to vary from 0.0 to 1.3 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>.

The catalytic performances of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> are shown in Fig. 1. As expected from earlier studies [2–8], the Ag(0.6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, with Ag loadings close to 2 wt% (Table 1), showed optimum conversions of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (Fig. 1a). Ag(0.4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also exhibited conversion as high as that of the aforementioned samples but at slightly



**Fig. 1.** (a) NO<sub>x</sub> conversion to N<sub>2</sub> and (b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion to CO<sub>x</sub> vs. reaction temperature for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (—○—), Ag(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (black), Ag(0.4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grey), Ag(0.6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (blue), Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (red), Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (purple) and Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (green). (For interpretation of the references to color in figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

higher temperatures, whereas the performances of Ag(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were clearly lower than those of the previous samples. This was also the case for the highly-loaded catalysts (Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) although it can also be seen that these samples showed slightly higher conversions of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> than Ag(0.6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> below 375 °C (Fig. 1a). This particular behavior can be attributed to the better efficiency of the Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to convert C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at the lower temperatures (Fig. 1b), which results in a broadening of the NO<sub>x</sub> reduction temperature window in line with earlier results [2]. Yet the higher activity of these two catalysts in propene oxidation also leads to a decrease in the NO<sub>x</sub> conversion at high temperatures, the combustion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> occurring at the expense of its reaction with NO to produce N<sub>2</sub> [2]. The reason for the increased rate of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation on the highly-loaded catalysts has been attributed to a decrease in the dispersion of Ag resulting from the formation of large Ag<sub>2</sub>O clusters which could be reduced to Ag<sup>0</sup> particles by the hydrocarbons, the metallic Ag<sup>0</sup> particles being very active for the undesired complete oxidation of propene [4,9,17]. Fig. 2 summarizes the NO<sub>x</sub> conversions to N<sub>2</sub> as a function of the Ag surface density at temperatures of 400, 425 and 450 °C. As mentioned above, a decrease in NO<sub>x</sub> conversion is observed for Ag surface densities greater than 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> at any temperature, hence for Ag loadings higher than 2.2 wt% (Table 1). Overall, below 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, an increase in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR performances is observed with an increase in Ag surface density, although the amount of Ag in the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixture was kept constant (Section 2.2). It can also be noted from Fig. 2 that the range of Ag surface

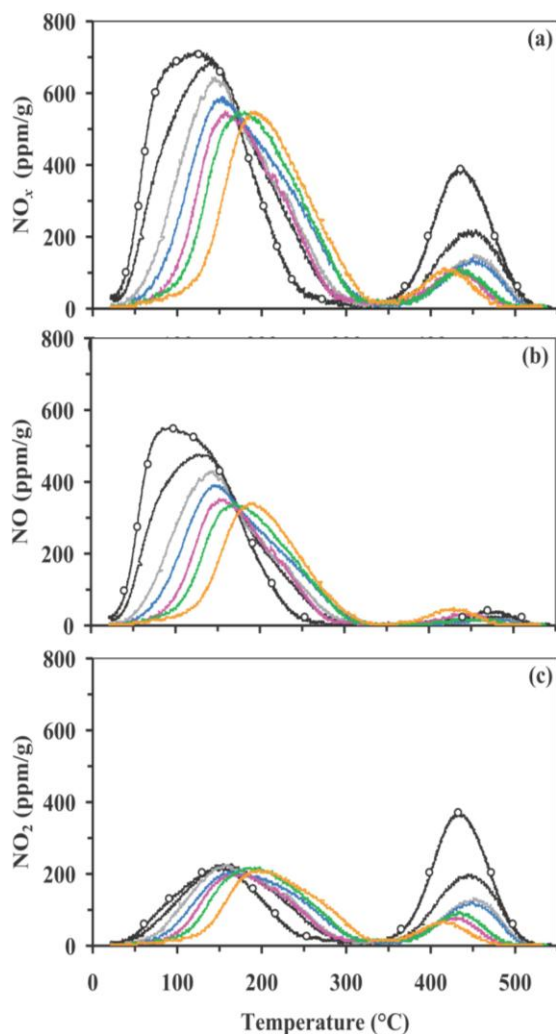


**Fig. 2.** NO<sub>x</sub> conversion to N<sub>2</sub> at various reaction temperatures as a function of the Ag surface density.

densities with optimum conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> broadens as the temperature increases, in agreement with earlier investigations [2].

For the sake of clarity, only the NO<sub>x</sub>-TPD profiles of some of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples are shown in Fig. 3. These NO<sub>x</sub>-TPD profiles exhibit low temperature (LT < 350 °C) and high temperature (HT > 350 °C) desorption peaks, in line with earlier investigations [21]. Such desorption profiles are consistent with those reported by Guo and co-workers obtained after exposure of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples to NO-O<sub>2</sub>-He (1000 ppm - 8% -balance) at RT [22,23], thus under experimental conditions close to those reported in the present work. Fig. 3a shows that the addition of increasing contents of Ag leads to a decrease in the intensity of both peaks up to an Ag surface density of about 0.8 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, which suggests that the NO<sub>x</sub> species do not chemisorb on the Ag species, presumably Ag<sub>2</sub>O clusters for freshly calcined samples [9,15,16]. A similar conclusion has been drawn by Sazama et al. [24] on the basis of FTIR measurements carried out on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and an Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample (1.76 wt% Ag), albeit at somewhat higher temperatures (~200 °C). In agreement with the conclusions of Sazama et al. [24], this indicates that Ag has blocked part of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites available for NO<sub>x</sub> chemisorption. For Ag surface densities higher than 0.8 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> the intensity of the NO<sub>x</sub>-TPD profiles remains essentially constant (Fig. 3a). The temperature at maximum NO<sub>x</sub> desorption of the HT peak shifts slightly to lower temperatures (ΔT ~ 20 °C) with increasing Ag surface density, whereas the temperature at maximum NO<sub>x</sub> desorption of the LT peak shifts to higher temperatures (ΔT ~ 70 °C) (Fig. 3a). The shift of the NO<sub>x</sub> HT peak to slightly lower temperatures can be reasonably attributed to a decrease in the amounts of NO<sub>x</sub> released. Such an explanation can not be accounted for the shift of the NO<sub>x</sub> LT peak to higher temperatures, as in this particular case the amounts of NO<sub>x</sub> released remain essentially constant for Ag surface densities greater than or equal to 0.8 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> (Fig. 3). This shift of the NO<sub>x</sub> LT peak to higher temperatures may be attributed to a strengthening in the bonding of the NO<sub>x</sub> ad-species with increasing Ag loadings due to an increase in the basicity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the introduction of increasing amounts of Ag [18].

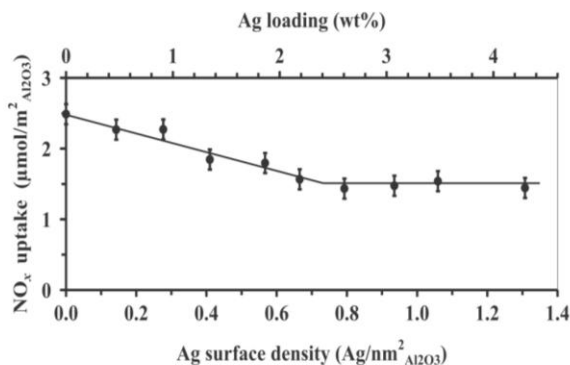
In the case of tungstated zirconias, for which it was found that the NO<sub>x</sub> species did not chemisorb on tungstates, we showed that the accessible surface of ZrO<sub>2</sub> was correlated with the NO<sub>x</sub> uptake of the studied samples [19,20]. The NO<sub>x</sub> uptakes of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples are summarized in Fig. 4. As in the case of the tungstated zirconias [19,20], the NO<sub>x</sub> uptake decreases linearly with a rather good correlation coefficient ( $R^2 = 0.94$ ) and then levels off. Taking into account the maximum deviation of the NO<sub>x</sub> uptakes from the linear plot up to 0.8 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, it can be concluded that the leveling off of the NO<sub>x</sub> uptakes occurs at Ag surface densities greater than or equal to 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, hence for silver loadings close to



**Fig. 3.** (a)  $\text{NO}_x$ , (b)  $\text{NO}$ - and (c)  $\text{NO}_2$ -TPD profiles of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $-\text{O}-$ ),  $\text{Ag}(0.3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (black),  $\text{Ag}(0.4)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (grey),  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (blue),  $\text{Ag}(0.8)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (purple),  $\text{Ag}(1.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (green) and  $\text{Ag}(1.3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (orange). (For interpretation of the references to color in figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

2 wt% (Fig. 4). This suggests that pseudo monolayer coverage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by the  $\text{Ag}_2\text{O}$  clusters has been reached at such a Ag surface density/Ag loading. In other words, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface sites onto which Ag is anchored are saturated for Ag surface densities greater than or equal to  $0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  corresponding to Ag loadings close to 2 wt% (Fig. 4). At higher Ag surface densities/Ag loadings, this implies that the dispersion of Ag decreases. The slope of the line obtained in Fig. 4 ( $-1.36 \mu\text{mol NO}_x \text{ m}^{-2}/\text{Ag nm}^{-2}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -0.8 \text{ NO}_x \text{ molec./Ag atom}$ ), which indicates that 1 Ag atom prevents the adsorption of 0.8 molecule of  $\text{NO}_x$ , provides additional support for the existence of Ag in a highly dispersed state up to pseudo monolayer coverage, i.e.  $0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (2.2 wt% Ag). Breen et al. also concluded to the elevated dispersion of Ag in a freshly calcined  $\text{Ag}(2 \text{ wt\%})/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample by estimating an average Ag-Ag coordination number lower than unity by EXAFS [15].

It is remarkable that the Ag surface density for which maximum dispersion of Ag is achieved on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), as determined by the  $\text{NO}_x$ -TPD method (Fig. 4), also corresponds to the optimum composition for which maximum  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR



**Fig. 4.**  $\text{NO}_x$  uptakes as a function of the Ag surface density.

performances are observed in the present work (Figs. 1 and 2). Our catalytic results (Fig. 2) are also consistent with those reported previously in the literature for which a drop in the HC-SCR performances was observed for Ag surface densities greater than  $0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  [2,4,5,8]. The use of this Ag surface density concept allows rationalizing some of the earlier results. As a first example, it can be found that the optimum Ag loading of  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction was 1.0 wt% in the studies reported by Meunier et al. [12]. In this work, however, the specific surface area of the bare  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support was lower ( $115 \text{ m}^2/\text{g}$ , [12]) than those usually reported in comparable studies ( $152-260 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [2,4,5,8]. Interestingly, Meunier et al. reported on an optimum composition of the  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in terms of Ag surface density, as they referred to an optimum silver loading of  $0.087 \text{ mg}/\text{m}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  [12]. This optimum value, to which corresponds an Ag surface density of about  $0.5 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , is thus rather close to that reported in the present work and those that can be deduced from earlier studies [2,4,5,8]. In agreement with the results of the present study, Meunier et al. also found that the performances in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction of the  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts decreased to a significant extent for Ag surface densities greater than or equal to  $0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (Ag loadings  $\geq 1.5 \text{ wt\%}$ ) [12]. As a second example, Jen [25] concluded that average pore size and pore-size distribution could be important factors for the catalytic performances of  $\text{Ag}(2 \text{ wt\%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -i catalysts prepared with various starting  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports (i). The author observed that the most active Ag samples (supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 carriers) in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction were those exhibiting "the largest fractions of pores in the 15–100 Å range as well as the largest fractions in the most populated 50 Å range". Although there is no mention of the temperature at which the  $\text{NO}_x$  conversions were measured [25], the catalytic  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR performances reported by Jen may also be rationalized in terms of Ag surface density of the studied  $\text{Ag}(2 \text{ wt\%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -i samples. Indeed, we could calculate that their two most active catalysts,  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 and  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2, displayed Ag surface densities of 0.5 and  $0.6 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , respectively, whereas the least active samples,  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -3 and  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -5, exhibited Ag surface densities of 0.4 and  $1.2 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , respectively. Considering the Ag surface density concept developed in the present study, the most active catalysts evaluated by Jen [25] displayed Ag surface densities ( $0.5$  and  $0.6 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) similar to the optimum value ( $0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), as a plateau in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction dependence with the Ag surface density may exist depending on the temperature at which the catalytic performances are considered (Fig. 2). The lower  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR performances of  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -5 is explained by the fact that this sample exhibited a much higher Ag surface density ( $1.2 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) than those of the optimum catalysts ( $0.6-0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , Figs. 2 and 4),

whereas those of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3 can be related to its lower Ag surface density (0.4 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>), as also observed in our work (Fig. 2). Our concept does not apply, however, to the work of He et al. [13]. In this particular study, it was found that Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with much higher silver loadings than 2 wt% (4–8 wt%), – for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports of 210–240 m<sup>2</sup>/g [13] and thus for Ag surface densities greater than 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> and as high as 2.0 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> – were much more active in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction than Ag(2 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To our knowledge, this study is the only one in which such a behavior has been reported. One can also note that the catalytic performances of the Ag(2 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reported by He et al. in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction [13] were found to be particularly low in the 200–500 °C range of temperatures.

Finally, the importance of the concept of Ag surface density has also been highlighted recently by Orlyk and co-workers in the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-SCR of NO<sub>x</sub> [26]. In their study, optimum catalytic performances were reported for surface concentrations of Ag of 0.09–0.13 mg/m<sup>2</sup>. These values compare well with those reported by Meunier et al. (0.087 mg/m<sup>2</sup> [12]) and in the present work (0.07–0.12 mg/m<sup>2</sup>, Table 1 and Fig. 1) in the case of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>.

#### 4. Conclusion

Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with various Ag loadings were synthesized by the common impregnation technique and characterized by the NO<sub>x</sub>-TPD method. It was found that the NO<sub>x</sub> uptake decreased linearly with the Ag surface density up to about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> and then leveled off. This was attributed to the fact that the maximum dispersion of Ag<sub>2</sub>O clusters is achieved at an optimum Ag surface density of about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, corresponding to an optimum Ag loading of about 2 wt%. It was also found that this optimum Ag surface density could be correlated to the catalytic performances in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in terms of conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub>. For Ag surface densities higher than 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, a decrease in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR catalytic performances was observed, whereas at lower Ag surface densities the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR catalytic performances increased with increasing Ag surface densities. This work thus provides convincing arguments that the origin of the optimum Ag loading on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reported to be about 2 wt% in the literature and deduced to be about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> according to the present study, results from the maximum loading of silver per unit surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which Ag<sub>2</sub>O clusters remain highly dispersed on freshly

calcined samples. The use of the Ag surface density concept allowed rationalizing some of the earlier results on C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>.

#### Acknowledgment

T. Chaieb gratefully acknowledges UPMC for financial support (Grant 322/2012). Dr. Z.Y. Li (University of Birmingham) is acknowledged for critical reading of the manuscript.

#### References

- [1] R. Burch, *Catalysis Reviews Science and Engineering* 46 (2004) 271.
- [2] T. Miyadera, *Applied Catalysis B: Environmental* 2 (1993) 199.
- [3] T.E. Hoost, R.J. Kulda, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 59.
- [4] K.-I. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 151.
- [5] L.-E. Lindfors, K. Eränen, F. Klingstedt, D. Yu Murzin, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 185.
- [6] K. Arve, L. Čapek, F. Klingstedt, K. Eränen, L.-E. Lindfors, D.Y. Murzin, J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Topics in Catalysis* 30/31 (2004) 91.
- [7] R. Zhang, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 275.
- [8] N.A. Sadokhina, A.F. Prokhorova, R.I. Kvon, I.S. Mashkovskii, G.O. Bragina, G.N. Baeva, V.I. Bukhtyarov, A. Yu Stakheev, *Kinetics and Catalysis* 53 (2013) 107.
- [9] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93.
- [10] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 121.
- [11] H. Kannisto, H.H. Ingelsten, M. Skoglundh, *Journal of Molecular Catalysis* 302 (2009) 86.
- [12] F.C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapelton, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 163.
- [13] H. He, C. Zhang, Y. Yu, *Catalysis Today* 90 (2004) 191.
- [14] K.-I. Shimidzu, A. Satsuma, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 2677.
- [15] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 4805.
- [16] M. Richter, U. Benstrup, R. Eckelt, M. Schneider, M.-M. Pohl, R. Fricke, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 261.
- [17] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 287.
- [18] Z.-M. Wang, M. Yamaguchi, I. Goto, M. Kumagai, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 3007.
- [19] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 9731.
- [20] C. Thomas, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 2253.
- [21] J. Blanchard, R.P. Doherty, H.Y. Law, C. Méthivier, C. Thomas, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 134.
- [22] Y. Guo, M. Sakurai, H. Kameyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 382.
- [23] Y. Guo, J. Chen, H. Kameyama, *Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 163.
- [24] P. Sazama, L. Čapek, H. Drobňá, Z. Sobalík, J. Dědeček, K. Arve, B. Wichterlová, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 302.
- [25] H.-W. Jen, *Catalysis Today* 42 (1998) 37.
- [26] N. Popovych, P. Kirienko, S. Soloviev, S. Orlyk, *Catalysis Today* 191 (2012) 38.

## **Conclusion**

En accord avec les travaux rapportés antérieurement sur la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par les hydrocarbures, nous avons confirmé que le catalyseur  $\text{Ag}(2,2\% \text{pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparé par imprégnation à humidité naissante présentait un optimum d'activité.

La caractérisation de la série d'échantillons  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à teneurs croissantes en Ag (0,5 à 5 %pds) par la méthode  $\text{NO}_x$ -TPD a montré que la quantité de  $\text{NO}_x$  adsorbés diminuait linéairement jusqu'à une teneur de 2,2 %pds en Ag puis demeurait constante. Ces résultats suggèrent que l'alumine présente un nombre limité de sites avec lesquels Ag peut interagir pour conserver une dispersion optimale. La quantité maximale d'argent pouvant être dispersé quasi-atomiquement sur une alumine présentant une surface spécifique de l'ordre de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  est donc d'environ 2 %pds. Au delà de cette teneur, il n'y a plus de sites d'adsorption disponibles sur l'alumine pour assurer la dispersion de l'argent. Ceci doit vraisemblablement conduire à son agglomération et ainsi à un grossissement des particules d'argent. L'origine de l'optimum d'activité catalytique pour les catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  présentant une teneur d'environ 2 %pds d'argent est donc attribuée à la teneur maximale d'argent hautement dispersé pour une alumine présentant une surface spécifique d'environ  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Le concept de densité surfacique en Ag (nombre d'atome d'argent par unité de surface de l'alumine,  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) a également été introduit dans cette étude. En effet, la teneur en Ag n'est pas le seul paramètre critique, la surface spécifique de l'alumine étudiée l'est tout autant. Exprimée en densité surfacique, la teneur de 2,2%pds optimale parmi la série 0,5-4,3 %pds est équivalente à  $0,7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  parmi  $0,1-1,3 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . L'introduction de ce concept de densité surfacique en Ag a ainsi permis de rationaliser des résultats rapportés antérieurement.

Dans la suite de ce travail, l'influence de l'ajout d'hydrogène au flux réactionnel sera étudiée pour la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par le propène sur la même série de catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Références

- [1] T. Miyadera, *Applied Catalysis B: Environmental* 2 (1993) 199-205.
- [2] R. Burch, *Catalysis Reviews* 46 (2004) 271-334.
- [3] H. Kannisto, H.H. Ingelsten, M. Skoglundh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 302 (2009) 86-96.
- [4] H.-W. Jen, *Catalysis Today* 42 (1998) 37-44.
- [5] K. Arve, K. Svennerberg, F. Klingstedt, K. Eränen, L.R. Wallenberg, J.O. Bovin, L. Čapek, D.Y. Murzin, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 420-427.
- [6] L. Kylhammar, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 119-122.
- [7] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 493-505.
- [8] N.A. Sadokhina, A.F. Prokhorova, R.I. Kvon, I.S. Mashkovskii, G.O. Bragina, G.N. Baeva, V.I. Bukhtiyarov, A.Y. Stakheev, *Kinetics and Catalysis* 53 (2012) 107-116.
- [9] L.E. Lindfors, K. Eränen, F. Klingstedt, D.Y. Murzin, *Topics in Catalysis* 28 (2004) 185-189.
- [10] T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 59-67.
- [11] K.-I. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 151-162.
- [12] K. Arve, L. Čapek, F. Klingstedt, K. Eränen, L.E. Lindfors, D.Y. Murzin, J. Dědeček, Z. Sobalik, B. Wichterlová, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 91-95.
- [13] R. Zhang, S. Kaliaguine, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 275-287.
- [14] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [15] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 121-134.



- [16] H. He, C. Zhang, Y. Yu, *Catalysis Today* 90 (2004) 191-197.
- [17] K.-I. Shimizu, A. Satsuma, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 2677-2695.
- [18] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 287-297.
- [19] Z.M. Wang, M. Yamaguchi, I. Goto, M. Kumagai, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 3007-3015.
- [20] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 9731-9738.
- [21] C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 2253-2256.
- [22] J. Blanchard, R. Doherty, H.-Y. Law, C. Méthivier, C. Thomas, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 134-139.

**Chapitre IV. Les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence d'hydrogène**

CHAPITRE IV. LES CATALYSEURS Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LA REDUCTION  
CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO<sub>x</sub> PAR C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> EN PRESENCE D'HYDROGENE  
.....75

**Introduction** .....77

**Conclusion** .....89

**Références** .....91

## Introduction

Comme évoqué dans l'étude bibliographique (Chapitre I, Partie I.3), le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> souffre d'une activité catalytique restreinte à la plage de températures de 300 à 500 °C dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures [1, 2]. Ceci limite son utilisation par les constructeurs automobiles qui requièrent des performances catalytiques à des températures aussi basses que 150 °C, les températures du pot d'échappement lors du démarrage à froid du moteur. Il a été montré que l'ajout de H<sub>2</sub> au flux réactionnel induisait un effet promoteur pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et permettait d'élargir son domaine d'activité vers les basses températures (150-500 °C). Cet effet remarquable, mentionné pour la première fois par Satokawa *et al.* [3, 4], a été ensuite largement étudié notamment du point de vue du type d'hydrocarbure utilisé [2, 5, 6] et du point de vue mécanistique [2, 6-9] (Chapitre I, Partie I.3.4). L'influence de la teneur en Ag a été peu étudiée pour la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures en présence d'hydrogène [10, 11]. Sadokhina *et al.* [10] et Shimizu *et al.* [11] ont conclu à une teneur en Ag optimale de 2% en poids sur alumine parmi des teneurs croissantes en Ag pour la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, respectivement en présence de 0,1 et 0,5 % de H<sub>2</sub>. Toutefois, ces deux études ont été effectuées dans des conditions différentes rendant les comparaisons difficiles. En effet, dans chacun de ces travaux, les quantités d'argent comparées sont différentes. Sadokhina *et al.* [10] ont évalué des catalyseurs à différentes teneurs en Ag avec une masse dans le réacteur constante, donc une quantité d'argent variable. Shimizu *et al.* [11] ont varié les masses des catalyseurs introduites dans le réacteur pour maintenir des conversions inférieures à 30 % mais les quantités d'argent comparées sont aussi différentes. Ceci entraîne une complexité supplémentaire dans l'interprétation des données catalytiques, en particulier lorsqu'elles sont exprimées en termes de conversion de NO<sub>x</sub> [10] ou en vitesse de réduction de NO [11] par gramme d'échantillon Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, Shimizu *et al.* ont effectué leur étude sur l'influence de la teneur en Ag à une seule température (300 °C) [11], alors que l'activité catalytique des échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend de manière significative de la température de réaction, comme démontré par Sadokhina *et al.* dans leur comparaison effectuée dans une large gamme de températures (100 - 550 °C) [10].

Notre objectif dans ce chapitre est d'étudier l'influence de la teneur en Ag des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub>. Notre étude a été effectuée sur les échantillons Ag(0,9 à 3,5 %pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par imprégnation (Chapitre II, Partie II.2.1) à humidité naissante comme dans le chapitre précédent. Pour nous affranchir des limitations soulignées pour les travaux réalisés antérieurement [10, 11], notre étude a été réalisée en introduisant une quantité constante d'argent dans le réacteur (~31 μmol Ag) pour tous les échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> évalués et en comparant leurs performances catalytiques sur un large domaine de températures (150 - 550 °C). Cette étude présente également des données cinétiques tout à fait originales qui permettent d'expliquer les tendances catalytiques observées en fonction de la teneur en Ag. Les résultats obtenus sont présentés dans l'article suivant publié dans *Applied Catalysis B : Environmental* (volumes 156 -157, pages 192 - 201, année 2014).

# Insights into the influence of the Ag loading on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the H<sub>2</sub>-assisted C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>

Tesnim Chaieb<sup>a,b</sup>, Laurent Delannoy<sup>a,b</sup>, Guylène Costentin<sup>a,b</sup>, Catherine Louis<sup>a,b</sup>, Sandra Casale<sup>a,b</sup>, Ruth L. Chantry<sup>c</sup>, Z.Y. Li<sup>c</sup>, Cyril Thomas<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

<sup>b</sup> CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

<sup>c</sup> Nanoscale Physics Research Laboratory, School of Physics and Astronomy, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

## A B S T R A C T

The addition of H<sub>2</sub> has been reported to promote drastically the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons (HC-SCR). Yet, the influence of the Ag loading on the H<sub>2</sub>-promoted HC-SCR has been the subject of a very limited number of investigations. The H<sub>2</sub>-HC-SCR earlier studies reported mostly on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples containing about 2 wt% Ag, since this particular loading has been shown to provide optimum catalytic performances in the HC-SCR reaction in the absence of H<sub>2</sub>. The present study highlights for the first time that the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR catalytic performances of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples improved in the 150–550 °C temperature domain as the Ag loading (Ag surface density:  $x$  (Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>)) decreased well below 2 wt%. A detailed kinetic study of H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR was performed in which the reaction orders in NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>, and the apparent activation energies were determined for the reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> on a Ag( $x$ )/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts series, for which Ag was found to be in a highly dispersed state by TEM and HAADF-STEM. Remarkably, changes in these kinetic parameters were found to occur at an Ag surface density close to 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> (Ag loading of 2.2 wt%) coinciding with the changes observed earlier in the NO<sub>x</sub> uptakes of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporting oxide [18]. Interpretation of the activity and kinetic data led us to conclude that the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction proceeds via the activation of H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on Ag species and their further reaction with NO<sub>x</sub> adspecies activated on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. The unexpected higher catalytic performances of the Ag samples with the lower Ag surface densities was attributed to the higher concentration of active sites on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporting oxide able to chemisorb NO<sub>x</sub> species, in agreement with the NO<sub>x</sub> uptake data. The kinetic data obtained for Ag surface densities lower than 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> also suggest that the interaction between NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> adspecies would be rate determining in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR process.

## 1. Introduction

Since the late 1970s, the preservation of the air quality has become one of the major concerns for the OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) countries in order to minimize the impact of air pollutants on environment and health. In Europe in particular, the Euro 6 standards, expected to enter into force in January 2014, will mainly further reduce the NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) emissions from diesel automotives, from 180 to

80 mg/km [1]. To meet these ever more stringent standards, further improvements in the efficiency of the catalytic converters are required.

As emphasized earlier [2], the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> in a strongly oxidizing medium is not trivial. The selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by the hydrocarbons (HC-SCR) would be an elegant alternative to the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) and the lean NO<sub>x</sub> trap (LNT) technologies, which both exhibit intrinsic shortcomings such as the NH<sub>3</sub> slip and CO<sub>2</sub> penalties, respectively. Among the catalytic formulations evaluated to date, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been reported to be the most promising catalyst in the pioneering work by Miyadera [3]. In this study, it was shown that NO<sub>x</sub> could be efficiently and selectively reduced to N<sub>2</sub> by various hydrocarbons in the presence of water and in a large excess of O<sub>2</sub>. Yet the use of such Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is limited because of

the restricted operating temperature window (300–500 °C) within which these materials efficiently catalyze the HC-SCR reaction [2,3], as exhausts temperatures as low as 150 °C are typically encountered in the catalytic converters of diesel cars [4]. Improved HC-SCR efficiencies at the lower temperatures have been obtained with higher hydrocarbons [5,6] or ethanol [7], but, despite the observed broadening of the operating temperature window with the higher hydrocarbons, the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts do not meet the SCR efficiencies needed at the lower temperatures yet [8].

The discovery of a low-temperature promoting effect of H<sub>2</sub> on the HC-SCR of NO<sub>x</sub> by Satokawa et al. for C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons [9,10], which was later confirmed for higher hydrocarbons [2,11,12], is undoubtedly a major breakthrough for alumina-supported silver catalysts. Interestingly, the H<sub>2</sub> effect has been shown to be specific to Ag/ZSM-5 [13] and Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10], as Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub> and Ag/ZrO<sub>2</sub> were found to be inactive in the presence of H<sub>2</sub> in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR feed [10]. This prompted the importance of aluminum species and the potential contribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the HC-SCR process as outlined by several groups [14,15].

Recently, the characterization of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporting oxide of a series of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, via a newly-developed characterization method: namely the temperature-programmed desorption of NO<sub>x</sub> [16,17], allowed us to provide further insights into the origin of the optimum loading of Ag on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> [18], reported to be about 2 wt% in most studies [3,19–24]. We came to the conclusion that this particular Ag loading resulted from the maximum loading of silver per unit surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ag surface density concept) for which Ag<sub>2</sub>O clusters remain highly dispersed on freshly calcined samples [18]. To our knowledge, the influence of the Ag loading on the H<sub>2</sub>-promoted HC-SCR of NO<sub>x</sub> has been the subject of a very limited number of investigations [24,25], most of the works in this field reporting on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with a nominal Ag loading close to 2 wt% [2,6]. Sadokhina et al. [24] and Shimizu et al. [25] concluded to an optimum Ag loading of 2 wt% in the H<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-SCR and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR reactions in the presence of 0.1% and 0.5% H<sub>2</sub>, respectively. In these works the aliquots of catalysts evaluated in the H<sub>2</sub>-HC-SCR reactions were either kept constant [24] or varied to maintain conversions below 30% [25] so that the amounts of Ag changed in the experiments performed. This brings about additional complexity in the interpretation of the catalytic data, especially when those are expressed as NO<sub>x</sub> conversions [24] or rates of NO reduction [25] per g of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample. Additionally, Shimizu et al. reported on the NO reduction rates as a function of the Ag loading of the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at a given temperature (300 °C) [25], whereas Sadokhina et al. showed that the catalytic activity of the investigated Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples was influenced significantly by the reaction temperature and preferred to provide comparison of the catalysts over a wide range of reaction temperatures (100–550 °C) [24].

The aim of the present work is to gain further understanding on the influence of the Ag loading of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples in the H<sub>2</sub>-assisted C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> (H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR). For this purpose, and as done in our earlier study on the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> [18], the amount of Ag in the aliquots of samples evaluated in H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR was kept constant via dilution of the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with the bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide. This study also reports on original findings in the influence of Ag loading on the kinetics of H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR that help explaining the observed catalytic trend in the H<sub>2</sub>-promoted C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst synthesis and characterization

The series of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples investigated in the catalysis study corresponds to that used and characterized earlier in the

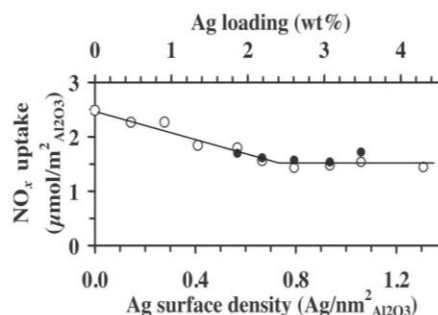


Fig. 1. NO<sub>x</sub> uptakes as a function of the Ag surface density/Ag loading: (●) newly synthesized Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples and (○) data extracted from [18].

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR study [18]. The γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (Procatalyse, 180 m<sup>2</sup>/g) was ground and sieved, and the fraction between 0.200 and 0.315 mm was used to prepare the Ag-promoted samples. The deposition of Ag was performed by incipient wetness impregnation of the bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (0.7 cm<sup>3</sup>/g porous volume) with aqueous solutions of AgNO<sub>3</sub> (Aldrich, >99%) to achieve silver loadings varying from 0.5 to 4.3 wt%, which were ascertained by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, CNRS-Solaize). After impregnation, the Ag-loaded samples were aged for 4 h under ambient conditions and subsequently dried at 100 °C overnight. Finally, the Ag-loaded samples were calcined at 600 °C (3 °C/min) for 4 h in a muffle furnace. From here on, the samples will be denoted as Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where x represents the Ag surface density expressed as the number of Ag atoms per nm<sup>2</sup> of support (Ag/nm<sup>2</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [18]. The Ag loadings of Ag(0.0)/, Ag(0.1)/, Ag(0.3)/, Ag(0.4)/, Ag(0.6)/, Ag(0.7)/, Ag(0.8)/, Ag(0.9)/, Ag(1.1)/ and Ag(1.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amounted to 0.0, 0.5, 0.9, 1.3, 1.8, 2.2, 2.6, 3.1, 3.5 and 4.3 wt%, respectively [18].

Ag(0.6)/, Ag(0.7)/, Ag(0.8)/Ag(0.9)/ and Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were newly prepared according to the above-mentioned procedure to be investigated by electron microscopy techniques after being characterized by the NO<sub>x</sub>-TPD method described in Refs. [16–18]. The Ag loading and the BET surface area of the newly-prepared samples were measured using an X-ray fluorescence (XRF) spectrometer XEPOS HE (AMETEK) and a Belsorp max (Bell Japan) equipments, respectively. The characterization of these newly-prepared samples by the NO<sub>x</sub>-TPD method was in excellent agreement with that reported earlier [18] within the limits of accuracy of the technique (Fig. 1), thus attesting for the reproducibility of the preparation method. These particular silver loadings were selected on the basis of the earlier NO<sub>x</sub>-TPD results which suggested that Ag remained in an optimum dispersed state on freshly calcined samples up to an Ag surface density of about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup> [18].

Bright field TEM and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (PGT detector) characterization of Ag(0.6)/ and Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was performed using a JEOL 2010 microscope operating at 200 kV equipped with an Orius CCD camera (Gatan). Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) imaging was carried out at the University of Birmingham using a 200 kV JEOL 2100F microscope, fitted with a high angle annular dark field (HAADF) detector and a Bruker EDS detector. For the purposes of imaging the samples were dropped, in dry powder form, onto amorphous carbon-coated copper TEM grids. For comparison purposes, the Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample was also deposited on a TEM grid after being dispersed in ethanol.

### 2.2. H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR runs

The steady state catalytic H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR experiments were carried out in a U-type quartz reactor (12 mm i.d.). It is important

to note that unless specified otherwise and in contrast with most studies published to date, the amount of silver introduced in the catalyst beds remained essentially constant. The samples were held on plugs of quartz wool and consisted in 0.38 g of mechanical mixtures of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the same grain sizes in which the amount of Ag was equal to 30.9 ± 1.2 μmol. The temperature of the tubular furnace was set by a Eurotherm 2408 temperature controller using a K type thermocouple. Prior to the H<sub>2</sub>-assisted C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR experiments, the samples were calcined in situ in O<sub>2</sub> (20%)-He at 550 °C (3 °C/min) for 2 h with a flow rate of 100 mL<sub>NTP</sub>/min. After cooling down to 150 °C, the samples were submitted to a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR experiment from 150 to 550 °C [18]. The samples were subsequently exposed to the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR feed at 150 °C. H<sub>2</sub> (2%/He), NO (4000 ppm/He), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (2000 ppm/He), O<sub>2</sub> (100%) and He (100%) were fed from independent cylinders (Air Liquide) without any further purification via mass flow controllers (Brooks 5850TR). Typically, the composition of the H<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>-He feed was: 0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub> (~96% NO), 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 8% O<sub>2</sub> in He, and the total flow rate was 230 mL<sub>NTP</sub>/min. The temperature was then increased stepwise from 150 to 550 °C with 25 °C increments and left for about 1 h at each temperature step. The reactor outflow was analyzed using a μ-GC (Agilent Technologies, CP4900) equipped with two channels. The first channel, a 5A molecular sieve column (80 °C, 150 kPa He, 200 ms injection time, 30 s backflush time), was used to separate H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO. The second channel, equipped with a poraplot Q column (60 °C, 150 kPa He, 200 ms injection time), was used to separate CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>O. A chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyzer (Thermo Environmental Instruments 42C-HT) allowed the simultaneous detection of both NO and NO<sub>2</sub>. NO<sub>x</sub> conversions to N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were calculated as follows:

$$X_{\text{NO}_x \text{ to N}_2} (\%) = (2 \times [\text{N}_2]) / [\text{NO}_x]_{\text{inlet}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_{\text{NO}_x \text{ to N}_2\text{O}} (\%) = (2 \times [\text{N}_2\text{O}]) / [\text{NO}_x]_{\text{inlet}} \times 100 \quad (2)$$

where [NO<sub>x</sub>]<sub>inlet</sub>, [N<sub>2</sub>] and [N<sub>2</sub>O] were the concentrations in NO<sub>x</sub> measured at the inlet of the reactor and in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O at the outlet of the reactor. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversions were calculated on the basis of the CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) products formed:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_6} (\%) = ([\text{CO}] + [\text{CO}_2]) / ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{inlet}} \times 3) \times 100 \quad (3)$$

where [CO], [CO<sub>2</sub>] and [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sub>inlet</sub> were the concentrations of CO and CO<sub>2</sub> measured at the outlet of the reactor and that of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> measured at the inlet of the reactor, respectively.

The comparison of the catalytic performances of the materials investigated in the present study was also made on the basis of an efficiency criterion (%) in the reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> in the 150–550 °C range of temperatures. This criterion compares the catalytic performances of the investigated samples to those of a catalyst that would allow for the full reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> from 150 to 550 °C (100% efficiency).

### 2.3. Kinetic measurements

Prior to the kinetic measurements, the samples were calcined in situ in O<sub>2</sub> (20%)-He at 550 °C (3 °C/min) for 2 h with a flow rate of 100 mL<sub>NTP</sub>/min and the temperature was cooled down to 325 °C. In the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR kinetic investigations, the amount of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts diluted in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, to obtain catalyst beds of 0.38 g of the corresponding mechanical mixtures, varied from 1 to 5 mg to maintain the conversions of NO<sub>x</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> below 13%, 16% and 30%, respectively. For comparison purposes, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR kinetics was also studied on a mechanical mixture of 0.15 g of Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.2 wt% Ag) and 0.23 g of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 325 and 375 °C. In this case, the conversions of both NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> varied from 5 to about 30% when the temperature was increased from 325 to 375 °C. At 325 °C, the

conversions of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on 0.38 g of the bare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reactions were found to be about 3% and 2%, respectively. After being pretreated, the samples were contacted with the standard reacting mixture (0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 8% O<sub>2</sub> in He) used in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR runs (Section 2.2) for 1–2 h at 325 °C. After reaching steady-state, the determination of the kinetic parameters (α, β, γ and E<sub>a</sub>) was performed on the basis of the following power rate law equation:

$$r_{\text{N}_2} = k[\text{NO}]^\alpha [\text{C}_3\text{H}_6]^\beta [\text{H}_2]^\gamma = A \exp(-E_a/RT) [\text{NO}]^\alpha [\text{C}_3\text{H}_6]^\beta [\text{H}_2]^\gamma \quad (4)$$

where r<sub>N<sub>2</sub></sub>, k, [NO], [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], [H<sub>2</sub>], α, β, γ, A, E<sub>a</sub>, R and T are the rate of reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (mol/s g), the kinetic constant, the inlet concentrations in NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>, the reaction orders with respect to NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>, the pre-exponential factor, the apparent activation energy (J/mol), the gas constant (8.314 J/mol K) and the reaction temperature (K), respectively.

The determination of the reaction orders with respect to NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> was performed at 325 °C by varying the concentration of one of these reactants while the concentrations of the others were kept constant. The following ranges of concentrations were used: 200–700 ppm NO, 200–700 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 1400–2400 ppm H<sub>2</sub>. Note that the influence of O<sub>2</sub> was not investigated and its concentration was maintained to 8%. The reaction orders were determined from the slope of the straight lines obtained by plotting the logarithm of the rate of N<sub>2</sub> production as a function of the logarithm of the concentration of the investigated reactant. The rate of N<sub>2</sub> production (Eq. (5)) was proportional to the conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (Eq. (1)) and calculated as follows:

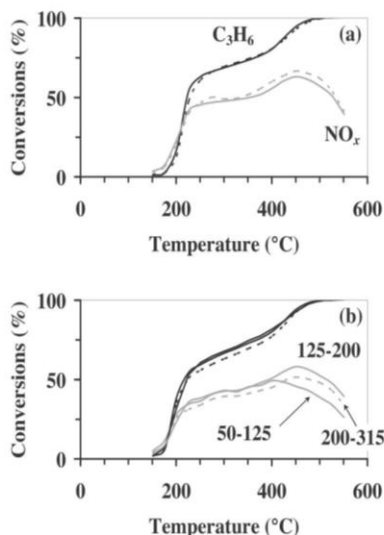
$$r_{\text{N}_2} = F_{\text{NO}_x} X_{\text{NO}_x \text{ to N}_2} / W \quad (5)$$

where F<sub>NO<sub>x</sub></sub>, X<sub>NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub></sub> and W are the NO<sub>x</sub> molar flow rate (mol/s), the conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (Eq. (1)) and the catalyst loading (g), respectively. It was also verified that the N<sub>2</sub> reaction rates obtained initially under the standard conditions (0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 8% O<sub>2</sub> in He) were not affected by the changes in the concentrations in the reacting feeds used for the determination of the different reaction orders.

Apparent activation energies were estimated from the slope of the straight lines obtained in the Arrhenius-type plots under the standard feed (0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 8% O<sub>2</sub> in He) at reaction temperatures in the 325–375 °C range with increments of 10 °C.

The presence of external and internal diffusion limitations was verified according to the criteria defined by Koros-Nowak [26]. External diffusion limitations were checked by changing the amount of Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduced in the reactor while keeping a constant flow rate to catalyst loading ratio. The H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR data obtained under the standard conditions (0.15 g Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.23 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a total flow rate of 230 mL<sub>NTP</sub>/min) were compared to those obtained for an H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction in which the amounts Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the flow rate were half of those of the standard conditions (0.08 g Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.11 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a total flow rate of 115 mL<sub>NTP</sub>/min) (Fig. 2a). Internal diffusion limitations were investigated by changing the grain size of a Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst from 50–125 to 200–315 μm (Fig. 2b), while keeping a constant flow rate to catalyst loading ratio (0.12 g Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.26 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a total flow rate of 230 mL<sub>NTP</sub>/min). The NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversions plotted in Fig. 2 indicate the absence of both external and internal diffusion limitations under the present experimental conditions. Comparable experiments carried out for the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction also suggested the absence of diffusion limitations in the absence of H<sub>2</sub> in the reacting feed (not shown).





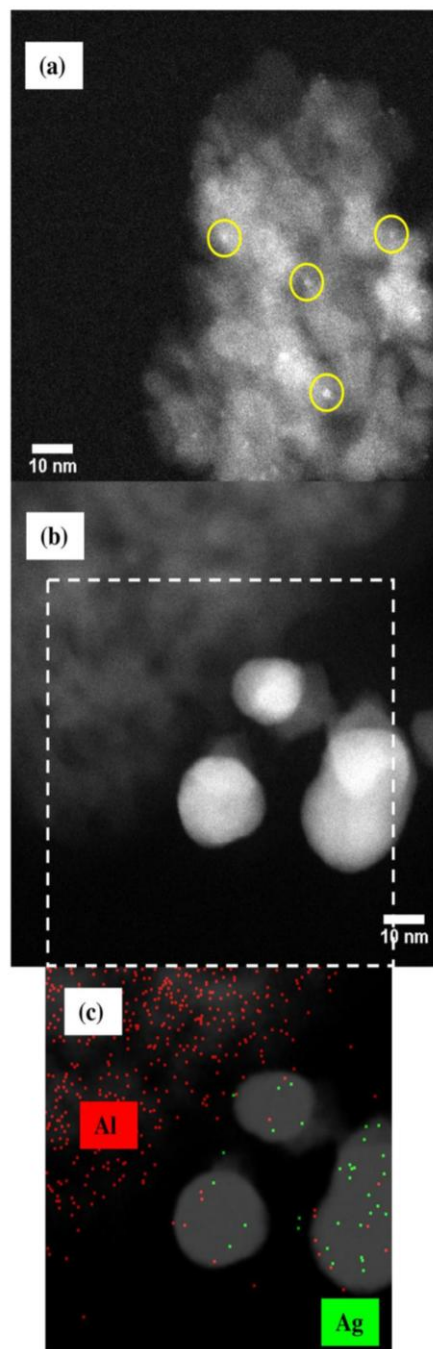
**Fig. 2.** Examination of the external (a) and internal (b) diffusion limitations in the reduction of  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  (gray curves) and the oxidation of  $\text{C}_3\text{H}_6$  to  $\text{CO}_x$  (black curves) in the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction. Feed composition: 0.21%  $\text{H}_2$ , 385 ppm  $\text{NO}_x$ , 400 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 8%  $\text{O}_2$  and He balance. Mechanical mixtures of (a) 0.15 g  $\text{Ag}(0.7)/\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.23$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 230 mL<sub>NTP</sub>/min (—), and 0.08 g  $\text{Ag}(0.7)/\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.11$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 115 mL<sub>NTP</sub>/min (---), and (b) 0.12 g  $\text{Ag}(0.8)/\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.26$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 230 mL<sub>NTP</sub>/min with 50–125 and 125–200 (—), and 200–315  $\mu\text{m}$  (---) particle sizes.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. TEM and HAADF-STEM characterization of the post- $\text{NO}_x$ -TPD samples

A thorough TEM examination of  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag}(1.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , previously characterized by  $\text{NO}_x$ -TPD, could not reveal unambiguously the presence of Ag and/or  $\text{Ag}_2\text{O}$  clusters on these samples, although the presence of Ag was confirmed in various areas on both samples by means of EDS analyses (not shown). As the poor contrast of Ag and/or  $\text{Ag}_2\text{O}$  clusters on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  may account for the difficulty in their observation, further characterization of the samples exhibiting Ag surface densities ranging from 0.6 to 1.1  $\text{Ag}/\text{nm}^2$  was performed by HAADF-STEM. As in the case of the TEM investigation, it was found to be extremely difficult to observe any Ag and/or  $\text{Ag}_2\text{O}$  clusters on all samples with HAADF-STEM. Ag and/or  $\text{Ag}_2\text{O}$  clusters of about 1 nm could thereby be seen on only one area of the  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample (examples of clusters are highlighted in Fig. 3a). Interestingly when the  $\text{Ag}(0.7)/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample was deposited onto the TEM grid from an ethanol suspension, large Ag particles (>10 nm) could be clearly seen on all areas investigated (Fig. 3b and c), whereas no comparable larger particles were observed on the samples deposited in a dry powder form. This observation is consistent with earlier studies of Sayah et al. [27] in which it was concluded that the use of ethanol to disperse  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples on TEM grids should be avoided, as doing such leads to the reduction of highly dispersed oxidized Ag species by ethanol and the corresponding formation of large Ag particles which are found to be not representative of the state of Ag in the investigated samples. The larger size of these particles allowed EDS characterization, a typical example of which is shown in Fig. 3c.

To summarize, the characterization of our  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples by electronic microscopy techniques shows that Ag is present in a highly dispersed state on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Such a conclusion is consistent with earlier XAS (X-ray absorption spectroscopy) studies in which

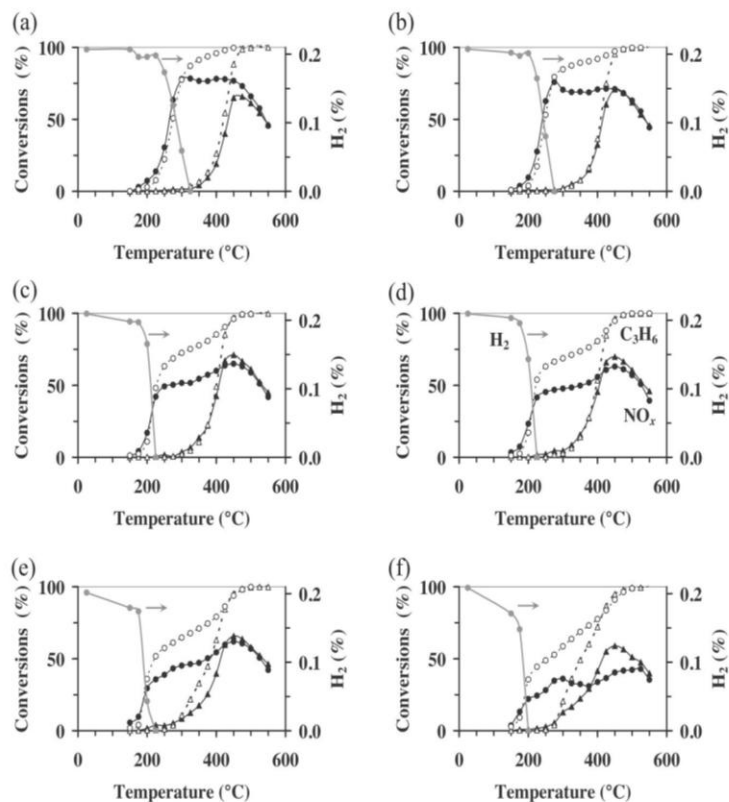


**Fig. 3.** HAADF-STEM images of post- $\text{NO}_x$ -TPD samples: (a)  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  deposited on the TEM grid in dry powder form (with some example clusters ringed) and (b)  $\text{Ag}(0.7)/\text{Al}_2\text{O}_3$  deposited on the TEM grid with an ethanol suspension. (c) EDS elemental map overlaid onto (b, dotted square) in which the Al and Ag signals are shown respectively in red and green. (For interpretation of references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article).

it was shown that Ag was almost atomically dispersed after calcination when supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25,28].

#### 3.2. Catalytic performances

The influence of the addition of  $\text{H}_2$  on the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR catalytic performances of the  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts is illustrated in Fig. 4. In agreement with earlier data of Zhang et al. [29], the addition of



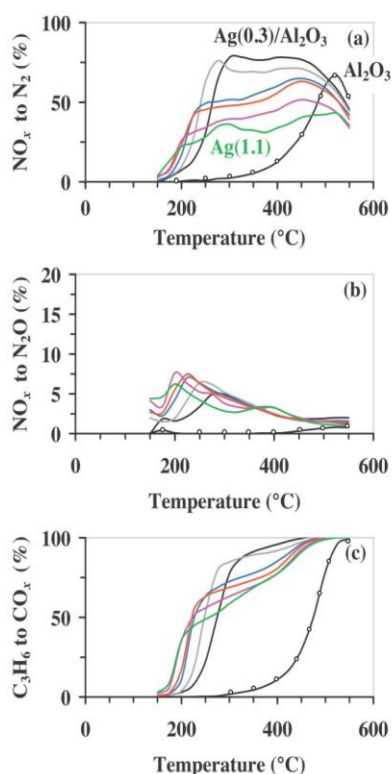
**Fig. 4.** Influence of the addition of 0.21% H<sub>2</sub> on the conversions of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (—) and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> to CO<sub>x</sub> (---) (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (▲, △) and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (●, ○) reactions) on (a) Ag(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ag(0.4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Ag(0.6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (f) Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for mechanical mixtures of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which the amount of Ag was kept essentially constant to 30.9 ± 1.2 μmol. Feed compositions: 0% or 0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> and He balance with a 230 mL<sub>NTP</sub>/min flow rate. The concentration of H<sub>2</sub> in the course of the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction is also shown (●—).

H<sub>2</sub> drastically promoted the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction for temperatures lower than 400 °C. Overall, the addition of 0.21% H<sub>2</sub> in the feed shifted the NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> to CO<sub>x</sub> conversions to temperatures approximately 150 °C lower than those obtained in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction. On Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 4d), the conversions of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> increased steeply from 150 to 225 °C in the presence of H<sub>2</sub> in the feed, while this sample hardly catalyzed the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction from 150 to 300 °C. For temperatures increasing from 225 to 400 °C, the conversions of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> also increased in the presence of H<sub>2</sub> but to a much more limited extent than from 150 to 225 °C. The pseudo plateau observed in the conversions of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in the 225–400 °C region corresponded to a temperature domain for which H<sub>2</sub> was fully consumed (Fig. 4d). For temperatures higher than 400 °C, the conversions of NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> were no longer significantly influenced by the presence of H<sub>2</sub> in the feed. Comparable comments can be made on the other investigated samples (Fig. 4). On Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, however, the catalytic performances were found to be higher in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR compared to those in H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR from 400 to 500 °C (Fig. 4f).

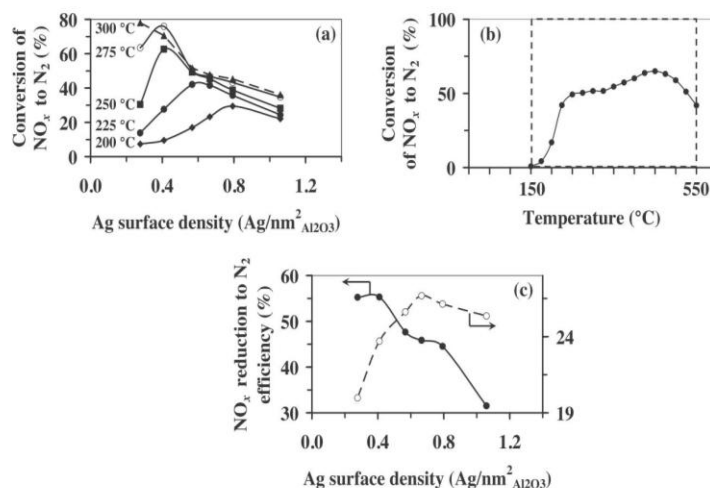
The catalytic performances of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> are compared in Fig. 5. It can be seen that the NO<sub>x</sub> reduction temperature window broadened to lower temperatures as the Ag surface density (Ag loading) increased (Fig. 5a). In parallel, the maximum in N<sub>2</sub>O conversion and the conversion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> shifted to lower temperatures as the Ag surface density increased (Fig. 5b and c). The broadening of the NO<sub>x</sub> reduction activity to lower temperatures occurred, however, at the expense of the NO<sub>x</sub> conversions at the higher temperatures (Fig. 5a). This illustrates how complex is the comparison of

the catalytic performances of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with various Ag surface densities (Ag loadings) over a broad temperature domain (150–550 °C).

Fig. 6a shows that plotting the NO<sub>x</sub> conversions as a function of the Ag surface density at a given reaction temperature does not allow for an easy comparison of the samples. Indeed, it can be seen in this figure that the Ag surface density providing optimum conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction decreases from 0.8 to 0.3 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> as the temperature increases from 200 to 300 °C. This may be attributed to differences in the conversions of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>, in particular, and to the fact that these conversions varied significantly on the samples investigated (Fig. 4). The comparison of the SCR performances of a series of catalysts at a given reaction temperature should be made ideally with the same level of conversions for all reactants. Note that this is particularly challenging when two reactants of very different reactivity are used, such as H<sub>2</sub> and hydrocarbons in the H<sub>2</sub>-HC-SCR reaction. In a H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR study performed at 300 °C, Shimizu et al. [25] suggested the existence of an optimum loading of Ag at about 2 wt%. Despite the fact that these authors reported that the corresponding H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR reaction rates were measured under conditions where conversions were below 30%, it is uncertain that the term “conversions” also included that of H<sub>2</sub>. It must be emphasized that most of the literature data in the H<sub>2</sub>-HC-SCR field usually do not report on the conversion of H<sub>2</sub>. In agreement with the data shown in Fig. 4, Richter et al., who were among the very few authors to provide the H<sub>2</sub> conversions, also observed an increase in the H<sub>2</sub> consumption in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR reaction as the Ag loading increased [30].

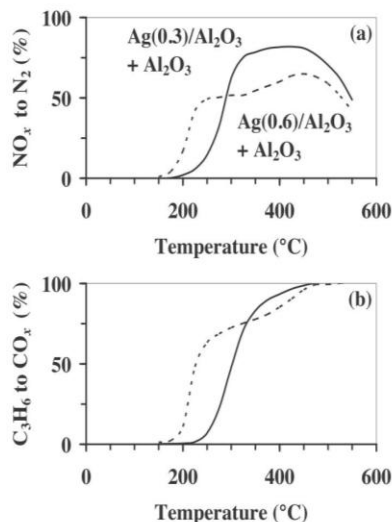


**Fig. 5.** Influence of Ag surface density of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the conversions of (a) NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub>, (b) NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub>O and (c) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> to CO<sub>x</sub> in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (—○—), and Ag(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (black), Ag(0.4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gray), Ag(0.6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (blue), Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (red), Ag(0.8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (purple) and Ag(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (green) for mechanical mixtures of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which the amount of Ag was kept essentially constant to 30.9 ± 1.2 μmol. Feed composition: 0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> and He balance with a 230 mL<sub>NTP</sub>/min flow rate. (For interpretation of references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article).



**Fig. 6.** (a) conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction for given reaction temperatures: 200 (—◆—), 225 (—●—), 250 (—■—), 275 (—○—) and 300 °C (—▲—), (b) description of the NO<sub>x</sub> reduction efficiency criterion in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction on Ag(0.6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c) NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub> efficiencies in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (---○---) and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (—●—) reactions in the 150–550 °C range as a function of the Ag surface density for 0.38 g of mechanical mixtures of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which the amount of Ag was kept essentially constant to 30.9 ± 1.2 μmol. Feed compositions: 0% or 0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> and He balance with a 230 mL<sub>NTP</sub>/min flow rate.

The comparison of the catalytic performances of the materials investigated in the present study was also made on the basis of an efficiency criterion in the reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> in the 150–550 °C range of temperatures. As illustrated in Fig. 6b, this criterion is defined, for a given catalyst, as the ratio of the area under the NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> conversion curve between 150 and 550 °C to the area under the same curve assuming 100% conversion, for the same range of temperature (i.e. the area of the dotted square in Fig. 6b). This criterion is expressed as a percentage. Fig. 6c firstly shows that the use of such a criterion allows concluding to an optimum Ag surface density of 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> (Ag loading of 2.2 wt%) in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction (open symbols). This is in agreement with earlier literature reports in which it was claimed that optimum NO<sub>x</sub> reduction activity was obtained for Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with an Ag loading close to 2 wt% [3,18–24]. Fig. 6c also clearly illustrates that the catalytic performances in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were drastically promoted by the addition of H<sub>2</sub>, as the NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub> efficiencies in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction (full symbols: 55–32%) were found to be much higher than those in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction (open symbols: 20–27%). In contrast to the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction, Fig. 6c allows concluding that the concept of optimum Ag surface density (Ag loading) does not apply to the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction over a broad temperature domain (150–550 °C), since increasing NO<sub>x</sub> reduction efficiencies were obtained with decreasing Ag surface densities. This conclusion differs substantially from those reported by Sadhokina et al. [24] and Shimizu et al. [25] for whom an optimum Ag loading close to 2 wt% was identified in the H<sub>2</sub>-promoted C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>- and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR reactions, respectively. It cannot be excluded that the nature of the reducing hydrocarbons [2] may be at the origin of the discrepancy within the results of the present work. It must also be recalled that contrary to the procedure followed in the present work (constant silver contents in the aliquots of samples tested), the data reported by Sadhokina et al. [24] and Shimizu et al. [25] were obtained with Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aliquots in which the amounts of Ag varied, thus bringing additional complexity in the interpretation of the data. To mimic the experimental conditions used by Sadhokina et al. [24] and Shimizu et al. [25], the catalytic performances of aliquots of samples in which the amounts of Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (with x = 0.3 and 0.6 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) diluted with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were kept constant (0.19 g Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0.19 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were investigated



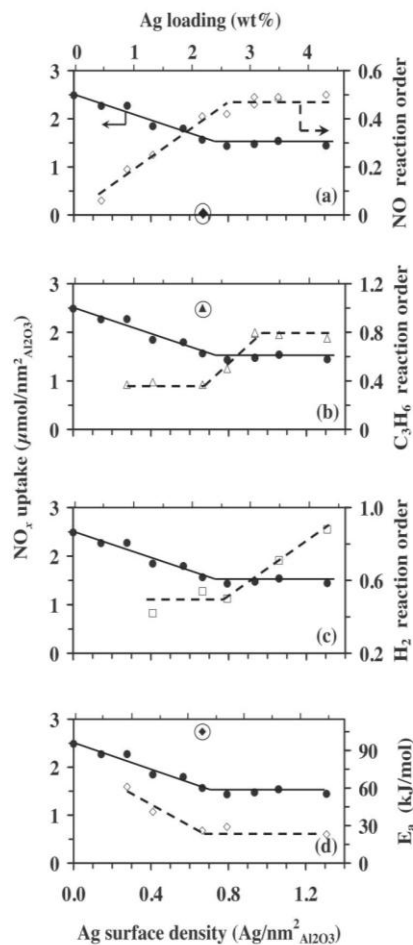
**Fig. 7.** Influence of the amounts of Ag introduced on the conversions of (a)  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  and (b)  $\text{C}_3\text{H}_6$  to  $\text{CO}_x$  in the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR of  $\text{NO}_x$  on (—) 0.19 g  $\text{Ag}(0.3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.19 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15.4  $\mu\text{mol}$  Ag) and (---) 0.19 g  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0.19 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (31.9  $\mu\text{mol}$  Ag). Feed composition: 0.21%  $\text{H}_2$ , 385 ppm  $\text{NO}_x$ , 400 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 8%  $\text{O}_2$  and He balance with a 230  $\text{mL}_{\text{NTP}}/\text{min}$  flow rate.

(Fig. 7). As already noticed on aliquots of samples for which the amounts of Ag was kept essentially constant (Fig. 5a and c), Fig. 7 shows a broadening in the  $\text{NO}_x$  reduction temperature window to lower temperatures at the expense of the  $\text{NO}_x$  conversions at the higher temperatures and a shift in the conversion of  $\text{C}_3\text{H}_6$  to lower temperatures as the Ag surface density (Ag loading) increased. As a consequence, the highly-loaded sample ( $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is the more active in the  $\text{NO}_x$  reduction to  $\text{N}_2$  at temperatures below 290 °C, whereas it becomes less active than the lowly-loaded sample ( $\text{Ag}(0.3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) at higher temperatures (Fig. 7a). Moreover, despite the fact that the amount of Ag in  $\text{Ag}(0.3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (15.4  $\mu\text{mol}$ ) was twice lower than that in  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (31.9  $\mu\text{mol}$ ), the  $\text{NO}_x$  reduction to  $\text{N}_2$  efficiency estimated for  $\text{Ag}(0.3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (52%) was found to be slightly higher than that of  $\text{Ag}(0.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (48%). Thus, it appears that the Ag surface density (Ag loading) for which optimum catalytic performances in  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR were achieved was strongly dependent on the selected reaction temperature (Figs. 6a and 7a).

### 3.3. Kinetic investigations

HC-SCR processes have been the subject of a very limited number of kinetic studies [5,20,30–41]. Among these studies, those that have aimed at investigating the kinetics of the  $\text{H}_2$ -promoted HC-SCR are even scarcer [30,34–36,40] although kinetics has been shown to be extremely profitable in providing unique information about the understanding of the catalytic reactions at a molecular level [26].

Kinetic measurements were performed to gain further insights into the origin of the improved  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR catalytic performances obtained with  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples of decreasing Ag surface density (Figs. 5a and 6c (—●—)). Fig. 8a shows that the NO reaction order increased from 0.1 to about 0.5 up to a Ag surface density of 0.7  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and then levels off at higher Ag surface densities. Fig. 8b indicates that the  $\text{C}_3\text{H}_6$  reaction order remained essentially constant (0.4) for Ag surface densities lower than or equal to 0.7  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and then increased before leveling off (0.8) for Ag surface densities higher than or equal to 0.9  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Fig. 8c shows that the  $\text{H}_2$  reaction order (0.5) remained essentially constant for Ag surface densities lower than or equal to



**Fig. 8.** Influence of Ag surface density of  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts on the kinetic parameters (a) NO (—○—), (b)  $\text{C}_3\text{H}_6$  (—△—) and (c)  $\text{H}_2$  (—□—) reaction orders, and (d) apparent activation energies ( $E_a$ , —○—) of the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction. The  $\text{NO}_x$  uptakes determined previously on the freshly calcined samples [18] are also reported (—●—). For comparison purposes, the reaction orders with respect to NO and  $\text{C}_3\text{H}_6$  and the activation energy measured on  $\text{Ag}(0.7)/\text{Al}_2\text{O}_3$  in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction (absence of  $\text{H}_2$ ) are also reported (circled symbols) in (a), (b) and (c), respectively.

0.8  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and then increased up to 0.9 for an Ag surface density of 1.1  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Finally, Fig. 8d shows a decrease in the apparent activation energy from 61 to about 26 kJ/mol when the Ag surface density increased from 0.3 to 0.7  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  before remaining essentially constant up to a Ag surface density of 1.1  $\text{Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

It is remarkable that changes in the reaction orders with respect to NO,  $\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{H}_2$ , and in the apparent activation energy ( $E_a$ ) for the reduction of  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  in the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction occurred at an Ag surface density (Fig. 8:  $\sim 0.7 \text{ Ag}/\text{nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2.2 \text{ wt\% Ag}$ ) coinciding with the changes observed in the  $\text{NO}_x$  uptakes of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support of the  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [18].

The kinetic parameters reported in earlier HC-SCR investigations performed on  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts are summarized in Table 1 in the order of increasing carbon number in the HC reductant. For comparison purposes, the Ag loadings have also been expressed as Ag surface densities according to Ref. [18]. It can be seen from this table that these studies have mainly focused on the determination of the apparent activation energies ( $E_a$ ) of the HC-SCR process and that the studies in which the NO and HC reactions orders have been determined are rather limited, in particular in the case of the

**Table 1**Comparison of the kinetic data reported earlier in the HC-SCR and H<sub>2</sub>-HC-SCR of NO<sub>x</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with those obtained in the present study.

Ag <sup>a</sup> (wt%)	$\delta^b$ (Ag/nm <sup>2</sup> <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> )	HC	HC-SCR of NO <sub>x</sub>			H <sub>2</sub> -HC-SCR of NO <sub>x</sub>			Ref.
			$E_a^c$ (kJ/mol)	NO <sup>d</sup>	HC <sup>d</sup>	$E_a^c$ (kJ/mol)	NO <sup>d</sup>	HC <sup>d</sup>	
0.0	0.0	CH <sub>4</sub>	124	-	-	-	-	-	[31]
0.8–21.5	0.2–4.8	CH <sub>4</sub>	95–124	-	-	-	-	-	[31]
2.0	0.7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	57 ± 3	-0.28	0.34	-	-	-	[32]
0.0	0.0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	47	-	-	-	-	-	[33]
2.1	0.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39	-	-	-	-	-	[33]
3.5	0.8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	37	-	-	-	-	-	[33]
8.0	1.9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	39	-	-	-	-	-	[33]
2.0	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ -\text{C}_{12}\text{H}_{26}- \\ m-\text{xylene} \end{array} \right.$	166	-	-	116	-	-	[34]
3.8	1.1		123	-	-	89	-	-	[34]
6.2	1.9		83	-	-	65	-	-	[34]
0.0	0.0	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	85	0.3	0.3	-	-	-	[35]
1.0	0.2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	147	-	-	33	-	-	[30]
5.0	1.1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	250	-	-	30	-	-	[30]
2.0	0.4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	224	-2.53	1.91	61	0.49	0.76	[36]
2.0	0.6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	67	0.8	0.9	-	-	-	[20]
2.0	0.6	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	≥0	≥0	-	-	-	[5]
2.0	0.6	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	0	>1.0	-	-	-	[37]
2.0	0.6	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	0	1.0	-	-	-	[38]
1.5	1.2	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	0.5–0.7	0–1.7	-	-	-	[39]
1.9	0.6	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	-0.39	-	-	0.14–0.40	0.26–0.40	[40]
1.9	0.6	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-	0.5–0.6	≥0	-	-	-	[41]
2.2	0.7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	105	0.0	1.0	26	0.4	0.4	This
0.5–4.3	0.1–1.4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	61–23	0.1–0.5	0.4–0.8	study

<sup>a</sup> Ag loading in the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.<sup>b</sup> Ag surface density corrected for the content of Ag as Ag<sub>2</sub>O following the procedure described in Ref. [18].<sup>c</sup> Apparent activation energies.<sup>d</sup> Reaction orders with respect to NO and HC for the production of N<sub>2</sub>.

H<sub>2</sub>-promoted HC-SCR. The kinetic data reported for the first time in Fig. 8 for the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reactions over an extended range of Ag surface densities are, therefore, of the utmost interest. It can also be deduced from Table 1 that the nature of the hydrocarbons has a significant influence on the kinetic parameters of the HC-SCR reaction. Nevertheless, some common trends can be drawn from these sets of data.

In particular, Richter et al. [30], Kim et al. [34] and Shimizu et al. [36] reported on a significant decrease in  $E_a$  with the promotion of the HC-SCR reaction by H<sub>2</sub> (Table 1). This finding can also be observed in Fig. 8d where the  $E_a$  of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction decreases tremendously from 105 (circled full diamond) to 26 kJ/mol (open diamond) when promoted by H<sub>2</sub> on Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Regarding the evolution of  $E_a$  with the Ag loading (Ag surface density), conflicting results were reported by Kim et al. in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>-*m*-xylene-SCR [34] and Richter et al. in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR [30]. Kim et al. [34] concluded to a decrease in  $E_a$ , whereas Richter et al. [30] reported on either an increase in  $E_a$  in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR or constant  $E_a$  in H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR with increasing loadings of Ag (Table 1). The data plotted in Fig. 8d indicate a decrease in  $E_a$  of the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction with increasing Ag loadings, but in a more restricted range of Ag surface densities (0.3–0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) than that reported by Kim et al. (0.5–1.9 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) [34].

Regarding the reaction orders, earlier studies concluded that the promotion of the HC-SCR reaction by H<sub>2</sub> led to a significant increase in the NO reaction order [36,40] and a decrease in the reaction order in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [36] for a given Ag loading (0.4–0.6 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) (Table 1). The data shown in Fig. 8a and b for Ag(0.7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are consistent with these findings. The NO reaction order (Fig. 8a) increased from 0 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR, circled full diamond) to 0.4 (H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR, open diamond), whereas the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reaction order (Fig. 8b) decreased from 1.0 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR, circled full triangle) to 0.4 (H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR, open triangle). To our knowledge, the trends in the NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> reaction orders shown in Fig. 8a–c for an H<sub>2</sub>-HC-SCR reaction have not been reported to date.

Before providing interpretation for the evolutions of the kinetic parameters with increasing Ag surface densities (Fig. 8), the main conclusions of the characterization of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by the NO<sub>x</sub>-TPD method, and the associated evolution of the NO<sub>x</sub> uptakes of the supporting Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide (NO<sub>x</sub> species do not chemisorb on Ag species) [18], shall be recalled. The decrease in the NO<sub>x</sub> uptakes observed with increasing Ag surface densities up to an Ag density of about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> ([18] and Fig. 8), for which optimum C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR activity was obtained (Fig. 6c, --○--), was interpreted as the maximum loading of silver per unit surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which optimal Ag dispersion was preserved [18]. The observed linear decrease in the NO<sub>x</sub> uptake below an Ag surface density of about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> was also attributed to the formation of homogeneously distributed Ag species of increasing density [18]. For Ag surface densities higher than 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, the NO<sub>x</sub> uptakes of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporting oxide remained essentially constant (Fig. 8). This was assigned to an increase in the size of the Ag clusters, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface sites onto which Ag was anchored being saturated for an Ag surface density of about 0.7 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [18]. Despite the NO<sub>x</sub>-TPD characterization of the Ag(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts was done on calcined samples [18], the correlations obtained in the present work between the NO<sub>x</sub> uptakes and the changes in the kinetic parameters of the H<sub>2</sub>-HC-SCR reaction (Fig. 8) suggest that the Ag species in the calcined samples may be taken as representative of those existing under the reaction conditions from an Ag dispersion point of view. This assumption is supported by the EXAFS studies performed by Shimizu et al. [25] and Burch et al. [28] on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples with Ag loadings of about 2 wt% (Ag surface density of 0.4 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> in [25]) which concluded to a very limited sintering of the Ag phase under HC-SCR reaction conditions, promoted or not by H<sub>2</sub>, and to the preservation of Ag in a highly dispersed state with the formation of Ag clusters made of 3–4 Ag atoms for this particular Ag loading. These earlier studies, together with the characterization of the newly-prepared samples by NO<sub>x</sub>-TPD (Fig. 1) and by electronic microscopy techniques (Section 3.1),

for which Ag was shown to remain in a highly dispersed state whatever the silver loading in the dry powder samples, provide support for the use of the Ag surface density concept in the present study.

Fig. 5c clearly demonstrates that the activation of  $C_3H_6$  in the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR reaction occurred on Ag sites, as the bare  $Al_2O_3$  support does not catalyze  $C_3H_6$  oxidation at temperatures as low as those observed for the  $Ag(x)/Al_2O_3$  samples. The much lower conversion of  $H_2$  on  $Al_2O_3$  (<5% at 500 °C, not shown) than those measured on the  $Ag(x)/Al_2O_3$  catalysts (100% above 325 °C, Fig. 4) also indicates that the activation of  $H_2$  occurred on Ag species. These conclusions are consistent with the recently published elegant study of Kim et al. in which the promotional effect of  $H_2$  in HC-SCR was attributed to morphological and chemical changes of the Ag phases [34]. For Ag surface densities lower than or equal to  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$ , the reaction orders of 0.4 in  $C_3H_6$  (Fig. 8b) and 0.5 in  $H_2$  (Fig. 8c) remained essentially constant and positive. Within the same range of Ag surface densities (<  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$ ), the NO reaction order increased from 0.1 to 0.4 (Fig. 8a). This indicates that the activated form of NO ( $NO_x$  adsorbed species:  $NO_x$  adspecies) does not compete for the Ag sites responsible for the activation of  $C_3H_6$  and  $H_2$ , as such a competition should have resulted in changes in the reaction orders in  $C_3H_6$  and  $H_2$ , which was not observed (Fig. 8b and c). As a consequence, the sites responsible for the adsorption of  $NO_x$  are rather related to the  $Al_2O_3$  supporting oxide. This proposal is consistent with earlier FTIR studies in which it was shown that significant amounts of  $NO_x$  were stored on the  $Al_2O_3$  supporting oxide [12,34,36,42,43] and it was suggested that nitrates would be reaction intermediates of HC-SCR [20].

The increase in the NO reaction order with the addition of  $H_2$  on  $Ag(0.7)/Al_2O_3$  (Fig. 8a), from 0 for the  $C_3H_6$ -SCR to 0.4 for the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR (Fig. 8a), could be assigned to a depletion in the coverage of the  $NO_x$  adspecies [2,36] due to the drastic increase in the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR reaction rate compared to that of  $C_3H_6$ -SCR at 325 °C (Fig. 4d). The much lower  $C_3H_6$ -SCR reaction rate would thus allow for saturation coverage of the  $Al_2O_3$  sites by the  $NO_x$  adspecies which would result in the observed 0th reaction order with respect to NO. This explanation would be consistent with the decrease in nitrate coverage with the introduction of  $H_2$  observed by Shimizu et al. [36]. Likewise, the increase in the NO reaction order as the Ag surface density increases (Fig. 8a) is attributed to a decrease in the coverage of the catalyst surface by the  $NO_x$  adspecies which is coherent with the observed decrease in the  $NO_x$  uptakes of the  $Ag(x)/Al_2O_3$  samples for Ag surface densities lower than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$ . The observed leveling off of the NO reaction order for Ag surface densities higher than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$  can be associated to the constant coverage of the catalyst surface by the  $NO_x$  adspecies, in agreement with the steadiness of the  $NO_x$  uptakes observed in this Ag surface density domain (Fig. 8a). It would have been of the utmost interest to have been able to provide additional quantitative data supporting the suggested differences in  $NO_x$  coverage accounting for the changes observed in the NO reaction order. One may have thought about the use of the SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis) techniques to provide such information [44]. Recently, Burch and co-workers [45,46] put particular emphasis on the fact that conventional SSITKA should be used with an extreme caution in identifying true reaction intermediates in the  $H_2$ - $C_8H_{18}$ -SCR reaction. These difficulties could be overcome for isocyanate intermediates by using short time on stream SSITKA (STOS-SSITKA) instead of conventional SSITKA [45,46]. While the involvement of nitrate-type species adsorbed on or close to the active Ag sites could be revealed by STOS-SSITKA in the  $H_2$ - $NH_3$ -SCR reaction [47], no such information could be obtained in the more complex  $H_2$ - $C_8H_{18}$ -SCR reaction [46]. These arguments therefore clearly prevent the use of STOS-SSITKA in the

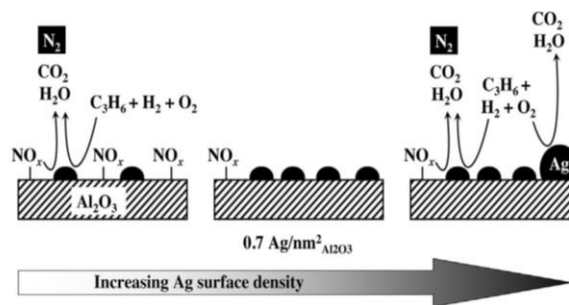


Fig. 9. Schematic representation of the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR reaction on  $Ag(x)/Al_2O_3$  catalysts with increasing Ag surface densities ( $x$ ).

estimation of the  $NO_x$  ad-species involved in the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR process of the present study. Finally, exhausts generally contain high concentrations of  $CO_2$  and  $H_2O$  (5–12%). As the  $NO_x$  species were deduced to be chemisorbed on  $Al_2O_3$  in the present work, it cannot be excluded that the presence of  $CO_2$  and  $H_2O$  in the feed would lead to a decrease in the performances of the  $Ag/Al_2O_3$  catalysts in the SCR reactions due to their competitive adsorption with the  $NO_x$  species. In agreement with this, the inhibiting effect of  $H_2O$  has been highlighted previously on the  $C_3H_6$ -SCR [48–50] and  $H_2$ - $C_3H_8$ -SCR [30] performances.

The increase in the  $C_3H_6$  and  $H_2$  reaction orders for Ag surface densities higher than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$  (Fig. 8b and c) can be assigned to the fact that the combustion of these molecules on the larger Ag nanoparticles, present at such high Ag loadings and which oxidation capabilities have been clearly illustrated [51], prevails over their efficient use in the SCR reaction for the production of  $N_2$  [3].

The decrease in the apparent activation energy ( $E_a$ ) with increasing Ag surface densities up to  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$ , also reported recently by Kim et al. [34], is more difficult to explain as the higher  $E_a$  (Fig. 8d) were found on the more active samples in  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR (Fig. 5a). As recalled by Richter et al. [30] and Bond et al. [52], the rate constant  $k$  (Eq. (4)) not only varies with  $E_a$  but also with the pre-exponential factor ( $A$ ), which itself depends on the concentration of active sites. This peculiarity is defined as the so-called compensation phenomenon in catalysis [52]. The unexpected higher activity in the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR reaction of the  $Ag(x)/Al_2O_3$  samples with the lower Ag surface densities, associated to their higher  $E_a$ , might be related to the higher number of active sites on the  $Al_2O_3$  supporting oxide able to chemisorb  $NO_x$  species in agreement with the  $NO_x$  uptake data (Fig. 8), hence to their higher pre-exponential factors. Yet the observed changes in the NO,  $C_3H_6$  and  $H_2$  reaction orders (Fig. 8a–c) prevented the estimation of the corresponding pre-exponential factors. For Ag surface densities higher than or equal to  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{Al_2O_3}$ ,  $E_a$  remained essentially constant as were the  $NO_x$  uptakes (Fig. 8d), and therefore also the number of active sites on the  $Al_2O_3$  supporting oxide able to chemisorb  $NO_x$  species and the corresponding pre-exponential factors. The lower catalytic performances of these samples (Fig. 4b) is thus rather assigned to the combustion of  $C_3H_6$  on larger Ag nanoparticles [3] formed at these particularly high Ag surface densities [18].

In summary, the interpretation of the activity and kinetic data led us to conclude that the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR reaction proceeds via the activation of  $H_2$  and  $C_3H_6$  on Ag species which further react with  $NO_x$  adspecies activated on the  $Al_2O_3$  support, as schematically illustrated in Fig. 9. Such a proposal is consistent with the conclusions drawn earlier by She and Flytzani-Stephanopoulos on  $CH_4$ -SCR studies [31]. The unexpected decrease in the  $H_2$ - $C_3H_6$ -SCR performances observed with increasing Ag surface densities (Figs. 5a and 6c) is assigned first to the decrease in the number of

active sites on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supporting oxide able to chemisorb  $\text{NO}_x$  species [18] for Ag surface densities lower than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and then to the combustion of  $\text{C}_3\text{H}_6$  on the larger Ag nanoparticles for Ag surface densities higher than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (Fig. 9). Finally, the kinetic data obtained for Ag surface densities lower than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , in particular, suggest that the interaction between the  $\text{NO}_x$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  would be rate determining in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR process in agreement with the earlier proposal of Burch et al. [49].

#### 4. Conclusion

The promotional effect of  $\text{H}_2$  in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction was confirmed on a series of  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples exhibiting various Ag surface densities ( $0.3 < x < 1.1 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ). TEM and HAADF-STEM analyses of the  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts indicated that silver was in a highly dispersed state, whatever the metal loading. The introduction of  $\text{H}_2$  resulted in (i) a broadening in the  $\text{NO}_x$  reduction temperature window to lower temperatures at the expense of the  $\text{NO}_x$  conversions at temperatures higher than  $300^\circ\text{C}$  and (ii) a shift in the conversion of  $\text{C}_3\text{H}_6$  to lower temperatures as the Ag surface density increased. In contrast to the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction, the concept of optimum Ag surface density at  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (Ag loading of 2.2 wt%) [18] did not apply to the  $\text{H}_2$ -promoted  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction over a broad temperature domain. Indeed, the catalytic performances in the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction in the  $150$ – $550^\circ\text{C}$  range of temperatures improved as the Ag surface density of the  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples decreased. A detailed kinetic study was performed in which the reaction orders in  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{H}_2$ , and the apparent activation energies were determined on the  $\text{Ag}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$  series. Remarkably, changes in these kinetic parameters were found to occur at an Ag surface density close to  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (Ag loading of 2.2 wt%) coinciding with the changes observed earlier in the  $\text{NO}_x$  uptakes of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supporting oxide [18]. Interpretation of the activity and kinetic data led us to conclude that the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction proceeds via the activation of  $\text{H}_2$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  on Ag species which further react with  $\text{NO}_x$  adspecies activated on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support. The unexpected decrease in the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR performances observed with increasing Ag surface densities was assigned to a decrease in number of active sites on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supporting oxide able to chemisorb  $\text{NO}_x$  species [18] for Ag surface densities lower than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and to the combustion of  $\text{C}_3\text{H}_6$  on the larger Ag nanoparticles for Ag surface densities higher than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (Fig. 9). Finally, the kinetic data obtained for Ag surface densities lower than  $0.7 \text{ Ag/nm}^2_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  also suggest that the interaction between the  $\text{NO}_x$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  would be rate determining in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR process.

#### Acknowledgments

TC gratefully acknowledges UPMC for financial support (PhD Grant No.: 322/2012). The authors would like to thank the IMPC (Institut des Matériaux de Paris Centre) through the "plateforme de microscopie électronique". The authors also acknowledge financial support from COST Action MP0903 Nanoalloys. The aberration corrected STEM instrument used in this work was funded by the Birmingham Science City project. RLC and ZYL acknowledge the Engineering and Physical Sciences Research Council U.K. for financial support (Grant No.: EP/G070326/1). J. Olek (Engineer, Agilent

Technologies) is acknowledged for his prompt and useful assistance in the use of the  $\mu$ -GC system.

#### References

- [1] <http://ec.europa.eu/environment/air/transport/road.htm>
- [2] R. Burch, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 46 (2004) 271.
- [3] T. Miyadera, *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) 199.
- [4] F. Klingstedt, K. Eränen, L.-E. Lindfors, S. Andersson, L. Cider, C. Landberg, E. Jobson, L. Eriksson, T. Ilkenhans, D. Webster, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 27.
- [5] K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 239.
- [6] K.-I. Shimizu, J. Shibata, A. Satsuma, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 880.
- [7] S. Kameoka, T. Chafik, Y. Ukisu, T. Miyadera, *Catal. Lett.* 51 (1998) 11.
- [8] C. Petitto, H.P. Mutin, G. Delahay, *Appl. Catal. B: Environ.* 134–135 (2013) 258.
- [9] S. Satokawa, *Chem. Lett.* 29 (2000) 294.
- [10] S. Satokawa, J. Shibata, K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 179.
- [11] K.-I. Shimizu, A. Satsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2677.
- [12] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eränen, F. Klingstedt, L.-E. Lindfors, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 19.
- [13] J. Shibata, Y. Takada, A. Shishi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.* 222 (2004) 368.
- [14] K.A. Bethke, H.H. Kung, *J. Catal.* 172 (1997) 93.
- [15] J.H. Lee, S.J. Schmiege, S.H. Oh, *Appl. Catal. A: Gen.* 342 (2008) 78.
- [16] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9731.
- [17] C. Thomas, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2253.
- [18] T. Chaieb, L. Delannoy, C. Louis, C. Thomas, *Appl. Catal. B: Environ.* 142–143 (2013) 780.
- [19] T.E. Hoost, R.J. Kulda, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 59.
- [20] K.-I. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 151.
- [21] L.-E. Lindfors, K. Eränen, F. Klingstedt, D. Yu Murzin, *Top. Catal.* 28 (2004) 185.
- [22] K. Arve, L. Čapek, F. Klingstedt, K. Eränen, L.-E. Lindfors, D.Y. Murzin, J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Top. Catal.* 30/31 (2004) 91.
- [23] R. Zhang, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 275.
- [24] N.A. Sadokhina, A.F. Prokhorova, R.I. Kvon, I.S. Mashkovskii, G.O. Bragina, G.N. Baeva, V.I. Bukhtyarov, A. Yu Stakheev, *Kinet. Catal.* 53 (2012) 107.
- [25] K.-I. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumara, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 950.
- [26] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1984.
- [27] E. Sayah, D. Brouiri, Y. Wu, A. Musi, P. Da Costa, P. Massiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 406 (2011) 94–101.
- [28] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4805.
- [29] X. Zhang, Y. Yu, H. He, *Appl. Catal. B: Environ.* 76 (2007) 241.
- [30] M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M. Schneider, M.-M. Polh, R. Fricke, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 261.
- [31] X. She, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 237 (2006) 79.
- [32] W.L. Johnson, G.B. Fisher, T.J. Toops, *Catal. Today* 184 (2012) 166.
- [33] Y. Yan, Y. Yu, H. He, J. Zhao, *J. Catal.* 293 (2012) 13.
- [34] P.S. Kim, M.K. Kim, B.K. Cho, I.-S. Nam, S.H. Oh, *J. Catal.* 301 (2013) 65.
- [35] M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimada, H. Hamada, *J. Catal.* 192 (2000) 137.
- [36] K.-I. Shimizu, J. Shibata, A. Satsuma, *J. Catal.* 239 (2006) 402.
- [37] K. Arve, F. Klingstedt, K. Eränen, J. Wärna, L.-E. Lindfors, D.Yu. Murzin, *Chem. Eng. J.* 107 (2005) 215.
- [38] K. Eränen, L.-E. Lindfors, F. Klingstedt, D.Yu. Murzin, *J. Catal.* 219 (2003) 25.
- [39] J.R. Hernández Carucci, A. Kurman, H. Karhu, K. Arve, K. Eränen, J. Wärnä, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Chem. Eng. J.* 154 (2009) 34.
- [40] K. Arve, H. Backman, F. Klingstedt, K. Eränen, D.Yu. Murzin, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 96.
- [41] K. Arve, J.R. Hernández Carucci, K. Eränen, A. Aho, D.Yu. Murzin, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 603.
- [42] P. Sazama, L. Čapek, H. Drobná, Z. Sobalík, J. Dědeček, K. Arve, B. Wichterlová, *J. Catal.* 232 (2005) 302.
- [43] S. Chansai, R. Burch, C. Hardacre, J.P. Breen, F. Meunier, *J. Catal.* 276 (2010) 49.
- [44] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *Chem. Rev.* 95 (1995) 677.
- [45] S. Chansai, R. Burch, C. Hardacre, J. Breen, F. Meunier, *J. Catal.* 276 (2010) 49.
- [46] S. Chansai, R. Burch, C. Hardacre, J. Breen, F. Meunier, *J. Catal.* 281 (2011) 98.
- [47] S. Chansai, R. Burch, C. Hardacre, *J. Catal.* 295 (2012) 223.
- [48] F.C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapelton, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 163.
- [49] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 283.
- [50] S.T. Korhonen, A.M. Beale, M.A. Newton, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 885.
- [51] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 287.
- [52] G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 323.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord confirmé l'effet promoteur dû à l'ajout de  $H_2$  sur l'activité catalytique du système  $Ag/Al_2O_3$  dans la réduction catalytique sélective des  $NO_x$  par  $C_3H_6$  pour la série de catalyseurs  $Ag$  (0,9 - 3,5 %pds)/ $Al_2O_3$  (présentant des densités surfaciques en  $Ag$  variant de 0,3 à 1,1  $Ag/nm^2_{Al_2O_3}$ ). L'introduction de  $H_2$  dans le flux réactionnel conduit effectivement à un élargissement du domaine de température de réduction de  $NO_x$  vers des températures plus basses à partir de 150 °C au lieu de 300 °C en l'absence d'hydrogène.

Alors qu'en l'absence de  $H_2$ , le catalyseur avec une densité surfacique en  $Ag$  de 0,7  $Ag/nm^2_{Al_2O_3}$  ( $Ag(2,2\%pds)/Al_2O_3$ ) présente l'activité catalytique optimale (Chapitre III), aucun optimum d'activité n'a pu être mis en évidence en présence de  $H_2$  dans le domaine de densités surfaciques en  $Ag$  étudié. En effet, cette étude démontre pour la première fois que les performances catalytiques en présence de  $H_2$  s'améliorent, à mesure que la densité surfacique en  $Ag$  de catalyseurs  $Ag/Al_2O_3$  diminue. Nous avons également montré que l'oxydation de  $C_3H_6$  et  $H_2$  commence à des températures d'autant plus basses que la densité surfacique en  $Ag$  est grande. Nous avons aussi montré que pour chaque catalyseur, la conversion en  $NO_x$  augmente avec l'augmentation de la température puis se stabilise à un plateau de conversion qui débute à partir de la température à laquelle  $H_2$  était totalement consommé. Enfin, il faut souligner que pour tous les catalyseurs  $Ag/Al_2O_3$ , l'oxydation de  $H_2$  et  $C_3H_6$  se produit de façon concomitante, en d'autres termes dans le même domaine de températures.

Une étude cinétique détaillée a été réalisée. Elle a permis de déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport à  $NO$ ,  $C_3H_6$  et  $H_2$  ainsi que les énergies d'activation apparentes pour les catalyseurs  $Ag/Al_2O_3$  aux différentes teneurs en  $Ag$ . Des changements dans l'évolution de ces paramètres cinétiques ont été observés à une densité surfacique en  $Ag$  voisine de 0,7  $Ag/nm^2_{Al_2O_3}$  ( $Ag(2,2\%pds)/Al_2O_3$ ). C'est la même densité pour laquelle nous avons montré que les quantités des  $NO_x$  adsorbés déterminées par  $NO_x$ -TPD changent de profil (Chapitre III). En effet, pour des densités surfaciques en  $Ag$  inférieures à 0,7  $Ag/nm^2_{Al_2O_3}$ , l'ordre de réaction par rapport à  $NO$  augmente et ceux par rapport à  $H_2$  et  $C_3H_6$  demeurent constants. En parallèle, les quantités des  $NO_x$  désorbés de la surface des catalyseurs  $Ag/Al_2O_3$  diminuent, en d'autres termes, les sites d'alumine disponibles à l'adsorption des  $NO_x$  diminuent. Au delà de la densité surfacique 0,7  $Ag/nm^2_{Al_2O_3}$ , les ordres



de réaction par rapport à  $H_2$  et  $C_3H_6$  augmentent et celui par rapport à  $NO$  demeure constant alors que les quantités des  $NO_x$  désorbés (ou encore les sites d'alumine accessibles aux  $NO_x$ ) restent constantes. Les données catalytiques et cinétiques obtenues sur cette série de catalyseurs suggèrent ainsi que l'activation de  $H_2$  et  $C_3H_6$  s'effectuent sur l'argent alors que l'activation des  $NO_x$  se produit sur  $Al_2O_3$ . En conséquence, l'augmentation des performances catalytiques en présence de  $H_2$  pour les catalyseurs à faible teneurs en  $Ag$  a été attribuée à l'augmentation du nombre de sites en surface de l'alumine pouvant adsorber les  $NO_x$  pour ces catalyseurs.

Après avoir étudié en détail le système  $Ag/Al_2O_3$  dans la réduction sélective catalytique des  $NO_x$  par le propène en l'absence et en présence de  $H_2$ , nous étudierons dans le Chapitre V le système  $Au/Al_2O_3$  qui a été rapporté comme étant aussi actif et sélectif que  $Ag/Al_2O_3$  [12-14]. Nous étudierons ses performances catalytiques en présence de  $H_2$  afin de déterminer l'origine de l'absence de l'effet promoteur de  $H_2$  rapporté récemment dans pour réaction [15].

## Références

- [1] T. Miyadera, *Applied Catalysis B: Environmental* 2 (1993) 199-205.
- [2] R. Burch, *Catalysis Reviews* 46 (2004) 271-334.
- [3] S. Satokawa, *Chemistry Letters* (2000) 294-295.
- [4] S. Satokawa, J. Shibata, K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 179-186.
- [5] K.-I. Shimizu, A. Satsuma, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 2677-2695.
- [6] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eränen, F. Klingstedt, L.E. Lindfors, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 19-25.
- [7] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [8] J.H. Lee, S.J. Schmiegel, S.H. Oh, *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 78-86.
- [9] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 4805-4807.
- [10] N.A. Sadokhina, A.F. Prokhorova, R.I. Kvon, I.S. Mashkovskii, G.O. Bragina, G.N. Baeva, V.I. Bukhtiyarov, A.Y. Stakheev, *Kinetics and Catalysis* 53 (2012) 107-116.
- [11] K.-I. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumura, A. Satsuma, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 950-959.
- [12] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93.
- [13] A. Ueda, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 115-121.
- [14] E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 203-217.
- [15] P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare, C. Dujardin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 322 (2010) 90-97.



**Chapitre V. Les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en réduction sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

CHAPITRE V. LES CATALYSEURS Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EN REDUCTION SELECTIVE DES NO <sub>x</sub> PAR C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .....	93
<b>Introduction</b> .....	<b>95</b>
<b>V.1. Caractérisation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>95</b>
V.1.1. Propriétés physico-chimiques .....	95
V.1.2. Microscopie électronique .....	97
V.1.3. Adsorption des NO <sub>x</sub> suivi de leur désorption en température programmée (NO <sub>x</sub> -TPD) .....	99
<b>V.2. Mise en évidence de l'effet promoteur de H<sub>2</sub> pour le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène</b> .....	<b>102</b>
<b>V.3. Influence de la teneur en Au dans les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène</b> .....	<b>108</b>
<b>V.4. Influence de la teneur en hydrogène pour la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène sur un catalyseur Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>112</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>114</b>
<b>Références</b> .....	<b>116</b>

## **Introduction**

Comme les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont très sélectifs en N<sub>2</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures (plus que 80 %) [1-3]. De plus, le maximum de conversion des NO<sub>x</sub> est obtenu à plus basse température (vers 350 °C) que pour les catalyseurs à base d'argent (vers 450 °C) [4]. Toutefois, malgré ses bonnes sélectivité et activité, le système à base d'or a été relativement peu étudié dans cette réaction et encore moins en présence de H<sub>2</sub>. La seule étude rapportée à notre connaissance révèle un effet promoteur de l'ajout de H<sub>2</sub> en réduction des NO<sub>x</sub> par un mélange de *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, CO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et une absence de cet effet en réduction des NO<sub>x</sub> par CO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [5]. Nous avons essayé dans ce chapitre de comprendre l'origine de cette absence surprenante puisque que l'effet promoteur de H<sub>2</sub> a été démontré pour les catalyseurs à base d'argent quel que soit le type de réducteur [6, 7].

Ce chapitre présente tout d'abord une partie sur la caractérisation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La série des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de teneurs en or de 0,1- 0,5- 1- 2- 3- 4- 6- 8 et 12 %pds, a été préparée par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) [8] (Chapitre II, Partie II.2.2). Cette méthode a été développée dans notre laboratoire [8] et permet d'obtenir après calcination des particules d'or de petite taille (généralement < 5 nm). Ensuite, les performances catalytiques de ces catalyseurs sont évaluées dans la réduction des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub> et les résultats sont présentés sous forme d'une communication publiée dans *Chemical Communication*. Finalement, nous aborderons l'étude de l'influence de la teneur en Au et en H<sub>2</sub> sur ces performances catalytiques.

## **V.1. Caractérisation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### **V.1.1. Propriétés physico-chimiques**

Les teneurs en or théoriques et expérimentales ainsi que les surfaces spécifiques de la série de catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont résumées dans le **Tableau V.1**. Les teneurs mesurées par analyses élémentaires sont en bon accord avec les teneurs théoriques attendues.

**Tableau V.1 Teneurs théoriques et expérimentales en Au et surfaces spécifiques des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination 2 h à 550 °C.**

Teneur théorique (%pds)	Teneur Expérimentale (%pds)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
		180 (valeur initiale, sans traitement)
0	-	198 (après traitement aqueux à l'urée à 80 °C)
		186 (après calcination)
0,1	0,1	-
0,5	0,5	-
1	0,9	193
2	1,6	191
3	3,2	185
4	4,4	189
6	6,0	182
8	7,9	177
12	11,9	166

La surface spécifique d'une alumine exposée aux conditions de la DPU sans solution d'or (agitation continue pendant 16 heures à 80 °C avec décomposition graduelle de l'urée) a été également mesurée. Le prétraitement à l'urée conduit à une légère augmentation de la surface spécifique du support, 198 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, contre une valeur initiale de 180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ceci peut être expliqué par le fait que l'alumine peut se transformer superficiellement en bayerite (Al(OH)<sub>3</sub>) [9] lors d'un traitement aqueux à 80 °C pendant 16 heures. En revanche, la calcination à 550 °C conduit à faire rediminuer cette surface spécifique (186 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et à la rapprocher de celle du support initial (180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Pour la série de catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en Au, et cela plus sensiblement pour les fortes teneurs en Au (8 et 12% pds) (**Tableau V.1**).

## **V.1.2. Microscopie électronique**

### **V.1.2.1. Influence du traitement des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la taille des particules d'or**

Pour examiner l'influence des différents milieux auxquels les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont exposés sur les particules d'or, des observations par MET ont été effectuées pour le catalyseur Au(1.6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après différents traitements :

- une calcination pendant 2 heures à 550 °C sous O<sub>2</sub>(18,4%)/He
- une expérience d'adsorption-désorption des NO<sub>x</sub> en température programmée (NO<sub>x</sub>-TPD)
- deux tests catalytiques successifs de réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par le propène : un test en absence de H<sub>2</sub> puis un autre en présence de H<sub>2</sub>.

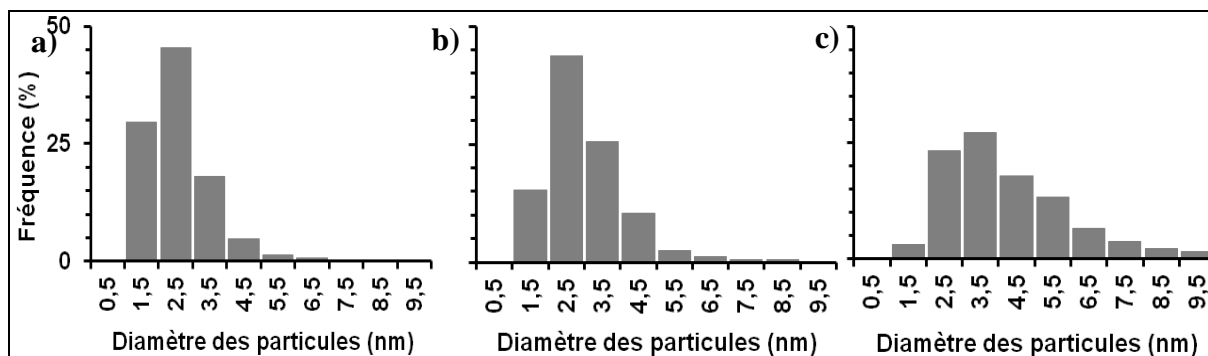
Les particules d'or ont été mesurées et leur diamètre moyen pondéré déduit. Ce dernier augmente de 3,3 nm après calcination à 4,0 nm après NO<sub>x</sub>-TPD (**Tableau V.2**). Nous avons aussi remarqué que le diamètre moyen augmente après les tests catalytiques (5,6 nm). Ceci peut être attribué à la présence d'eau, qui est connu induire le frittage des particules, comme produit d'oxydation du propène et de l'hydrogène lors des tests catalytiques.

Sur les histogrammes (**Figure V.1**), on observe en effet un élargissement des distributions de tailles des particules vers des tailles plus élevées bien que les tailles de particules restent majoritairement inférieures à 4 nm.

**Tableau V.2 Influence du traitement du catalyseur Au(1.6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la taille des particules.**

<b>Prétraitement</b>	<b>Après Calcination</b>	<b>Après NO<sub>x</sub>-TPD</b>	<b>Après tests catalytiques</b>
<b>Nombre de nanoparticules mesurées</b>	139	151	249
<b>Diamètre moyen pondéré (nm)</b>	3,3	4,0	5,6

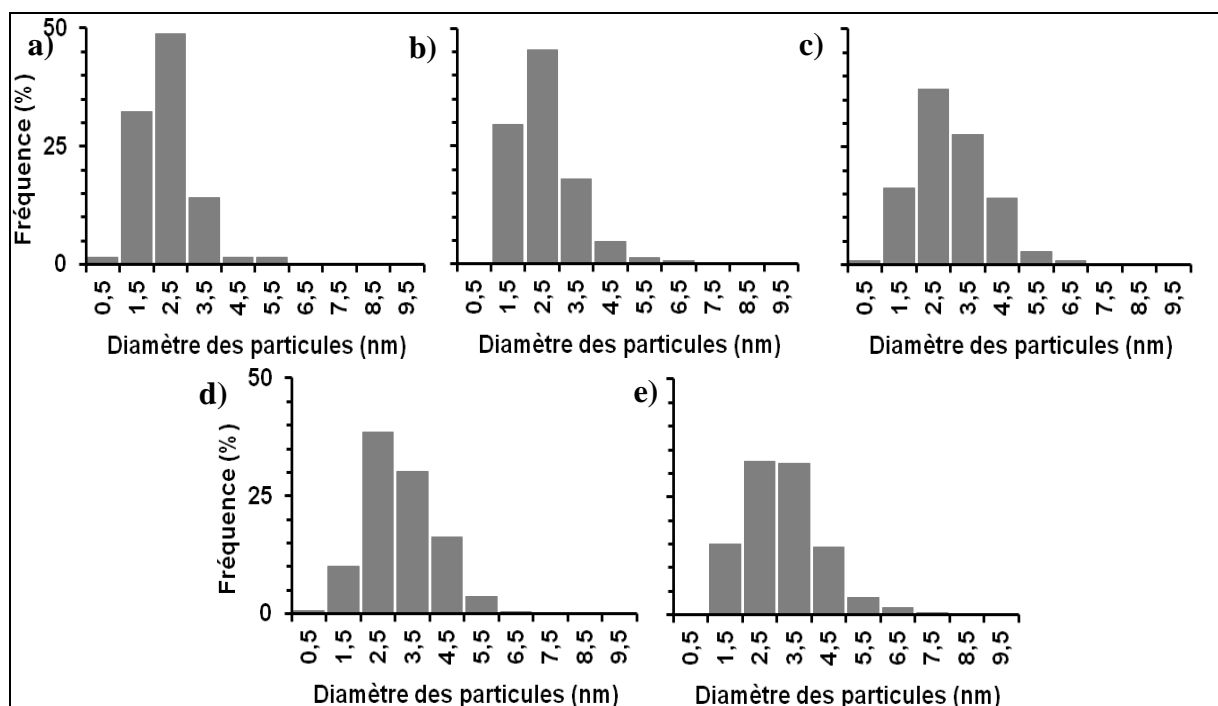




**Figure V.1 Distributions de taille de particules du catalyseur Au(1.6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après (a) calcination, (b) NO<sub>x</sub>-TPD et (c) deux tests catalytiques.**

### **V.1.2.2. Influence de la teneur en Au sur la taille des particules**

Les distributions de taille de particules sur les différents catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination sont présentées dans la **Figure V.2**. Les histogrammes montrent que la distribution de taille s'élargit vers les valeurs plus élevées avec l'augmentation de la teneur en Au.



**Figure V.2 Distributions de taille des particules d' Au pour les catalyseurs calcinés sous O<sub>2</sub> 2 heures à 550 °C (a) Au(0,9%pds), (b) Au(1,6%pds), (c) Au(4,4%pds), (d) Au(6%pds) et (e) Au(11,9%pds) supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Les diamètres moyens pondérés des particules d'or sont présentés dans le **Tableau V.3**. Le diamètre augmente avec l'augmentation de la teneur en or pour des

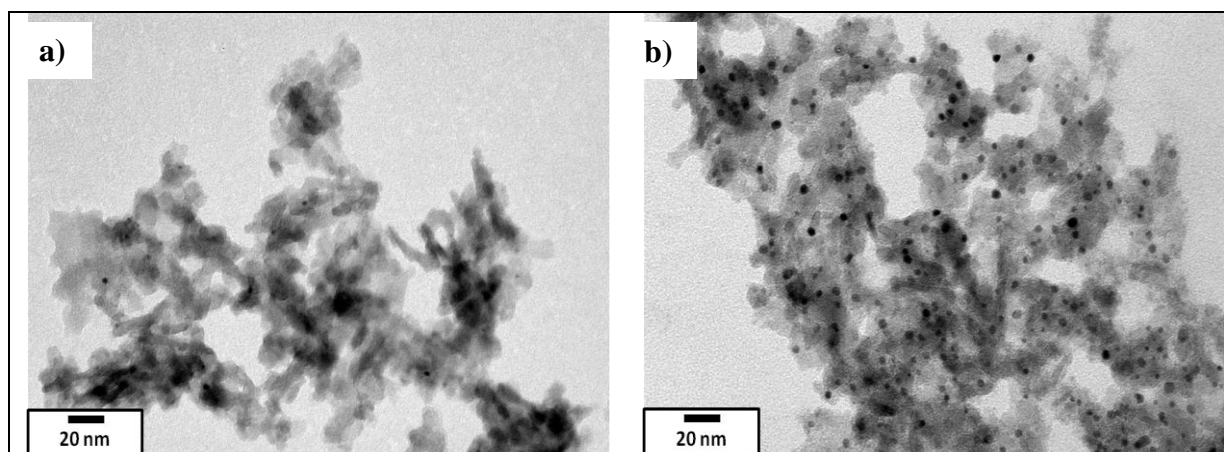
catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci est en bon accord avec les valeurs obtenues antérieurement pour des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par le même protocole [10].

**Tableau V.3 Influence de la teneur en Au sur la taille des particules pour les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination 2 heures sous O<sub>2</sub> à 550 °C.**

Teneur Expérimentale (%pds)	Nombre de nanoparticules mesurées*	Diamètre moyen pondéré (nm)
0,9	127	3,0
1,6	139	3,3
4,4	344	3,6
6,0	441	3,8
11,9	634	4,0

\* mesurées sur 7 clichés

Nous pouvons noter aussi que le nombre des particules comptées sur 7 clichés augmente de 127 particules pour le catalyseur Au(0.9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 634 particules pour le catalyseur Au (12%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Tableau V.3**), ce qui montre logiquement que la densité de particules d'or à la surface augmente avec la teneur en Au. Ceci est confirmé par les clichés MET des catalyseurs Au(0,9 %pds) et Au(12 %pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentés sur la **Figure V.3**.

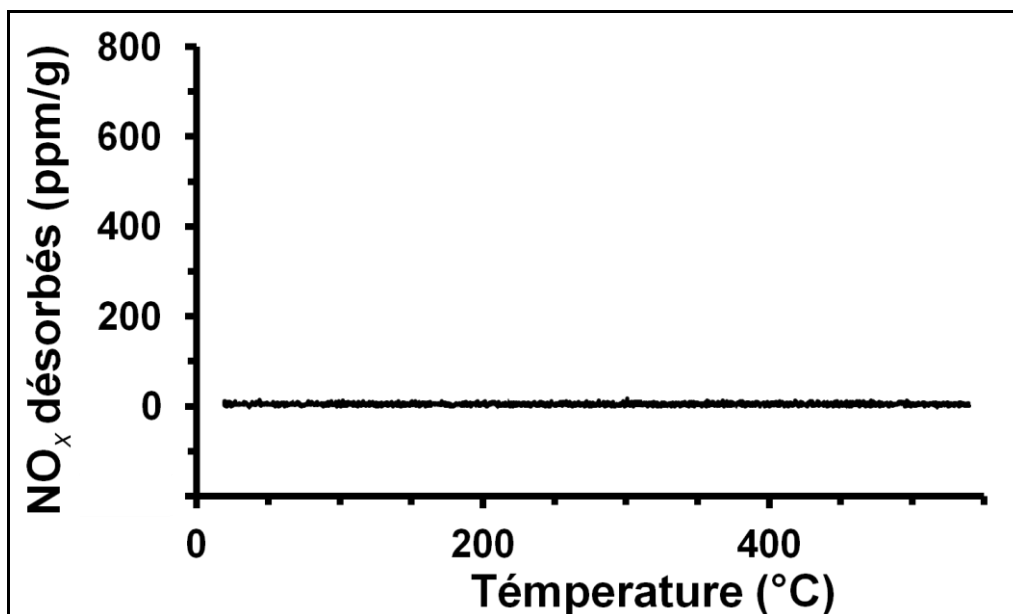


**Figure V.3 Images de microscopie électronique de catalyseurs (a) Au(0,9 %pds) et (b) Au(12 %pds) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination sous O<sub>2</sub> 2 heures à 550 °C.**

### V.1.3. Adsorption des NO<sub>x</sub> suivi de leur désorption en température programmée (NO<sub>x</sub>-TPD)

La technique de désorption des  $\text{NO}_x$  en température programmée permet de caractériser la dispersion d'un oxyde sur un autre oxyde [11, 12] (Chapitre II, Partie II.4). Elle peut être aussi utilisée pour caractériser le recouvrement d'un oxyde par un métal si ce système répond à la condition avec laquelle la technique peut être appliquée. En effet, cette technique n'est applicable que lorsque les  $\text{NO}_x$  s'adsorbent préférentiellement sur un des deux composants du système à caractériser. Dans le Chapitre 3, la technique de  $\text{NO}_x$ -TPD a été utilisée pour caractériser la série des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en se basant sur le fait que les  $\text{NO}_x$  s'adsorbent sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et pas sur  $\text{Ag}$  [13]. Nous avons ainsi montré que les quantités de  $\text{NO}_x$  désorbés diminuent avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Ag}$  jusqu'à une teneur d'environ 2 %pds. Au delà de cette teneur, les quantités de  $\text{NO}_x$  désorbés restaient constantes. Ceci a été attribué à la dispersion quasi atomique de l'argent jusqu'à la teneur 2 %pds puis à son agrégation pour des teneurs supérieures à cette teneur particulière, reflétant donc une capacité limitée du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à disperser atomiquement l'argent.

Cette technique a été utilisée ici pour caractériser la dispersion de l'or sur l'alumine dans la série  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Au préalable, nous avons vérifié l'applicabilité de la technique et que l'or n'adsorbe pas les  $\text{NO}_x$ . Pour ce faire, un catalyseur  $\text{Au}(4\%\text{pds})/\text{SiO}_2$  a été synthétisé par imprégnation. La silice est choisie comme support car elle n'adsorbe pas les  $\text{NO}_x$  [11]. L'expérience de  $\text{NO}_x$ -TPD sur le catalyseur  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  présentée sur la **Figure V.4**, confirme l'absence d'interaction entre  $\text{Au}$  et les  $\text{NO}_x$ . La technique peut donc être utilisée pour la caractérisation des catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figure V.4** Quantité de NO<sub>x</sub> désorbés du catalyseur Au(4%pds)/SiO<sub>2</sub> lors de la NO<sub>x</sub>-TPD.

Les expériences de NO<sub>x</sub>-TPD ont ensuite été réalisées sur deux catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 3,3 et 6,0 %pds en Au. Pour que la comparaison avec le support seul soit correcte, une expérience supplémentaire de NO<sub>x</sub>-TPD a été réalisée sur l'alumine traitée dans les conditions de la DPU sans précurseur d'or.

La **Figure V.5** montre que les quantités de NO<sub>x</sub> désorbés des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont constantes et égales à celle obtenue sur l'alumine seule. Le nombre de sites accessibles à l'adsorption des NO<sub>x</sub> reste donc inchangé en présence des particules d'or. Ceci diffère singulièrement des résultats obtenus avec les échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre III) pour lesquels il a été montré que les quantités de NO<sub>x</sub> diminuent lorsque la teneur en Ag augmente jusqu'à environ 2,2 %pds en Ag, indiquant une dispersion quasi-atomique. Alors que les particules d'argent n'ont pas pu être observées par microscopie électronique, confirmant ainsi la dispersion élevée de ce métal sur l'alumine, les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> révèlent la présence de particules d'or quelle que soit la teneur en Au (**Figure V.2** et **Figure V.3**). Ceci atteste d'une dispersion moins élevée pour l'or que pour l'argent sur alumine et est ainsi cohérent avec les mesures obtenus par NO<sub>x</sub>-TPD. Par ailleurs, il ne peut pas être complètement exclu que des particules d'or occupent des sites du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non spécifiques à l'adsorption des NO<sub>x</sub>.

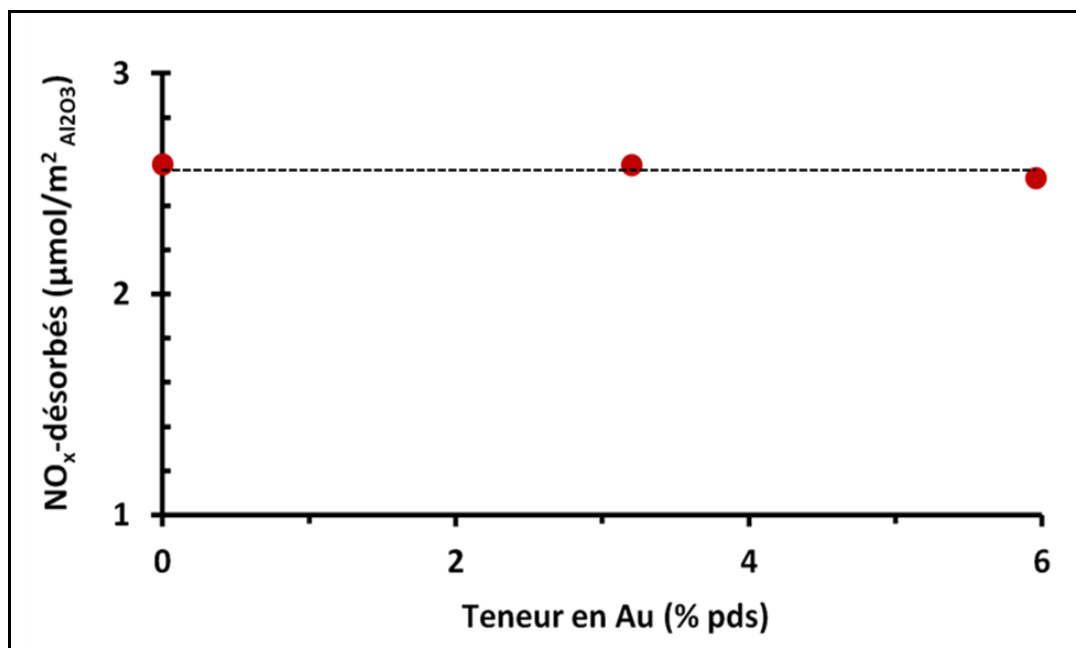


Figure V.5 Quantités de NO<sub>x</sub> désorbés de l'alumine seule traitée en condition de la DPU (agitation avec l'urée 16 heures à 80 °C) et celles de NO<sub>x</sub> désorbés des catalyseurs Au(3,3 %pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (6,0 %pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours des expériences de NO<sub>x</sub>-TPD.

## V.2. Mise en évidence de l'effet promoteur de H<sub>2</sub> pour le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène

Comme indiqué dans l'introduction générale de ce chapitre, il nous a paru surprenant que l'effet promoteur de H<sub>2</sub> n'ait été observé que pour par un mélange de *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, CO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et non pour le mélange de CO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> dans le seul travail rapporté à notre connaissance dans la littérature en réduction des NO<sub>x</sub> en présence de H<sub>2</sub> [5]. En effet, l'effet promoteur de H<sub>2</sub> a été observé pour un grand nombre d'hydrocarbures différents dans le cas des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, notamment pour le propène [6, 7].

Dans l'étude détaillée dans la publication suivante (publiée dans *Chemical Communication*, volume 51, page 796, année 2015), l'objectif a donc été de comprendre quelle pouvait être l'origine d'une telle particularité avec le propène pour les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# Evidence for an H<sub>2</sub> promoting effect in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propene on Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tesnim Chaieb,<sup>ab</sup> Laurent Delannoy,<sup>ab</sup> Sandra Casale,<sup>ab</sup> Catherine Louis<sup>ab</sup> and Cyril Thomas<sup>\*ab</sup>

**This work provides the first experimental evidence of an H<sub>2</sub> effect in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR over an Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. This effect could only be observed when the number of Au catalytic sites was decreased. The N<sub>2</sub> turnover rate estimated for the first time for the Au catalytic sites for H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR was found to be similar to that estimated for Ag ones supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Environmental standards on vehicle harmful emissions, such as nitrogen oxides (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO), have led to the development and the implementation of catalytic converters in the early 1970s.<sup>1</sup> The increased severity of the emission standards requires the development of ever more efficient catalyst formulations and/or improved aftertreatment technologies. In particular, the removal of NO<sub>x</sub> from lean exhausts (excess of oxygen), which made the Three-Way Catalysts useless, has become extremely challenging at low temperature and has been the subject of intensive investigations in the last couple of decades.<sup>1,2</sup> Even though aftertreatment strategies such as the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia (NH<sub>3</sub>-SCR) and Lean-NO<sub>x</sub> Traps (LNT) made it possible to meet the current NO<sub>x</sub> emission standards, these technologies suffer from significant shortcomings.<sup>1,2</sup> As suggested by Burch,<sup>1</sup> the reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons (Hydrocarbon Selective Catalytic reduction: HC-SCR) could be an elegant alternative to these technologies.

HC-SCR has been intensively studied since it was discovered that NO<sub>x</sub> could be selectively reduced to N<sub>2</sub> by hydrocarbons.<sup>3</sup> Later, Miyadera firstly reported on the promising performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HC-SCR with various light hydrocarbons.<sup>4</sup> Since this pioneering work, the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system has been investigated thoroughly until recently.<sup>5,6</sup> Yet the performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is still well below that required to meet the NO<sub>x</sub> emission standards, in particular at temperatures below 300 °C. A breakthrough in this

field was provided by Satokawa and co-workers who discovered that the addition of minute amounts of H<sub>2</sub> in the HC-SCR feed had a dramatic promoting impact on the low temperature performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with light hydrocarbons.<sup>7</sup> This so-called “hydrogen effect” was then reported in many studies in which various types of hydrocarbons were used.<sup>8</sup>

Although Au belongs to the same column of the periodic table of the elements as Ag, and Au has been the subject of a great number of studies in many catalytic reactions, such as CO and alcohol oxidation<sup>9</sup> and selective hydrogenation,<sup>10</sup> supported Au catalysts have been studied in a surprisingly limited number of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR investigations.<sup>11–15</sup> In these studies it was shown that Au supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provided the best catalytic performance but at higher temperatures compared to the other supporting oxides investigated.

It was also shown that the catalytic performance of the Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples could be promoted to a significant extent with the addition of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>12–14</sup> Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ref. 14) and CeO<sub>2</sub>.<sup>14,15</sup> To our knowledge, the influence of H<sub>2</sub> in the HC-SCR reactions using C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and/or *n*-decane (*n*-C<sub>10</sub>) as reductants was reported only once by Miquel *et al.* on a Au(1 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.<sup>16</sup> In this study, the H<sub>2</sub> promoting effect was shown for H<sub>2</sub>-*n*-C<sub>10</sub>-SCR but not for H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR. This is particularly intriguing as an “H<sub>2</sub> effect” has been reported for both C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (ref. 8) and *n*-C<sub>10</sub> (ref. 17) on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples.

The aim of the present study is to provide further insights into the H<sub>2</sub>-assisted HC-SCR reaction on Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and in particular into the reason why the “H<sub>2</sub> effect” has not been observed in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR on Au supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>16</sup> The conclusions drawn from the present work may also be impactful for other catalytic reactions involving Au and H<sub>2</sub> in the presence of O<sub>2</sub>.

For this purpose, a Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample with 1.6 wt% Au was prepared by deposition-precipitation with urea of HAuCl<sub>4</sub> on a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (Procatalyse, 180 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) according to the experimental procedure described earlier.<sup>18</sup> After calcination under O<sub>2</sub>(20%)/He (100 mL<sub>NTP</sub> min<sup>-1</sup>) at 550 °C for 2 h, the sample was characterized by TEM on a JEOL 2010 microscope operating at 200 kV equipped with an Orius CCD camera (Gatan).

<sup>a</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, Case 178, F-75252, Paris, France.

E-mail: cyril.thomas@upmc.fr

<sup>b</sup> CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, Case 178, F-75252, Paris, France

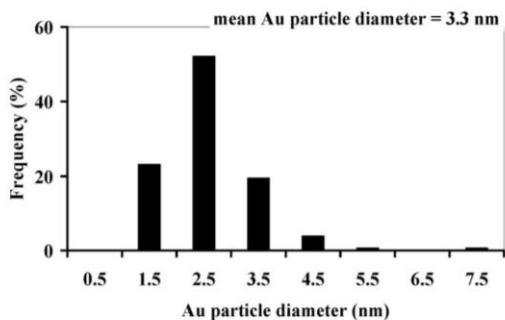


Fig. 1 Au particle-size distribution of the Au(1.6 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample calcined for 2 h at 550 °C.

The Au particle-size distribution determined by TEM by measuring *ca.* 300 particles was found to be rather narrow with a maximum around 2.5 nm (Fig. 1). The mean Au particle size calculated as  $\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$  where  $n_i$  and  $d_i$  represent the number of Au particles and their corresponding diameter (nm),<sup>19</sup> respectively, was found to be 3.3 nm. Such a particle-size distribution is in good agreement with values reported earlier using the same preparation method.<sup>20</sup>

The catalytic C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR performances of the Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample were evaluated consecutively in a dynamic fixed-bed micro reactor by stepwise increase of the reaction temperature from 150 to 550 °C, as described in details in our previous studies.<sup>5,8</sup> On 0.33 g of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the experimental conditions described in the caption of Fig. 2, the reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> occurred from 200 to 550 °C with a maximum in conversion of about 40% at 350 °C in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (Fig. 2a, dotted line). The addition of 0.21% of H<sub>2</sub> into the reacting feed did not affect the conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> to a significant extent, suggesting the absence of hydrogen effect for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Au catalyst, in agreement with the earlier work of Miquel *et al.*<sup>16</sup> The conversion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> to carbon oxides (CO<sub>x</sub> = CO + CO<sub>2</sub>) was found to be slightly promoted to lower temperatures with the addition of H<sub>2</sub> (Fig. 2b). This shift to lower temperature was much less pronounced than that found on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under similar experimental conditions.<sup>8</sup> The conversion of H<sub>2</sub> is also shown in Fig. 2b. It can be observed that H<sub>2</sub> was fully oxidized at 225 °C, thus at temperatures well below those for which significant C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation occurred. This differs substantially from what was reported recently on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for which H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidations were found to occur concomitantly.<sup>8</sup>

In order to help the conversions of H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> better coincide, the catalytic H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR performance was evaluated on a much smaller amount of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.07 g diluted in 0.30 g of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In such a case, the size of the Au particles does not change and thus only the number of Au active sites is decreased. As illustrated in Fig. 3b, the oxidations of H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> were shifted to higher temperatures by 93 and 55 °C, respectively, on the diluted Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample compared to the experiment carried out on the non-diluted Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample (Fig. 2b). The narrowing of the temperature domain within

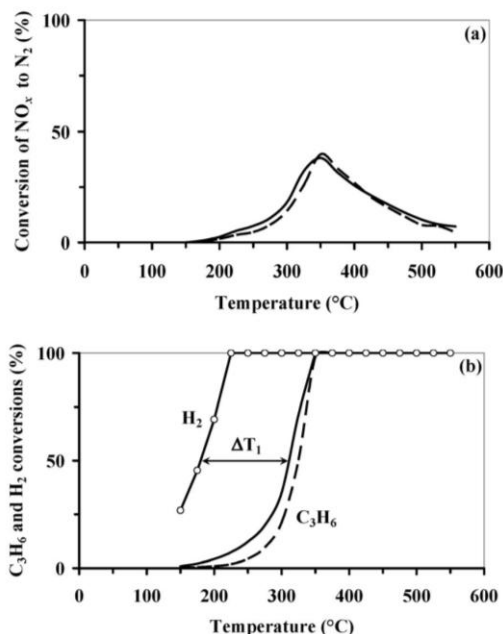


Fig. 2 Conversions of (a) NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (---) and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (—) reactions, and (b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> to CO<sub>x</sub> in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (---) and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (—) reactions and H<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O (—○—) in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR reaction in the 150–550 °C range of temperatures for 0.33 g of Au(1.6 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Feed compositions: 0 or 0.21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> and He balance with a 230 mL<sub>NTP</sub> min<sup>-1</sup> flow rate.

which both H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> are oxidized for the diluted sample ( $\Delta T_2 = 95$  °C, Fig. 3b) compared to the non-diluted catalyst ( $\Delta T_1 = 133$  °C, Fig. 2b) remarkably influences the conversion of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> (Fig. 3a), and an “hydrogen effect” can be observed for the first time in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR on Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the presence of H<sub>2</sub> in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR feed indeed, the diluted sample exhibited higher performances and at remarkably lower temperatures (Fig. 3a, solid line) than in the absence of H<sub>2</sub> (Fig. 3a, dotted line). In addition, the overall NO<sub>x</sub> conversion to N<sub>2</sub> in the 150–550 °C temperature range for the Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted sample (Fig. 3a, solid line) was found to be higher than that measured on the non-diluted sample (Fig. 2a) in H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR although the amount of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the diluted sample was about five times lower. It was verified that the diluted Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample did not exhibit any NO<sub>x</sub> reduction activity in the absence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in the reacting feed (H<sub>2</sub>-SCR), as also reported earlier on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>7</sup> Contrary to Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>5,8</sup> the addition of H<sub>2</sub> to the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR feed led to a decrease in the production of N<sub>2</sub>O on the Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted sample. The selectivity in N<sub>2</sub>O (defined as  $N_2O / (N_2 + N_2O) \times 100$ ) increased up to 21% at 550 °C in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR, whereas it remained below 7% in H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR (not shown). Finally, one can note the fact that a much lower number of catalytic sites could positively influence the catalytic performance is rather counter-intuitive in the field of catalysis.

Most important, this work thus sheds light on the origin of the absence of “H<sub>2</sub> effect” reported to date in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR on

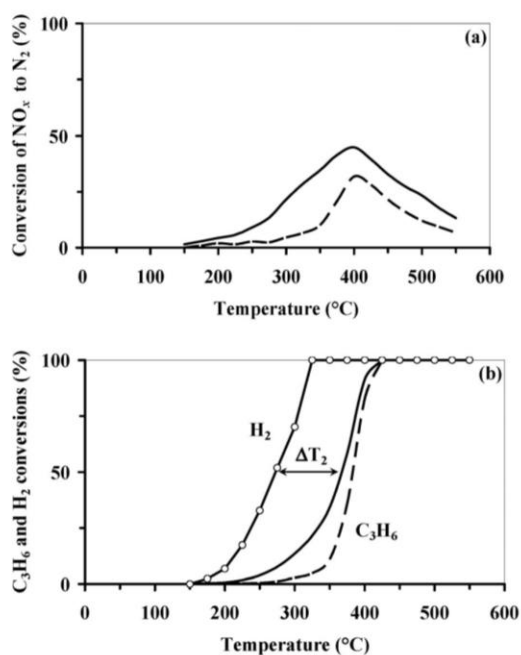


Fig. 3 Conversions of (a)  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$  in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR (---) and  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR (—) reactions, and (b)  $\text{C}_3\text{H}_6$  to  $\text{CO}_x$  in the  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR (---) and  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR (—) reactions and  $\text{H}_2$  to  $\text{H}_2\text{O}$  (—○—) in the  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction in the 150–550 °C range of temperatures for 0.07 g of  $\text{Au}(1.6 \text{ wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  diluted in 0.30 g of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Feed compositions: 0 or 0.21%  $\text{H}_2$ , 370 ppm  $\text{NO}_x$ , 400 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 8%  $\text{O}_2$  and He balance with a 230  $\text{mL}_{\text{NTP}} \text{min}^{-1}$  flow rate.

$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>16</sup> which we attribute to the too high number of Au catalytic sites in the aliquot of sample tested by Miquel *et al.*<sup>16</sup> This resulted in the oxidation of  $\text{H}_2$  by  $\text{O}_2$  at temperatures at which  $\text{C}_3\text{H}_6$  was not yet activated, as clearly illustrated in Fig. 2b. The observation of an “ $\text{H}_2$  effect” on a  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample with *n*- $\text{C}_{10}$  as a reductant<sup>16</sup> is thus attributable to the lower activation temperatures of such a higher hydrocarbon<sup>17</sup> compared to  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,<sup>16</sup> which therefore better coincides with the temperatures of  $\text{H}_2$  activation.

As this work provides the first experimental evidence of an “ $\text{H}_2$  effect” in  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR on  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , it appeared relevant to compare the production of  $\text{N}_2$  on Au sites to that found on Ag sites under similar experimental conditions<sup>8</sup> on a turnover rate (TOR) basis.  $\text{N}_2$  TOR represents the rate of  $\text{N}_2$  formation per metal (M: Au or Ag) surface atom. In the case of  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , the number of Au surface atoms was estimated from the mean Au particle size determined by TEM (Fig. 1) and the associated dispersion.<sup>19</sup> Regarding the  $\text{Ag}(0.88 \text{ wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst, it was assumed that the Ag atoms were all accessible (Ag dispersion of 100%) as earlier characterization of  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples with Ag loadings as high as 2 wt% by EXAFS concluded to the presence of Ag as clusters of 3–8 Ag atoms.<sup>21</sup> The  $\text{N}_2$  turnover rates were estimated at 250 °C, as we reported previously that the contribution of the bare  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support was negligible for temperatures lower than or equal to 250 °C.<sup>8</sup> Table 1 lists the conversions of

Table 1 Comparison of the  $\text{N}_2$  turnover rates ( $\text{N}_2$  TOR) at 250 °C in  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR on  $\text{Au}(1.6 \text{ wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag}(0.9 \text{ wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Feed composition: 0.21%  $\text{H}_2$ , 378 ± 8 ppm  $\text{NO}_x$ , 400 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 8%  $\text{O}_2$  and He balance with a 230  $\text{mL}_{\text{NTP}} \text{min}^{-1}$  flow rate

	$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Metal loading (M, wt%)	1.59	0.88
M/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sample weight (g)	0.07	0.38
$\text{Al}_2\text{O}_3$ sample weight (g)	0.30	0.00
$\text{NO}_x$ to $\text{N}_2$ (conversion, %)	8.8	30.5
$\text{C}_3\text{H}_6$ to $\text{CO}_x$ (conversion, %)	3.9	22.3
$\text{H}_2$ to $\text{H}_2\text{O}$ (conversion, %)	32.8	17.4
$\text{N}_2$ rate ( $\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat.}}^{-1}$ )	381	258
M dispersion (%)	35.2 <sup>a</sup>	100.0 <sup>b</sup>
Number of surface M atoms ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat.}}^{-1}$ )	35.7	81.6
$\text{N}_2$ TOR ( $\text{s}^{-1}$ )	13.4	3.2

<sup>a</sup> Estimated from the mean particle diameter of 3.3 nm determined by TEM. <sup>b</sup> Deduced from earlier EXAFS characterization of  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples which showed that Ag was present as clusters of 3–8 Ag atoms.<sup>21</sup>

$\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{H}_2$  together with the corresponding data required for the estimation of the  $\text{N}_2$  turnover rates for the  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample investigated in the present work and for a  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sample studied previously.<sup>8</sup> It can be seen that the  $\text{N}_2$  turnover rates are close to each other, differing by less than one order of magnitude, on Au and Ag sites supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Note that the higher dispersion and the lower  $\text{H}_2$  oxidation capacity of Ag compared to those of Au on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  allow for a better coincidence of the  $\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{H}_2$  oxidation reactions in the  $\text{H}_2$ -assisted  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR reaction and for the introduction of a much higher number of Ag sites than Au sites into the catalytic bed.

This work provides the first experimental evidence of an “ $\text{H}_2$  effect” in  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR over a  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. This effect could only be observed when the number of Au catalytic sites was decreased. In that case,  $\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{H}_2$  oxidations occurred in a closer range of temperatures, which resulted in an improved conversion of  $\text{NO}_x$  to  $\text{N}_2$ . The  $\text{N}_2$  turnover rate estimated for the first time for the Au catalytic sites for  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR was found to be of the same order of magnitude as that estimated for Ag supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Yet the higher metal dispersion and the better temperature coincidence between the  $\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{H}_2$  oxidation reactions in  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR on Ag compared to that on Au on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  allow for the introduction of a much higher number of Ag sites into the catalytic bed and therefore for better catalytic  $\text{H}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR performance for  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  compared to  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

TC gratefully acknowledges UPMC for financial support (PhD Grant 322/2012).

## Notes and references

- R. Burch, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 2004, **46**, 271.
- B. Epling, C. Peden and I. Nova, *Catal. Today*, 2014, **231**, 1.
- W. Held, T. König, T. Richter and L. Puppe, *SAE Tech. Pap. Ser.*, 1990, **900496**, 13; M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, 1991, **10**, 57.
- T. Miyadera, *Appl. Catal., B*, 1993, **2**, 199.
- T. Chaieb, L. Delannoy, C. Louis and C. Thomas, *Appl. Catal., B*, 2013, **142–143**, 780.
- F. Liu, Y. Yu and H. He, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 8445.
- S. Satokawa, *Chem. Lett.*, 2000, 294; S. Satokawa, J. Shibata, K.-I. Shimizu, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 2003, **42**, 179.
- T. Chaieb, L. Delannoy, G. Costentin, C. Louis, S. Casale, R. L. Chantry, Z. Y. Li and C. Thomas, *Appl. Catal., B*, 2014, **156–157**, 192.



- 9 T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. H. Huang, T. Ishida and M. Haruta, *Adv. Catal.*, 2012, **55**, 1.
- 10 L. McEwan, M. Julius, S. Roberts and J. C. Q. Fletcher, *Gold Bull.*, 2010, **43**, 298; F. Cardenas-Lizana and M. A. Keane, *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**, 543.
- 11 A. Ueda, T. Oshima and M. Haruta, *Appl. Catal., B*, 1997, **12**, 81; M. C. Kung, K. A. Bethke, J. Yan, J.-H. Lee and H. H. Kung, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **121/122**, 261; E. Seker and E. Gulari, *Appl. Catal., A*, 2002, **232**, 203; L. Q. Nguyen, C. Salim and H. Hinode, *Appl. Catal., A*, 2008, **94**, 203.
- 12 A. Ueda and M. Haruta, *Appl. Catal., B*, 1998, **18**, 115.
- 13 A. Ueda and M. Haruta, *Gold Bull.*, 1999, **32**, 3.
- 14 D. Niakolas, Ch. Andronikou, Ch. Papadopoulou and H. Matralis, *Catal. Today*, 2006, **112**, 184.
- 15 X. Wang, A. Wang, X. Wang, X. Yang and T. Zhang, *Gold Bull.*, 2006, **40**, 52.
- 16 P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare and C. Dujardin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **322**, 90.
- 17 P. Sazama, L. Capek, H. Drobná, Z. Sobalik, J. Dědeček, K. Arve and B. Wichterlová, *J. Catal.*, 2005, **232**, 302.
- 18 R. Zanella, L. Delannoy and C. Louis, *Appl. Catal., A*, 2005, **291**, 62.
- 19 G. Bergeret and P. Gallezot, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, ch. 3, vol. 2, pp. 439–464.
- 20 L. Delannoy, R. L. Chantry, S. Casale, Z. Y. Li, Y. Borensztein and C. Louis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 3473.
- 21 J. P. Breen, R. Burch, C. Hardacre and C. J. Hill, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4805; K.-I. Shimizu, M. Tsuzuki, K. Kato, S. Yokota, K. Okumara and A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 950.

Ce travail fournit pour la première fois la preuve expérimentale de l'existence d'un effet promoteur dû à l'ajout de H<sub>2</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène sur un catalyseur à base d'or (Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'effet de H<sub>2</sub> n'a pu être observé qu'après dilution du catalyseur dans l'alumine, c'est-à-dire, lorsque le nombre de sites catalytiques d'or introduit dans le réacteur est suffisamment faible. La présence d'un faible nombre de sites d'or permet de rapprocher les courbes d'oxydation de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, c'est-à-dire de limiter l'oxydation de H<sub>2</sub>, ce qui permet de conserver de l'hydrogène dans le flux réactionnel quand le propène commence à réagir. À notre connaissance, notre étude est la première à souligner l'importance de minimiser l'écart de température entre les courbes d'oxydation C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> pour obtenir un effet promoteur de H<sub>2</sub>.

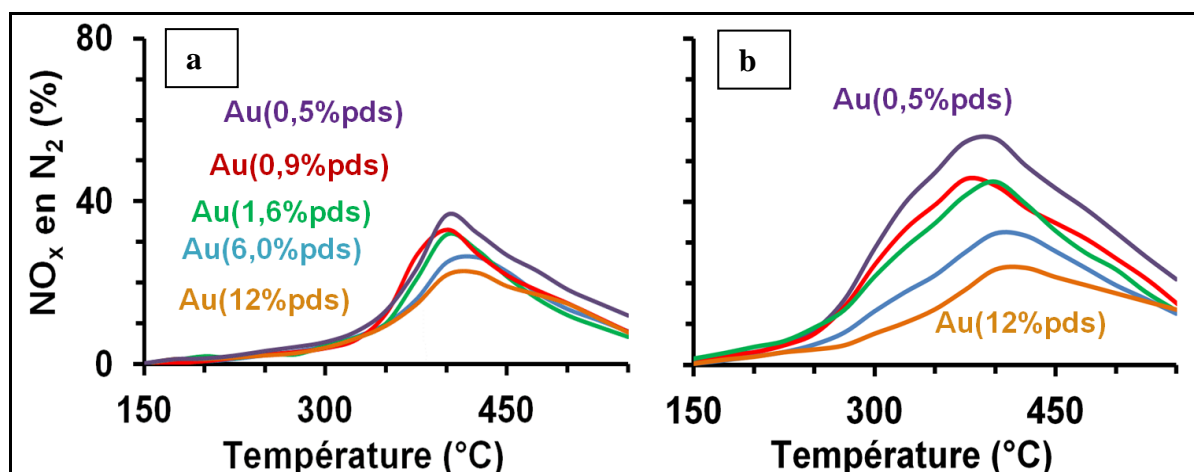
On peut noter que notre étude permet aussi d'interpréter les résultats rapportés par Miquel *et al.* [5]. En effet, il semble que dans leur travail, l'absence de l'effet de H<sub>2</sub> dans la réduction sélective par le propène soit due au nombre trop élevé de sites actifs d'or présents dans le réacteur. Nous avons montré dans notre travail que quand le nombre de sites d'or est élevé (30 μmol d'or), l'écart de température entre les courbes d'oxydation de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> est si élevé que lorsque C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> commence à réagir, H<sub>2</sub> est déjà complètement oxydé.

La sélectivité élevée en N<sub>2</sub> rapportée dans la littérature pour les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1] est confirmée dans notre travail. Elle est de plus de 80 % en réduction des NO<sub>x</sub> par le propène et de plus de 90 % en présence de H<sub>2</sub>.

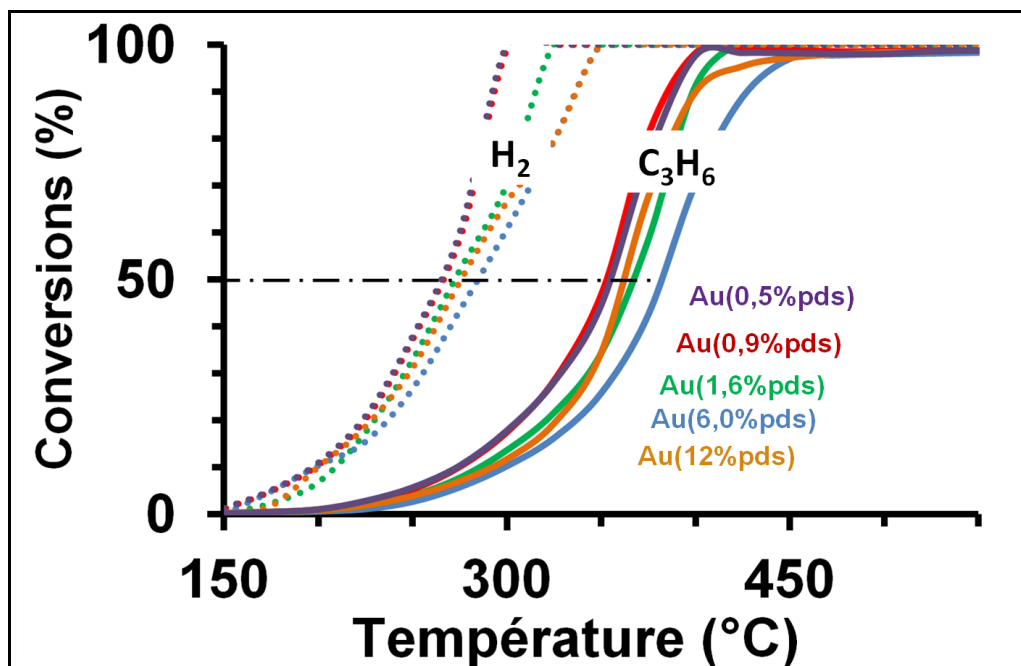
La vitesse de rotation de formation de N<sub>2</sub> pour les sites catalytiques de l'or a été également estimée pour la première fois dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène en présence de H<sub>2</sub>. Il a été trouvé que cette vitesse de rotation à 250 °C était du même ordre de grandeur que celle estimée pour un catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### V.3. Influence de la teneur en Au dans les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène

Afin de compléter l'étude réalisée sur le catalyseur Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons étudié l'influence de la teneur en Au sur les performances catalytiques des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les expériences ont été réalisées avec la même quantité d'or (6 μmol) diluée par l'alumine dans le réacteur et avec une masse de lit catalytique constante. Malgré cela, la **Figure V.6** montre que la formation de N<sub>2</sub> augmente lorsque la teneur en Au du catalyseur diminue, et cela en l'absence (**Figure V.6, a**) ou en présence de H<sub>2</sub> (**Figure V.6, b**) (maximum de conversion vers 400 °C dans les deux cas). Pour les catalyseurs à faible teneur en Au, l'effet promoteur dû à l'ajout de H<sub>2</sub> est beaucoup plus marqué. Pour le catalyseur Au(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> atteint la valeur de 60 % à 375 °C en H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR. Nous notons que la sélectivité en N<sub>2</sub> est élevée et est en moyenne de plus de 80 % en l'absence de H<sub>2</sub> et de plus de 93 % en présence de H<sub>2</sub>.



**Figure V.6** Conversions des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> sur 6 μmol d'or des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène en l'absence (a) et en présence (b) de H<sub>2</sub>. Composition du flux réactionnel : 0 ou 0,21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He avec un débit total de 230 mL/min.



**Figure V.7** Conversions de  $C_3H_6$  (lignes continues) et  $H_2$  (lignes pointillées) sur 6  $\mu\text{mol}$  d'or des catalyseurs  $Au/Al_2O_3$  en fonction de la température dans la réduction sélective des  $NO_x$  par le propène en présence de  $H_2$ . Composition du flux réactionnel : 0,21%  $H_2$ , 385 ppm  $NO_x$ , 400 ppm  $C_3H_6$ , 8%  $O_2$  et He avec un débit total de 230 mL/min.

Nous pouvons noter que l'écart de température entre les courbes d'oxydation de  $H_2$  et de  $C_3H_6$  reste le même pour les différents catalyseurs (**Figure V.7**). A 50 % de conversion de  $H_2$  et  $C_3H_6$ , il est d'environ 100 °C pour toute la série  $Au/Al_2O_3$ . L'évolution des conversions des  $NO_x$  ne peut pas donc être expliquée par l'écart de température entre  $H_2$  et  $C_3H_6$ , mais plutôt par le plus grand nombre de sites d'or de surface lorsque la teneur en or diminue (à masse d'or constante dans le lit catalytique). En effet, nous avons montré dans la Partie V.1.2 (**Tableau V.3**) que le diamètre moyen pondéré diminue de 4 à 3 nm lorsque la teneur en Au diminue de 11,9 à 0,9 %pds. Nous avons donc calculé la variation du nombre total d'atomes d'or de surface ainsi que celle du nombre d'atomes de basse coordination (coin, arrêtes) et de plans ((111) et (100)) présents dans 6  $\mu\text{mol}$  d'or de  $Au(0,9\%pds)/Al_2O_3$  et  $Au(11,9\%pds)/Al_2O_3$  (**Tableau V.4**). Ces calculs sont basés sur des calculs antérieurs réalisés au laboratoire [14]. Comme attendu, le nombre total d'atomes d'or de surface est plus grand pour  $Au(0,9\%pds)/Al_2O_3$  ( $1,6 \times 10^{18}$  atomes) que pour  $Au(11,9\%pds)/Al_2O_3$  ( $1,2 \times 10^{18}$  atomes). Les rapports de conversion des  $NO_x$  à 400 °C des deux catalyseurs,  $Au(0,9\%pds)/Au(11,9\%pds)$ , en l'absence de  $H_2$  (1,5) et en présence de  $H_2$  (1,9) peuvent être corrélés au rapport du nombre total d'atomes d'or de surface et peut-être plus précisément au

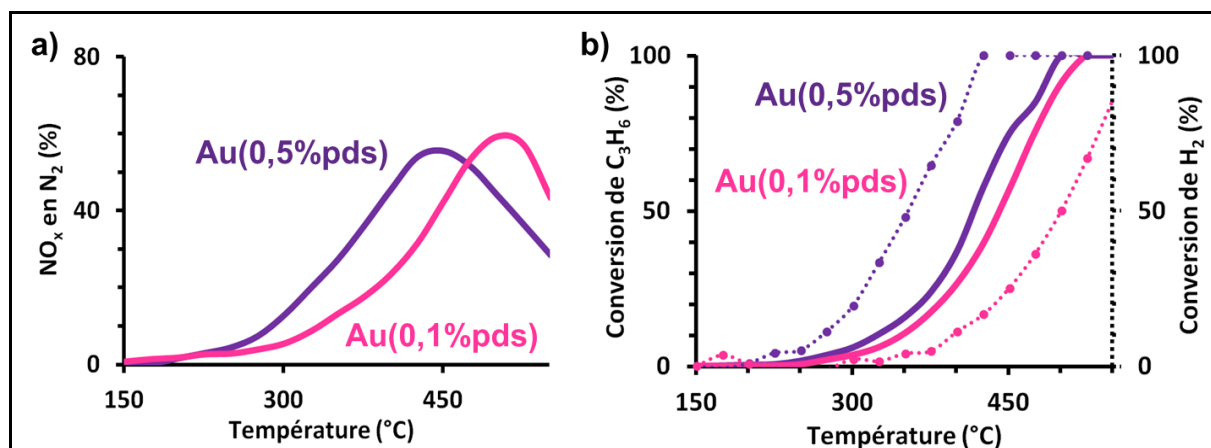
rapport du nombre d'atomes d'or en sites de basse coordination (coins et arêtes) (1,8), plutôt qu'au rapport du nombre d'atomes d'or de plans (1,1). Ceci est en accord avec un fait admis dans la littérature, à savoir que seuls les sites d'or en basse coordination sont réactifs. Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de l'activité catalytique à quantité d'or égale en l'absence ou en présence de H<sub>2</sub> lorsque la teneur en Au diminue peut être due à l'augmentation du nombre de sites d'or à la surface, notamment le nombre d'atomes de basse coordination.

**Tableau V.4 Conversions des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> et calcul du nombre d'atomes d'or de surface présents dans les catalyseurs Au(0,9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(11,9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 μmol d'or).**

	<b>Au(0,9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Au(11,9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Rapport Au(0,9%pds)/ Au(11,9%pds)</b>
Conversion des NO <sub>x</sub> en N <sub>2</sub> à 400 °C			
en l'absence de H <sub>2</sub>	34	23	<b>1,5</b>
en présence de H <sub>2</sub>	46	24	<b>1,9</b>
Diamètre moyen pondéré des nanoparticules (nm)	3	4	
Nombre moyen de nanoparticules	4,5x10 <sup>15</sup>	1,7x10 <sup>15</sup>	
Nombre total d'atomes de surface	1,6x10 <sup>18</sup>	1,2x10 <sup>18</sup>	1,3
Nombre d'atomes de basse coordination (arrêtes et coin)	4,9x10 <sup>17</sup>	2,7x10 <sup>17</sup>	<b>1,8</b>
Nombre d'atomes des plans (111) et (100)	10,8x10 <sup>17</sup>	9,3x10 <sup>17</sup>	1,1

Un catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant une teneur inférieure à 0,5 %pds en Au a également été étudiée. L'activité catalytique d'un catalyseur à 0,1 %pds en Au a été comparée

à celle obtenue pour le catalyseur Au(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en utilisant la même quantité d'or dans le réacteur (2 μmol) et en complétant par l'alumine comme précédemment. En présence de H<sub>2</sub>, on peut observer dans la **Figure V.8 a** que le catalyseur Au(0,1%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une conversion des NO<sub>x</sub> légèrement plus élevée que Au(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais à plus haute température. On peut aussi noter que l'oxydation de H<sub>2</sub> a lieu après celle du propène (**Figure V.8.b courbes roses**) contrairement à ce qui est observé pour le catalyseur Au(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure V.8.b courbes violettes**) ou pour la série de catalyseurs présentée dans la **Figure V.7**. Étant donné l'oxydation tardive de H<sub>2</sub> pour la teneur 0,1 %pds en Au et la conversion des NO<sub>x</sub> à plus haute température (observée aussi en l'absence de H<sub>2</sub> (non montrée)), on peut conclure que la teneur de 0,5 %pds en Au semble être la teneur optimale pour la série de catalyseurs testés.

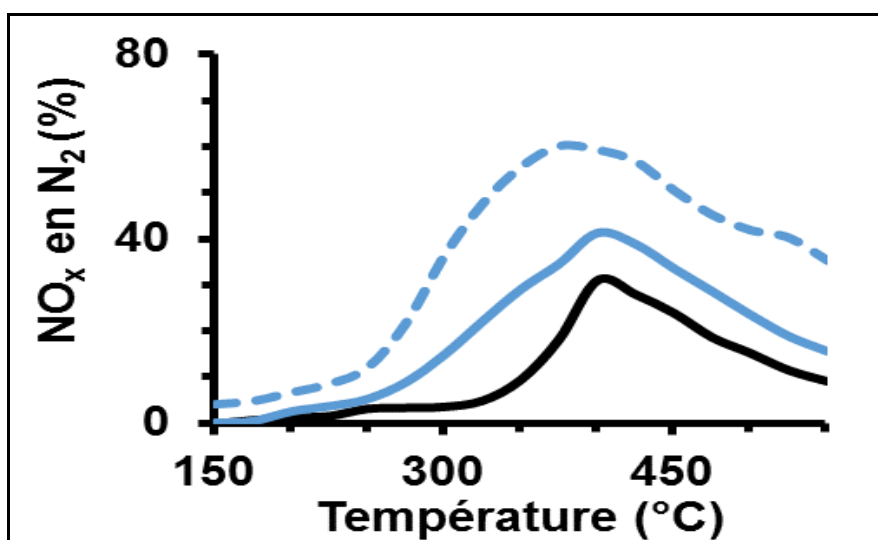


**Figure V.8** Conversions des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> (a) et de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> (b) sur 2 μmol d'or des catalyseurs Au(0,5%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (violet) et de Au(0,1%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rose) en fonction de la température dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub>. Composition du flux réactionnel : 0,21% H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He avec un débit total de 230 mL/min.

#### V.4. Influence de la teneur en hydrogène pour la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène sur un catalyseur Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'étude de l'effet du rapport de concentrations H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sur la conversion des NO<sub>x</sub> a été effectuée sur le catalyseur Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dilué dans l'alumine (6 μmol d'or).

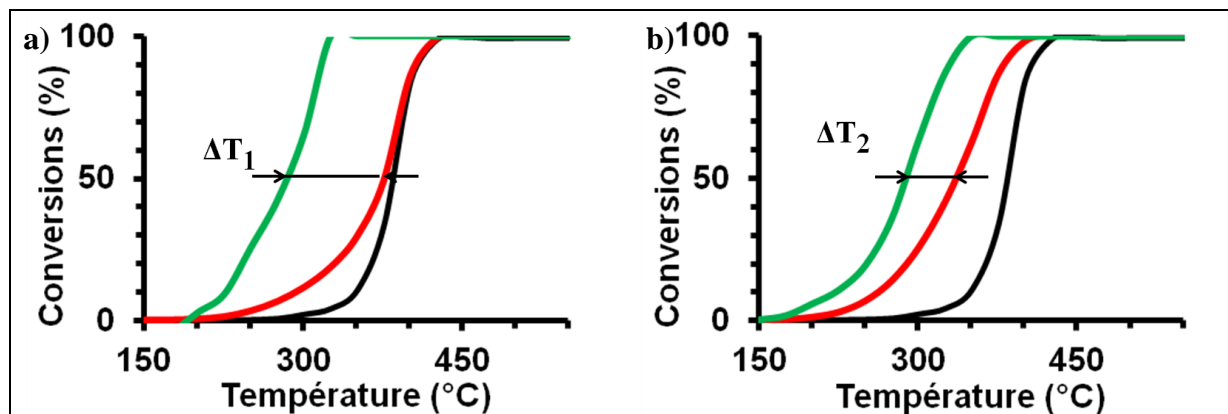
En augmentant la concentration d'hydrogène de 2000 à 10000 ppm, la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> augmente de 40 à 60 % à 375 °C et le domaine de température de conversion s'élargit vers les basses températures (**Figure V.9**). L'augmentation de la conversion des NO<sub>x</sub> et son déplacement vers les plus basses températures ont aussi été observés sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7], la conversion des NO<sub>x</sub> augmentait de 20 % et s'élargissait vers des températures plus basses en augmentant la teneur en H<sub>2</sub> de 220 à 900 ppm [7]. Ces observations n'ont pas été discutées dans cette étude [7] et rien n'est donné sur la conversion de H<sub>2</sub>.



**Figure V.9** Conversions des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en l'absence de H<sub>2</sub> (noir) et en présence de 2000 ppm (ligne continue bleue) et 10000 ppm de H<sub>2</sub> (tirets bleus) sur 6 μmol du catalyseur Au(1,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température. Composition du flux réactionnel : 0, 0,21 ou 1 % H<sub>2</sub>, 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He avec un débit total de 230 mL/min.

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la conversion des NO<sub>x</sub> observée sur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>, à nouveau par le rapprochement des courbes d'oxydation de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (**Figure V.10**). En effet, l'augmentation de la

concentration de  $H_2$  permet de diminuer l'écart de températures entre ces deux courbes ( $\Delta T_2 < \Delta T_1$ ), soit de 60 °C au lieu de 100 °C à 50 % de conversion.



**Figure V.10** Conversions de  $C_3H_6$  (rouge et noir) et de  $H_2$  (vert) dans la réduction sélective des  $NO_x$  par le propène en présence de 0 ppm (courbes noirs), 2000 ppm (a) et 10000 ppm de  $H_2$  (b) sur 6  $\mu\text{mol}$  du catalyseur  $Au(1,6\%pds)/Al_2O_3$  en fonction de la température. Composition du flux réactionnel : 0, 0,21 ou 1 %  $H_2$ , 385 ppm  $NO_x$ , 400 ppm  $C_3H_6$ , 8%  $O_2$  et He avec un débit total de 230 mL/min.



## Conclusion

Les performances catalytiques du système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène ont été étudiées dans ce chapitre, en l'absence et en présence de H<sub>2</sub>. Une série de catalyseurs de teneurs en Au allant de 0,1 à 11,9 %pds a tout d'abord été synthétisée par dépôt-précipitation à l'urée, calcinée puis caractérisée. D'après les analyses par microscopie électronique en transmission effectuées sur cette série de catalyseurs après calcination à 550 °C, le diamètre moyen pondéré des particules d'or augmente avec la teneur en Au de 3,0 nm pour Au(0,9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 4,0 nm pour Au(11,9%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'or est donc présent sous forme de nanoparticules, contrairement à la dispersion quasi-atomique obtenue pour les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lorsque la teneur en Ag est inférieure à 2 %pds. La technique d'adsorption-désorption des NO<sub>x</sub> a montré que quelle que soit la teneur en Au, les quantités de NO<sub>x</sub> désorbés restent inchangées par rapport à celles obtenues sur le support seul. L'or n'occupait ainsi qu'un nombre très faible de sites accessibles à l'adsorption des NO<sub>x</sub> sur le support ou alors des sites différents de ceux de l'adsorption des NO<sub>x</sub>.

Pour la première fois, un effet promoteur dû à l'ajout de H<sub>2</sub> dans le flux réactionnel a été observé pour des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène. Cet effet promoteur n'a pu être observé que lorsque le nombre de sites actifs du catalyseur introduit dans le réacteur est suffisamment réduit par dilution dans l'alumine, de 30 à 6 μmol d'or. La dilution du catalyseur a pour effet de limiter l'oxydation de H<sub>2</sub> et donc de rapprocher les courbes d'oxydation de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> permettant ainsi de conserver de l'hydrogène dans le flux réactionnel lorsque le propène commence à réagir. Sans cette dilution, l'hydrogène est déjà complètement oxydé quand C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> commence à réagir et aucun effet promoteur n'est donc observé. Il a également été observé que l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub> dans le flux réactionnel permettait d'augmenter la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> et cette augmentation paraît aussi être liée au rapprochement des courbes d'oxydation du propène et de H<sub>2</sub>, ce qui semble être le paramètre crucial pour obtenir un effet promoteur notable de H<sub>2</sub>. À notre connaissance, ce paramètre n'avait pas mis en évidence dans la littérature à ce jour, nous l'avons démontré pour la première fois dans notre étude sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre IV) et avons montré à nouveau son importance dans ce chapitre pour les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Finalement, il a été montré que, à quantités d'or égales dans le réacteur, l'activité catalytique des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuait avec l'augmentation de la teneur en Au et

donc de la taille des particules d'or. La vitesse de rotation de formation de  $N_2$  dans la réaction en présence de  $H_2$  a également été estimée à 250 °C pour la première fois pour un catalyseur à base d'or. Elle est du même ordre de grandeur que celle estimée sur Ag dans les mêmes conditions.

Dans la suite de ce travail, dans le Chapitre VI, une optimisation des catalyseurs Au/ $Al_2O_3$  sera effectuée par l'ajout d'un promoteur afin d'élargir leur activité vers les plus basses températures.

## Références

- [1] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93.
- [2] A. Ueda, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 115-121.
- [3] E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 203-217.
- [4] M.C. Kung, K.A. Bethke, J. Yan, J.H. Lee, H.H. Kung, *Applied Surface Science* 121–122 (1997) 261-266.
- [5] P. Miquel, P. Granger, N. Jagtap, S. Umbarkar, M. Dongare, C. Dujardin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 322 (2010) 90-97.
- [6] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Cider, K. Eränen, F. Klingstedt, L.E. Lindfors, *Topics in Catalysis* 30-31 (2004) 19-25.
- [7] S. Satokawa, J. Shibata, K.-I. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 179-186.
- [8] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7634-7642.
- [9] X. Carrier, E. Marceau, J.-F. Lambert, M. Che, *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007) 429-437.
- [10] W. Shan, H. Song, *Catalysis Science & Technology* (2015).
- [11] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 9731-9738.
- [12] C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 2253-2256.
- [13] J. Blanchard, R. Doherty, H.-Y. Law, C. Méthivier, C. Thomas, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 134-139.
- [14] N.E. Kolli, L. Delannoy, C. Louis, *Journal of Catalysis* 297 (2013) 79-92.

**Chapitre VI. Optimisation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
par addition de CeO<sub>2</sub> pour la réduction catalytique  
sélective des NO<sub>x</sub> par le propène**

CHAPITRE VI. OPTIMISATION DES CATALYSEURS Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PAR ADDITION DE CeO<sub>2</sub> POUR LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES NO<sub>x</sub> PAR LE PROPENE ..... 117

**Introduction** ..... 119

**VI.1. Préparation des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ..... 119

**VI.2. Caractérisation**..... 120

VI.2.1. Propriétés physico-chimiques ..... 120

VI.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)..... 121

VI.2.3. Microscopie électronique ..... 122

VI.2.4. Test d'hydrogénation de butadiène ..... 125

**VI.3. Influence de l'ajout de CeO<sub>2</sub> sur l'activité catalytique dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**..... 128

VI.3.1. Activité des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 129

VI.3.2. Influence de la teneur en CeO<sub>2</sub> sur les catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 131

VI.3.3. Influence de la teneur en Au sur l'activité du catalyseur Au/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 133

**Conclusion** ..... 135

**Références**..... 137

## **Introduction**

Ce chapitre a pour but de compléter le Chapitre V traitant des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et dans lequel nous avons mis en évidence pour la première fois un effet promoteur de H<sub>2</sub> dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> pour des catalyseurs à l'or. Nous avons également étudié l'influence de la teneur en Au et avons montré que le catalyseur à 0.5 %pds en Au présente l'activité catalytique maximale parmi les teneurs étudiées (0,1-12 %pds). Nous étudierons dans ce chapitre la promotion de l'activité catalytique à basse température par ajout de cérine. Comme indiqué dans le Chapitre I, la cérine (CeO<sub>2</sub>) est un promoteur des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'activité en réduction des NO<sub>x</sub> par le propène [1]. En effet, Wang *et al.* ont montré que le système Au(1%pds)/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettait d'obtenir une conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> similaire à celle obtenue pour un catalyseur Au(0,6%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais à plus basse température (un maximum de conversion à 250 °C pour Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au lieu de 450 °C pour Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1]. Les teneurs en cérine étudiées étaient de 5 et 16 %pds, la promotion de l'activité catalytique la plus élevée étant observée pour le catalyseur Au(1%pds)/CeO<sub>2</sub>(16%pds)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord confirmer l'effet promoteur de l'ajout de la cérine au système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis améliorer cet effet en jouant sur la teneur en CeO<sub>2</sub> et en Au.

La première partie de ce chapitre concerne la préparation des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/CeO<sub>2</sub>. La deuxième partie présente la caractérisation de ces catalyseurs. Nous examinerons dans la troisième partie, l'activité catalytique des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **VI.1. Préparation des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Les supports CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été synthétisés par imprégnation de l'alumine en excès de solution par du nitrate de cérium (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) [2]. La masse adéquate de nitrate de cérium a été dissoute dans 50 ml d'eau distillée dans un ballon. 10 g d'alumine ont été ajoutés lentement pour éviter la formation d'une pâte. Nous avons laissé la solution sous agitation magnétique pendant 2 heures à température ambiante. L'excès d'eau a été ensuite évaporé sous vide à 60 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif. La poudre résiduelle a été séchée à l'étuve

à 120 °C pendant une nuit, puis calcinée 5 heures à 550 °C dans un four à moufle (1 °C/min). Les teneurs en CeO<sub>2</sub> sont de 0,2 - 0,6 - 1,0 - 8,0 et 20,0 %pds.

Des catalyseurs Au(2,0 et 0,5 %pds)/CeO<sub>2</sub>(x%pds)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été préparés par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) de l'or sur les supports oxydes mixtes CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon le même protocole que celui décrit pour la préparation des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre II, Partie II.2.2).

Le catalyseur Au(2%pds)/CeO<sub>2</sub> a été préparé à partir d'une cérine obtenue par précipitation homogène d'une solution de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> [3]. Dans un ballon, 15,9 g de nitrate de cérium ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée en présence de 1,74 g d'urée. Cette solution a été portée à reflux à 100 °C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Le solide obtenu a été filtré, séché à 100 °C à l'étuve puis calciné dans un four à moufle pendant 6 heures à 500 °C (1 °C/min). L'or a été déposé par la suite sur la cérine par dépôt-précipitation à l'urée selon la méthode décrite dans le Chapitre II (Partie II.2.2).

Après préparation, les catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/CeO<sub>2</sub> ont été calcinés 2 heures à 550 °C sous O<sub>2</sub>(18,4%-He). L'état d'oxydation de l'or dans ces catalyseurs suite à ce traitement thermique sera discuté ultérieurement.

Pour simplifier la présentation des résultats, les noms des échantillons seront privées de la notation « %pds » qui signifie que les pourcentages donnés sont des pourcentages massiques. Par exemple, l'échantillon Au(2%pds)/CeO<sub>2</sub>(22%pds)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera dénoté Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **VI.2. Caractérisation**

### **VI.2.1. Propriétés physico-chimiques**

Les surfaces spécifiques de quelques échantillons de la série CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été mesurées par la technique BET (Chapitre II, Partie II.3.3) (**Tableau VI.1**). La surface spécifique de la cérine est plus faible que celle de l'alumine (72 contre 180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). En conséquence, les surfaces spécifiques des échantillons CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuent avec l'augmentation de la teneur en cérine. L'ajout d'or aux supports CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoque une légère augmentation de la surface par rapport à celle des supports CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> certainement due au traitement hydrothermal que subit l'échantillon durant la DPU (Chapitre V, Partie V.1.1).

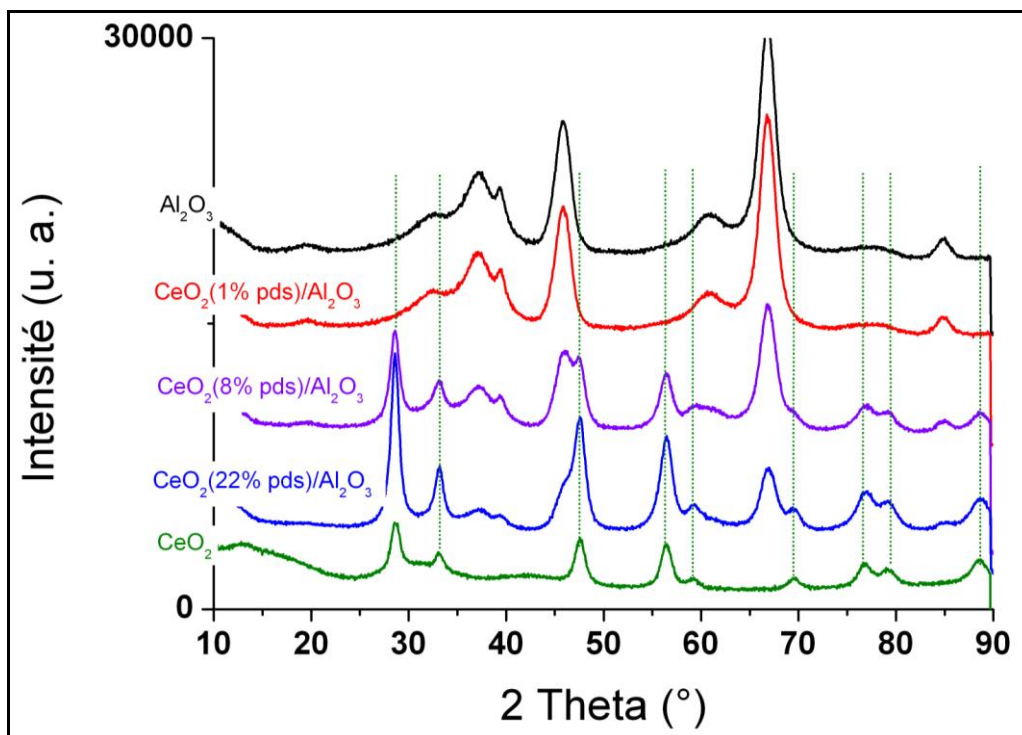
**Tableau VI.1 Surfaces spécifiques des échantillons CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180
CeO <sub>2</sub>	72
CeO <sub>2</sub> (1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178
CeO <sub>2</sub> (8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172
CeO <sub>2</sub> (22)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152
Au(2,3)/CeO <sub>2</sub> (8)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178
Au(2,0)/CeO <sub>2</sub> (22)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160

### **VI.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les diagrammes de diffraction de rayons X des supports CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que des supports CeO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentés sur la **Figure VI.1**. Les pics de diffraction relatifs à la cérine (trace verte) apparaissent sur les diagrammes de diffraction de CeO<sub>2</sub>(8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub>(22)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (traces violette et bleue) mais ne sont pas visibles pour le support le moins chargé en cérine CeO<sub>2</sub>(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (trace rouge). La taille des cristallites de cérine à la surface de l'alumine est déduite de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic à  $2\theta = 28,9^\circ$  et l'utilisation de l'équation de Scherrer. La taille des particules de cérine est de l'ordre de 8 nm pour les deux supports CeO<sub>2</sub> (8 et 22)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





**Figure VI.1** Diagrammes de diffraction des rayons X d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (noir),  $\text{CeO}_2$  (vert),  $\text{CeO}_2(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (rouge),  $\text{CeO}_2(8)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (violet) et  $\text{CeO}_2(22)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (bleu).

### **VI.2.3. Microscopie électronique**

La microscopie électronique en transmission (MET) a été effectuée en premier lieu sur les supports  $\text{CeO}_2(8 \text{ et } 22)/\text{Al}_2\text{O}_3$  puis sur les catalyseurs  $\text{Au}(\sim 2)/\text{CeO}_2(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### **VI.2.3.1. Supports $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**

Les images MET à faible grossissement des supports  $\text{CeO}_2(8 \text{ et } 22)/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont présentées dans la **Figure VI.2**. Le nombre et la taille des domaines de cériine (apparaissant en foncé sur les images) augmentent sur la surface de l'alumine avec l'augmentation de la teneur en cériine. Toutefois, d'après les analyses DRX, la taille des cristallites de cériine reste inchangée de l'ordre de 8 nm (Partie VI.2.2). Les domaines de cériine observés par MET sont donc des amas de nanoparticules de cériine de 8 nm.

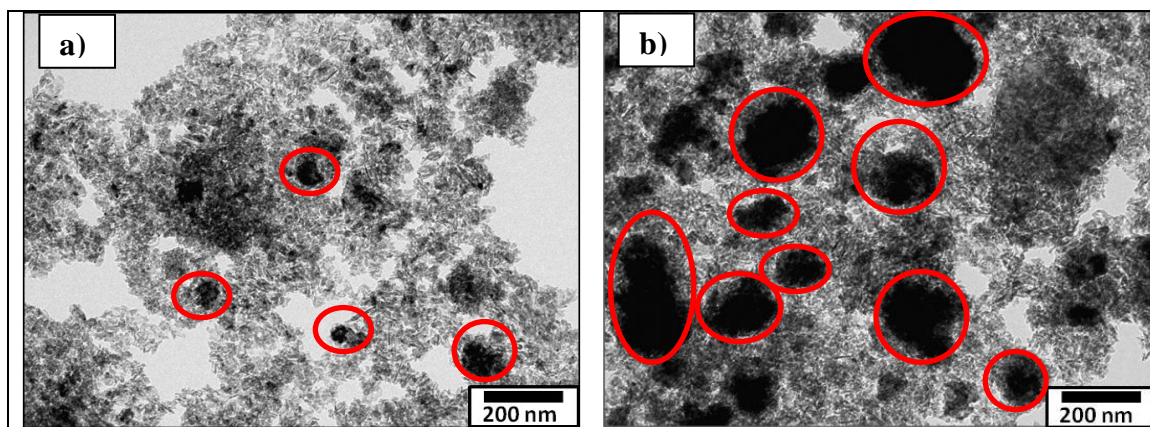
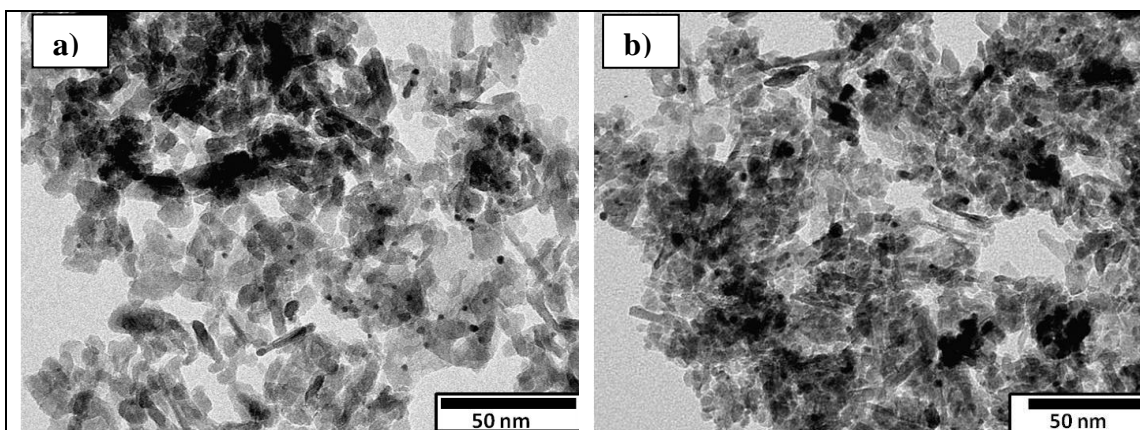


Figure VI.2 Images MET de (a)  $\text{CeO}_2(8)/\text{Al}_2\text{O}_3$  et (b)  $\text{CeO}_2(22)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , domaines de cériine en rouge.

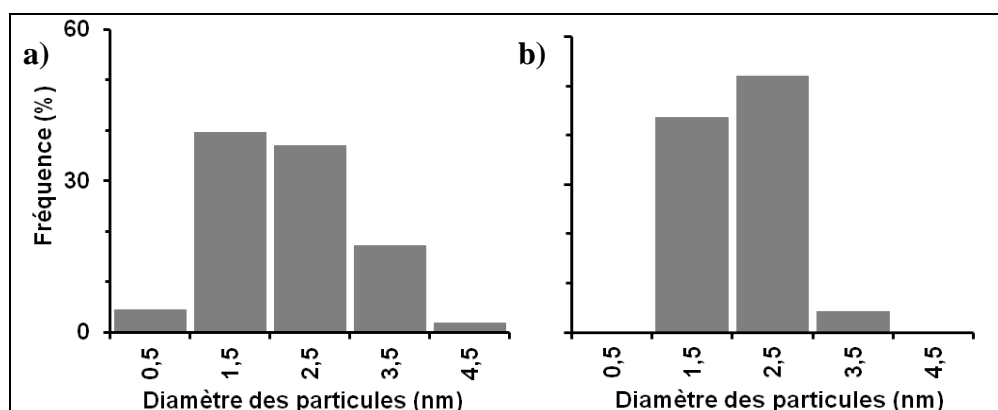
### VI.2.3.2. Catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les catalyseurs Au(2,3)/CeO<sub>2</sub>(8)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(2,0)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été observés par MET (**Figure VI.3**). Étant donnée la taille moyenne des cristallites de cériine d'environ 8 nm (Partie VI.2.2), nous n'avons mesuré que les particules de tailles inférieure à 8 nm, celles-ci étant considérées comme étant des particules d'or. Il est important de signaler qu'une partie de l'or est en interaction avec la cériine supportée sur l'alumine [2]. En revanche, vue l'absence de contraste entre l'or et la cériine, nous ne pouvons voir que les particules présentes sur l'alumine. De plus, dans des études antérieures réalisées dans le laboratoire [2, 4-7], Lakshmanan *et al.* ont montré que pour le système Au(1%)/CeO<sub>2</sub>(1,5-10%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) calciné à haute température (500 °C), l'or sur l'alumine est sous forme des particules métalliques (Au<sup>0</sup>) alors que celui sur la cériine reste sous forme oxydée (Au<sup>3+</sup>). Dans notre étude sur Au(2%)/CeO<sub>2</sub>(8 et 20%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), nous suggérons que l'état d'oxydation est similaire à celui observé dans l'étude de Lakshmanan *et al.*, c'est-à-dire, que la majorité de l'or sur la cériine est cationique et que l'or sur l'alumine est sous forme des nanoparticules métalliques sur lesquelles nous avons effectué les mesures MET.



**Figure VI.3** Images TEM des catalyseurs Au(2,3)/CeO<sub>2</sub>(8)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et Au(2,0)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) après calcination 2 heures sous O<sub>2</sub>(18,4%-He) à 550 °C.

Les histogrammes de distribution de tailles des particules montrent que la majorité des particules d'or restent centrées sur 1-3 nm (**Figure VI.4**). Les diamètres moyens pondérés, mesurés sur environ 170 nanoparticules d'or, sont respectivement de 2,8 et 2,4 nm pour les catalyseurs Au(2,3)/CeO<sub>2</sub>(8)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Tableau V.3**). Ces tailles sont comparables à celles obtenue pour le catalyseur Au(1,6%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,3 nm, Chapitre V, Tableau V.3).



**Figure VI.4** Distributions de taille de particules d'or des catalyseurs Au(2,3)/CeO<sub>2</sub>(8)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) après calcination 2 heures sous O<sub>2</sub>(18,4%-He) à 550 °C.

**Tableau VI.2** Influence de la teneur en cérium sur la taille des particules pour les catalyseurs Au(~2)/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après calcination 2 heures sous O<sub>2</sub>(18,4%-He) à 550 °C.

Echantillon	Nombre de nanoparticules mesurées*	Diamètre moyen pondéré (nm)
Au(2,3)/CeO <sub>2</sub> (8)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	171	2,8
Au(2)/CeO <sub>2</sub> (22)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	2,4

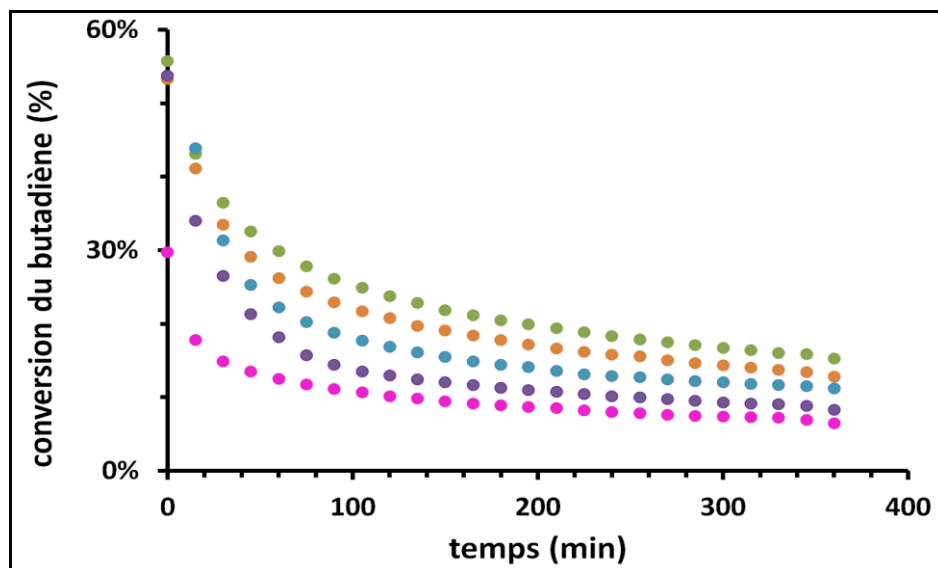
\* mesurées sur 7 clichés

#### **VI.2.4. Test d'hydrogénation de butadiène**

Comme indiqué précédemment (Partie VI.2.3.2), Lakshmanan *et al.* ont montré que dans le système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'or est déposé à la fois sur l'alumine et la cérine et que l'or en interaction avec la cérine reste sous forme cationique après calcination à haute température alors qu'il est métallique lorsqu'il est supporté sur alumine [2]. Ils ont également montré qualitativement par XPS et MET que lorsque la teneur en CeO<sub>2</sub> augmente, la proportion d'or sur l'alumine diminue et celle sur la cérine augmente.

Dans le but d'estimer la fraction d'or déposée sur la cérine, nous avons utilisé la réaction d'hydrogénation du butadiène. En effet, Hugon *et al.* ont montré que dans cette réaction sur les catalyseurs à base d'or, quel que soit le support, seul l'or métallique, et non l'or cationique, est actif [8]. Ils ont également montré que cette réaction est insensible à la structure du métal et que le TOF (nombre de moles de réactif qu'une mole de site de catalyseur peut convertir par unité de temps) est constant quelle que soit la taille des nanoparticules d'or [8]. Dans notre étude, notre hypothèse est que la totalité de l'or sous forme métallique présent dans les échantillons Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/CeO<sub>2</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est active dans la réaction d'hydrogénation du butadiène. Nous allons comparer, à quantité d'or dans le réacteur égale, le TOF d'un catalyseur Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pour lequel l'intégralité de l'or est sous forme métallique et donc actif en hydrogénation du butadiène, aux TOF déterminés pour les échantillons Au/CeO<sub>2</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si le TOF déterminé pour le catalyseur Au/CeO<sub>2</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le même que celui déterminé pour Au(1,6%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cela signifiera que la totalité de l'or à la surface de ce catalyseur est métallique. Si le TOF est inférieur, ceci nous permettra de dire qu'une partie de l'or n'est pas active, donc est cationique et en interaction avec la cérine. Dans ce cas, le rapport des TOF déterminés pour Au/CeO<sub>2</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous permettra d'estimer la fraction d'or inactive en interaction avec la cérine.

Le mode opératoire des expériences a été détaillé dans le Chapitre II (Partie II.6). La **Figure VI.5** présente l'évolution de la conversion du butadiène à 150 °C en fonction du temps de réaction des échantillons Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(2)/CeO<sub>2</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un lit catalytique contenant 6,53 μmol d'or. Les catalyseurs se désactivent en fonction du temps de réaction jusqu'à une pseudo-stabilisation à partir de 250 min. La comparaison des activités a donc été effectuée à leur état quasi-stationnaire en extrapolant à t = 0 (min) la droite constituée des 6 dernières valeurs de conversion.



**Figure VI.5 Conversion du butadiène à 150 °C en fonction du temps de travail pour 6,53  $\mu\text{mol}$  d'or des catalyseurs Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vert), Au(2)/CeO<sub>2</sub>(0,6)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (orange), Au(2,0)/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bleu), Au(2,3)/CeO<sub>2</sub>(8)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (violet) et Au(2,0)/CeO<sub>2</sub>(20)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rose). Conditions du test : 5000 ppm de butadiène, 14,5 % de H<sub>2</sub> et He avec un débit total de 50 mL/min.**

Nous avons calculé l'activité catalytique, la dispersion et le TOF de chaque catalyseur suivant les relations suivantes :

$$\text{Activité}(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Au}}^{-1}) = \frac{\% \text{ butadiène} \times Q}{n_{\text{Au}}} \quad (\text{Equation VI.1})$$

$$\text{Dispersion} (\%) = 0,6606 \times D_v^{-0,9297} \quad (\text{Equation VI.2}) [9]$$

$$\text{TOF} (\text{s}^{-1}) = \frac{\text{Activité}}{\text{dispersion}} \quad (\text{Equation VI.3})$$

Avec :

%butadiène : conversion en butadiène extrapolée à l'ordonnée à l'origine à partir de l'état quasi-stationnaire (six dernières valeurs de la courbe de conversions de butadiène en fonction du temps de travail (**Figure VI.5**)),

Q : débit réactionnel de butadiène en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $1,74 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$n_{\text{Au}}$  : nombre de moles d'or introduit dans le réacteur (6,53  $\mu\text{mol}$ ),

$D_v$  : diamètre volumique moyen des particules déduit de la microscopie électronique et calculé suivant la formule présentée dans le Chapitre I, Partie II.3.2. Pour les catalyseurs Au(2)/CeO<sub>2</sub>(0,6 et 1% pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non étudiés par MET, nous avons fixé un diamètre moyen des particules d'or de 3 nm. En effet, nous avons fixé une valeur intermédiaire entre 2,8 et 3,3 nm puisque les particules d'or font 2,8 et 2,4 nm dans les catalyseurs à 8 et 22 %pds en cérine respectivement et 3,3 nm dans le catalyseur Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les TOFs obtenus pour les catalyseurs supportés sur CeO<sub>2</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont tous inférieurs à celui du catalyseur sans cérine (Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (**Tableau VI.3**). Le TOF diminue lorsque la teneur en cérine augmente. Ceci indique qu'une partie de l'or est sous forme cationique et en interaction avec la cérine comme déjà montré précédemment [2]. Le rapport entre le TOF de Au(2)/CeO<sub>2</sub>(x)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et celui de Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous permet d'estimer les pourcentages d'or respectifs sur l'alumine et sur la cérine (**Tableau VI.3**).

**Tableau VI.3 TOF calculés pour les catalyseurs Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(~2,0)/CeO<sub>2</sub> (0,2 - 22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Échantillon	TOF (10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	%Au sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Au sur CeO <sub>2</sub>
Au(1,6)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	100	0
Au(2,0)/CeO <sub>2</sub> (0,6)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,1	80	20
Au(2,0)/CeO <sub>2</sub> (1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	59	41
Au(2,3)/CeO <sub>2</sub> (8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	38	62
Au(2,0)/CeO <sub>2</sub> (22)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	41	59

A partir des résultats obtenus, une courbe de variation de la fraction d'or en interaction avec la cérine en fonction de la teneur en CeO<sub>2</sub> a été tracée (**Figure VI.6**). Nous pouvons remarquer que le pourcentage d'or en interaction avec la cérine augmente avec la teneur en cérine. Ceci est en accord avec l'étude de Lakshmanan et al. dans laquelle ils ont montré qualitativement par XPS et MET que lorsque la teneur en CeO<sub>2</sub> augmente, la proportion d'or sur l'alumine diminue et celle sur la cérine augmente. Dans notre étude, nous avons réussi à

quantifier cette répartition d'or et avons trouvé que le pourcentage d'or en interaction avec la cérine augmente jusqu'à un plateau autour de 60% obtenu pour 8 et 22 %pds de cérine

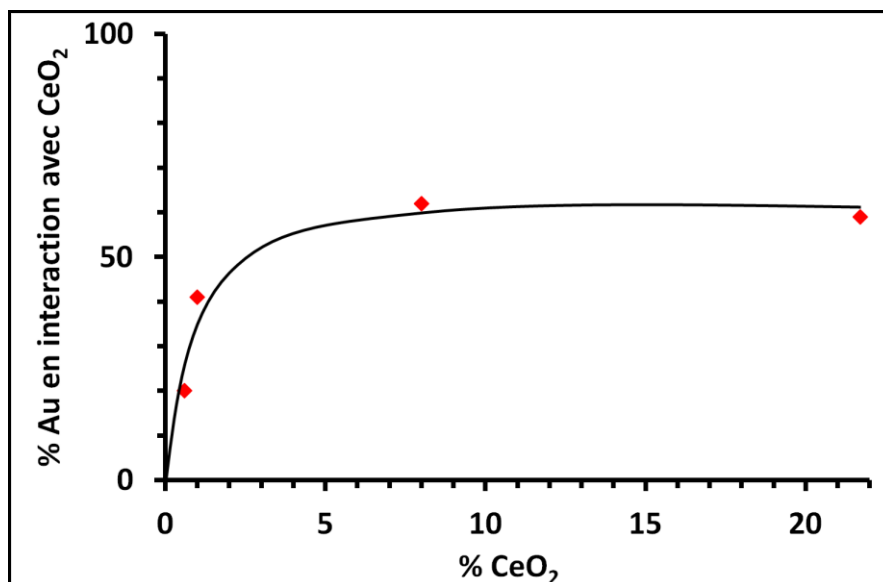


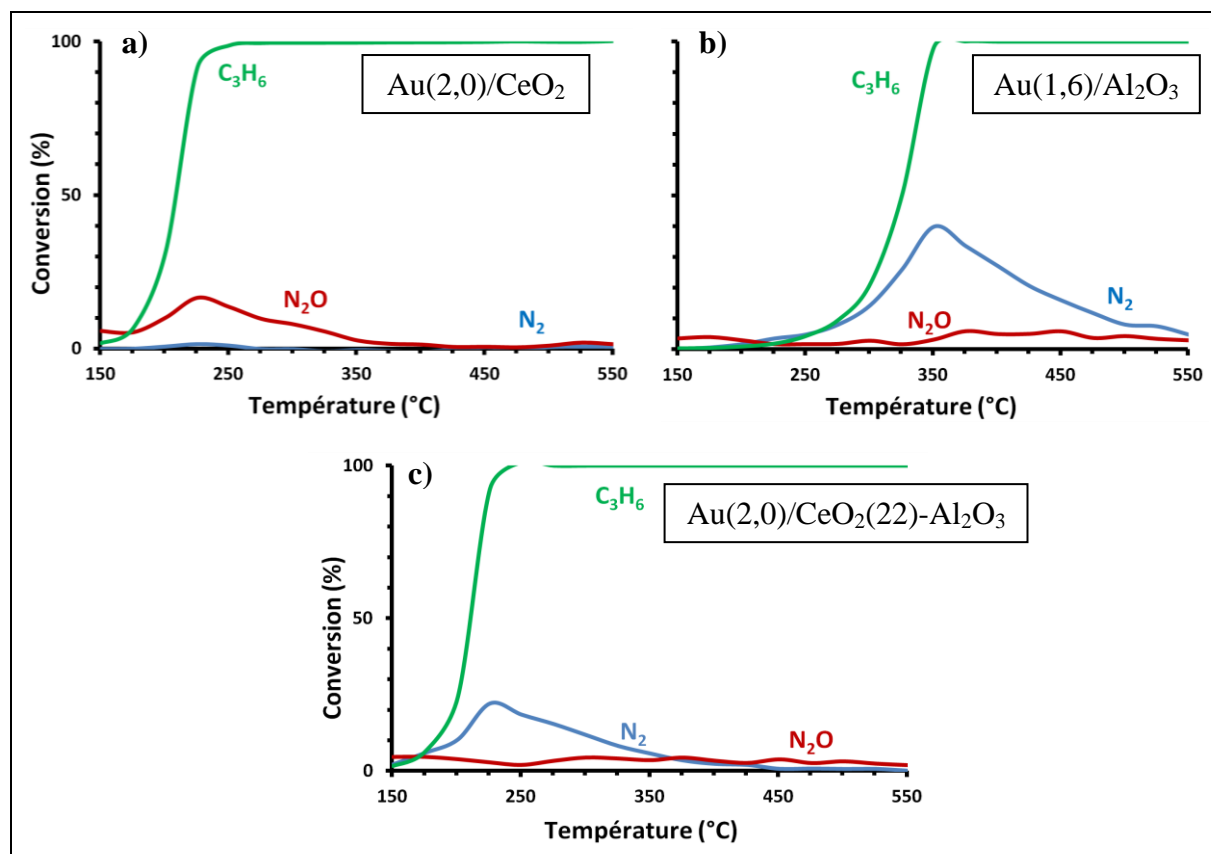
Figure VI.6 Evolution du pourcentage d'or en interaction avec la cérine dans les catalyseurs Au(2)/CeO<sub>2</sub> (0,6 - 22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de leur teneur en cérine.

### **VI.3. Influence de l'ajout de CeO<sub>2</sub> sur l'activité catalytique dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

Comme indiqué en début de chapitre, Wang *et al.* ont montré que le catalyseur Au(1)/CeO<sub>2</sub>(16)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> était actif à plus basse température qu'un catalyseur à base d'or supporté sur alumine [1]. Nous allons tout d'abord confirmer cet effet promoteur de l'ajout de la cérine au système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis améliorer l'activité catalytique des catalyseurs Au(1)/CeO<sub>2</sub>(16)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en jouant sur la teneur en CeO<sub>2</sub> et en Au.

### VI.3.1. Activité des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous avons d'abord vérifié l'effet de l'ajout de la cérine sur les performances des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et discuté les sélectivités. Nous avons comparé les activités des catalyseurs Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au(2%)/CeO<sub>2</sub> et Au(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VI.7**). Tout d'abord, il est important de signaler que la couleur des trois catalyseurs après calcination est violette indiquant la présence de Au<sup>0</sup> [2]. Ceci confirme qu'après calcination, l'or métallique est présent à la surface des catalyseurs Au(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Chapitre V**), à la surface des catalyseurs Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en plus de l'or cationique sur la cérine (Partie VI.3.2), et aussi dans le catalyseur Au/CeO<sub>2</sub>. La présence de Au<sup>0</sup> dans Au(2%)/CeO<sub>2</sub>(72 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est cohérente avec l'étude de L. Delannoy *et al.* qui ont montré qu'après calcination à haute température (500 °C) d'un catalyseur très chargé en or (Au(4%pds)/CeO<sub>2</sub>(200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)), une partie de l'or (40 %) est métallique [5].



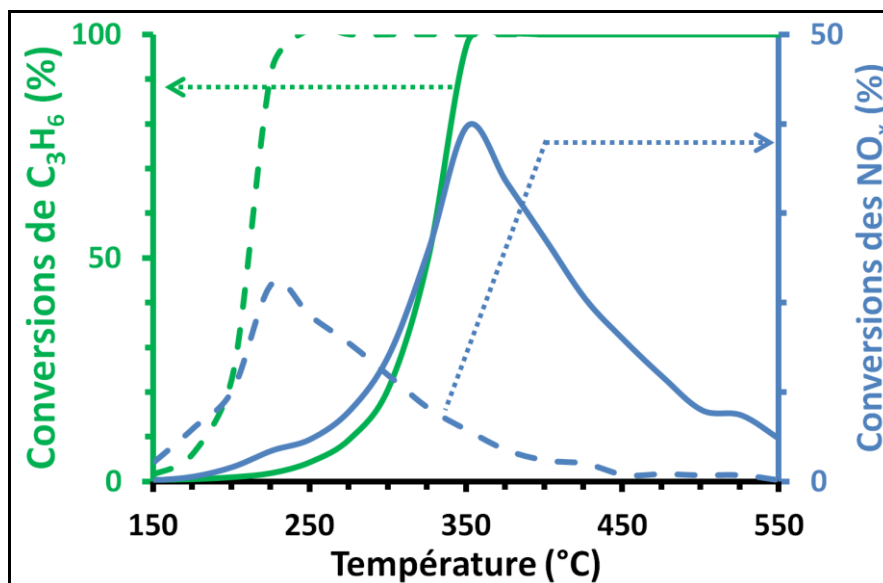
**Figure VI.7** Conversions de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (vert) et des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> (bleu) et en N<sub>2</sub>O (rouge) en réduction sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sur 30 μmol d'or. Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He, débit total de 230 mL/min.



Le catalyseur Au(2%)/CeO<sub>2</sub> présente une conversion en NO<sub>x</sub> de 17 % à 225 °C avec 100 % de sélectivité en N<sub>2</sub>O (**Figure VI.7a**). Cette sélectivité élevée en N<sub>2</sub>O est en accord avec la littérature [1, 10]. Selon Wang *et al.* [1], la réduction de NO en N<sub>2</sub>O sur les catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub> est liée à la présence de cations Ce<sup>3+</sup> et de lacunes d'oxygène à la surface de la cérine et résulte d'une réaction d'oxydo-réduction conduisant à l'oxydation de Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup> [1, 11]. Dans les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O est produit en faible quantité (**Figure VI.7b**). Il se forme suite à l'adsorption dissociative de NO sur les particules de l'or [1] comme dans le cas des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12] ou aussi Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13] (Chapitre I, Partie I.3.3).

On remarque qu'à teneur égale en or, le catalyseur Au(2)/CeO<sub>2</sub>(20)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VI.7c**) présente une conversion similaire à celle de Au(2%)/CeO<sub>2</sub> (**Figure VI.7a**) avec un maximum de conversion également situé à 225°C mais avec une inversion de sélectivité en N<sub>2</sub> (~ 90 % de sélectivité en N<sub>2</sub>). Cette inversion de sélectivité en N<sub>2</sub>, peut être expliquée par le fait que dans la réduction des NO<sub>x</sub> par des hydrocarbures, les particules d'or sont considérées comme étant les espèces actives et sélectives en N<sub>2</sub> (Chapitre I, Partie I.4.3). Étant donné que dans le système Au(2)/CeO<sub>2</sub>(20)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'or métallique est en interaction avec l'alumine (Partie VI.3.2), la sélectivité en N<sub>2</sub> sur le catalyseur Au(2)/CeO<sub>2</sub>(20)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VI.7c**) est ainsi similaire à celle obtenu pour le catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VI.7b**).

Si on compare maintenant les activités catalytiques des catalyseurs Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(2)/CeO<sub>2</sub>(20)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VI.8**), on remarque qu'à quantité d'or égale, l'ajout de cérine permet de convertir les NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> à plus basse température (225 au lieu de 350 °C) avec des sélectivités comparables. Ceci confirme le fait que la cérine est un promoteur pour le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Ce décalage de température pourrait être dû à une activation du propène à plus basse température pour le catalyseur supporté sur CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VI.8 courbes vertes**). En effet, les espèces oxydées du propène réagiraient ainsi avec NO [14] ou NO<sub>2</sub> [15] pour former N<sub>2</sub> (Chapitre I, Partie I.4.3).



**Figure VI.8** Conversions de  $C_3H_6$  (vert) et des  $NO_x$  en  $N_2$  (bleu) en réduction catalytique sélective des  $NO_x$  par  $C_3H_6$  sur 30  $\mu\text{mol}$  d'or de  $Au(1.6)/Al_2O_3$  (lignes continues) et  $Au(2,0)/CeO_2(22)-Al_2O_3$  (tirets). Composition du flux réactionnel : 385 ppm  $NO_x$ , 400 ppm  $C_3H_6$ , 8%  $O_2$  et He. Débit total de 230 mL/min.

Comme on peut le remarquer sur la **Figure VI.8**, l'addition de cérine au système  $Au/Al_2O_3$  diminue la conversion des  $NO_x$  de 40 à 20 %. Une telle diminution n'a pas été rapportée par Wang *et al.* [1] probablement par ce que ces auteurs ont comparé une même masse des catalyseurs  $Au(1)/CeO_2(16)-Al_2O_3$  et  $Au(0,6)/Al_2O_3$  et donc des quantités d'or différentes. La diminution d'environ 50 % de la conversion des  $NO_x$  peut être expliquée par la fraction limitée d'or métallique (l'espèce active en réduction des  $NO_x$ ) présente dans le catalyseur  $Au(2)/CeO_2(20)-Al_2O_3$ . En effet dans ce catalyseur, seulement 40 % de l'or se trouve sous forme métallique (déposé sur l'alumine) contre 100 % dans le catalyseur  $Au/Al_2O_3$  d'après les résultats du test d'hydrogénation du butadiène (**Tableau VI.3**).

### **VI.3.2. Influence de la teneur en $CeO_2$ sur les catalyseurs $Au/CeO_2-Al_2O_3$**

Pour améliorer l'activité catalytique du catalyseur promu par  $CeO_2$  à basse température en termes de conversion des  $NO_x$ , nous avons conservé la teneur en Au constante (~2 %pds) mais réduit la teneur en  $CeO_2$ . Les tests catalytiques en réduction catalytique sélective des  $NO_x$  en présence et en l'absence de  $H_2$  ont été réalisés avec une quantité d'or

constante dans le réacteur (30  $\mu\text{mol}$ ). Les teneurs en  $\text{CeO}_2$  étudiées sont de 0,2 - 0,6 - 1 - 1,6 - 8 et 22 %pds.

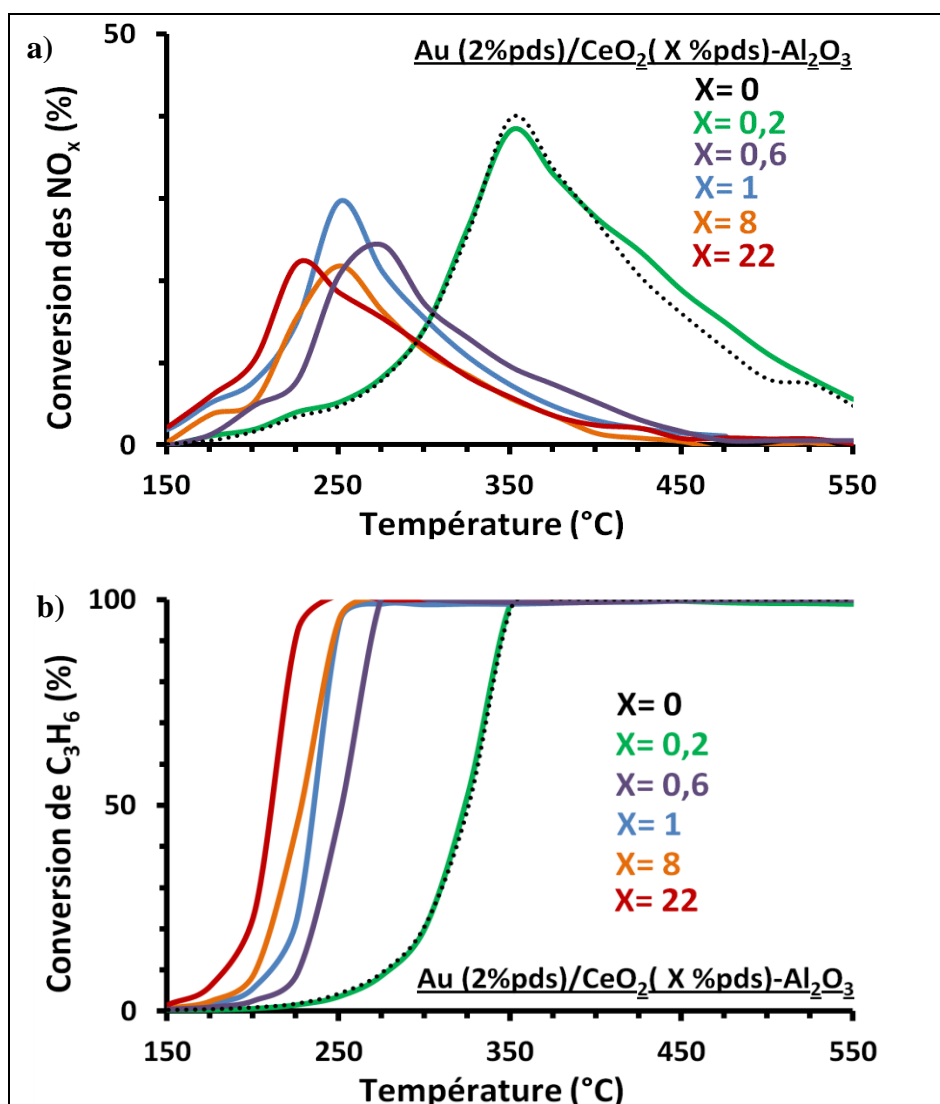


Figure VI.9 Conversions des  $\text{NO}_x$  (a) et  $\text{C}_3\text{H}_6$  (b) sur 30  $\mu\text{mol}$  d'or des catalyseurs  $\text{Au}(1,6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (lignes en pointillés noir) et  $\text{Au}(2,0)/\text{CeO}_2(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$  à différentes teneurs en  $\text{CeO}_2$  en réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par le propène. Composition du flux réactionnel : 385 ppm  $\text{NO}_x$ , 400 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 8%  $\text{O}_2$  et He. Débit total de 230 mL/min.

La Figure VI.9 montre que le catalyseur  $\text{Au}(2)/\text{CeO}_2(22)\text{-Al}_2\text{O}_3$  est légèrement plus actif que  $\text{Au}(2,3)/\text{CeO}_2(8)\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et ceci est en accord avec le résultat de Wang *et al.* qui n'ont étudié que des teneurs en  $\text{CeO}_2$  de 5 et 16 % pds et montré que le catalyseur à 16 % en  $\text{CeO}_2$  était le plus actif. En revanche, diminuer la teneur en cériine jusqu'à 1 %pds (et donc la fraction de l'or en interaction avec la cériine à 40 % (Tableau VI.3)), permet d'augmenter la conversion des  $\text{NO}_x$ . Une diminution plus prononcée de la teneur en  $\text{CeO}_2$  ne conduit pas à

une amélioration substantielle des performances catalytiques. En effet, un catalyseur à très faible teneur en  $\text{CeO}_2$  (0,2 %pds), présente une activité similaire à celle d'un catalyseur  $\text{Au}(1.6)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (**Figure VI.9, pointillés noirs**). Ceci est compréhensible étant donné que pour ce catalyseur  $\text{Au}(2)/\text{CeO}_2(0,2)-\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'or est majoritairement déposé sur l'alumine (plus de 90 %) (**Tableau VI.3**). Les résultats obtenus suggèrent donc que les meilleures performances catalytiques sont obtenues pour le catalyseur contenant 1 %pds de  $\text{CeO}_2$ .

### **VI.3.3. Influence de la teneur en Au sur l'activité du catalyseur Au/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Pour la teneur optimale en cérium de 1 %pds, nous avons étudié l'influence de la teneur en Au sur l'activité catalytique du catalyseur  $\text{Au}/\text{CeO}_2(1)-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme nous avons montré dans le Chapitre V que la teneur de 0,5 %pds en Au sur alumine est la teneur en or optimale dans la réduction sélective des  $\text{NO}_x$  par le  $\text{C}_3\text{H}_6$  (Chapitre V, **Figure V.6**), nous avons donc synthétisé un catalyseur  $\text{Au}(0.5)/\text{CeO}_2(1)-\text{Al}_2\text{O}_3$  et comparé son activité catalytique à celle du catalyseur  $\text{Au}(2)/\text{CeO}_2(1)-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les résultats sont présentés dans la **Figure VI.10**. Pour 6  $\mu\text{mol}$  d'or dans le réacteur, le catalyseur  $\text{Au}(0.5)/\text{CeO}_2(1)-\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus actif que  $\text{Au}(2)/\text{CeO}_2(1)-\text{Al}_2\text{O}_3$  et cela, dans un large domaine de température. Ceci peut être dû au fait que la plus faible teneur en Au permet de diminuer la taille des particules d'or (Chapitre V, **Tableau V.3**), et donc d'augmenter la proportion de sites d'or de surface. Si on compare l'activité catalytique du catalyseur  $\text{Au}(0.5)/\text{CeO}_2(1)-\text{Al}_2\text{O}_3$  à celle du catalyseur  $\text{Au}(0.5)/\text{Al}_2\text{O}_3$  testé dans les mêmes conditions (**Figure VI.10, lignes continue et pointillées**), l'ajout de la cérium montre un effet promoteur aux températures inférieures à 350 °C, probablement à nouveau du fait de l'activation plus précoce du propène.

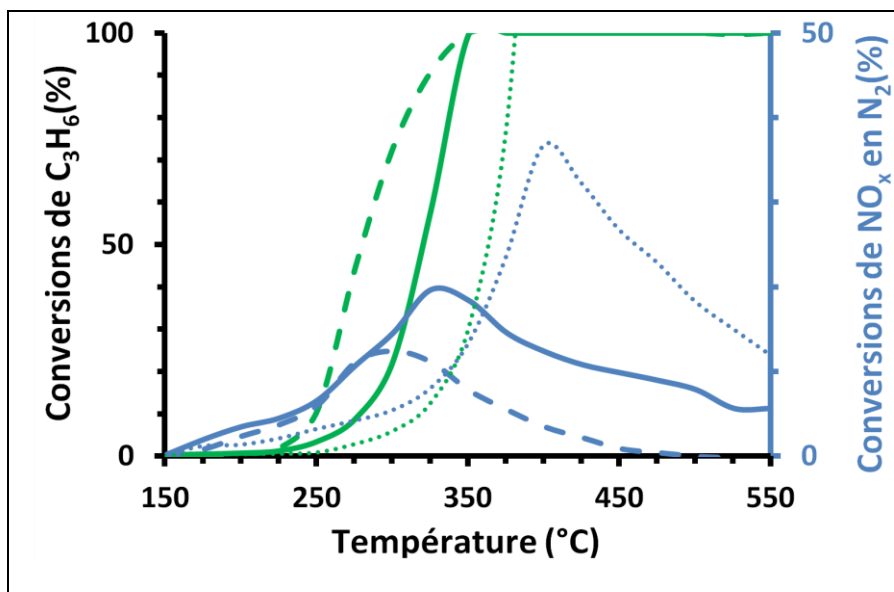


Figure VI.10 Conversions de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (vert) et des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> (bleu) dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sur 6 μmol d'or de Au(0.5)/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (lignes continues), Au(2)/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( tirets) et Au(0,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pointillées). Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He avec un débit total de 230 mL/min.

## Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les performances catalytiques du système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par le propène en nous basant sur la littérature et nos résultats du Chapitre V.

Nous avons caractérisé tout d'abord la série des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux différentes teneurs en cérine. La DRX a montré que les cristallites de cérine ont un diamètre de 8 nm quelle que soit la teneur en CeO<sub>2</sub>. En nous basant sur la littérature, nous avons indiqué que dans ces catalyseurs calcinés à 550 °C, des particules d'or métallique (Au<sup>0</sup>) sont obtenues sur l'alumine alors que l'or sur la cérine reste majoritairement sous forme oxydée (Au<sup>3+</sup>). A partir des analyses par microscopie électronique et en utilisant la réaction test d'hydrogénation du butadiène, le pourcentage d'or en interaction avec la cérine pour le système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été quantifié pour la première fois. La fraction d'or en interaction avec la cérine (or cationique) augmente ainsi avec l'augmentation de la teneur en CeO<sub>2</sub> jusqu'à atteindre un plateau de 60 % à partir de la teneur de 8 %pds.

En ce qui concerne les performances catalytiques des catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par le propène, nous avons confirmé la sélectivité élevée en N<sub>2</sub> comparable à celle sur Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 90 % de sélectivité en N<sub>2</sub>) et non à celle obtenue sur Au/CeO<sub>2</sub> (~ 0 % de sélectivité en N<sub>2</sub>). Nous avons attribué ceci au fait que dans le catalyseur Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la fraction de l'or présent sous forme métallique (espèce active et sélective en réduction des NO<sub>x</sub>) est en interaction principalement avec l'alumine. Nous avons également confirmé le résultat antérieur de Wang *et al.* [1], à savoir que l'ajout de la cérine permet de déplacer le maximum de conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> vers des températures plus basses que Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gain de 100 °C). Ceci a été expliqué par l'oxydation à plus basse température du propène en espèces oxydées avec lesquelles les NO<sub>x</sub> sont convertis en N<sub>2</sub>. Toutefois, nous avons révélé que la conversion des NO<sub>x</sub> diminue de 40 % pour Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 20 % pour Au(2)/CeO<sub>2</sub>(22)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette diminution n'a pas été observée par Wang *et al.* par ce que ces auteurs ont comparé une même masse des catalyseurs Au(1)/CeO<sub>2</sub>(16)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(0,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et donc des quantités d'or différentes. Nous avons expliqué la diminution de la conversion des NO<sub>x</sub> par la présence d'une fraction d'or importante en interaction avec la cérine, majoritairement sous forme cationique et inactive en réduction des NO<sub>x</sub>.

Nous avons étudié l'amélioration de l'activité du système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en variant la teneur en CeO<sub>2</sub> (0,2 - 0,6 - 1,0 - 8,0 - 22,0 %pds). Ayant fixé la teneur en Au à 2 %pds, la teneur en CeO<sub>2</sub> de 1 %pds a permis d'obtenir la conversion en NO<sub>x</sub> la plus élevée (30 % à 250 °C au lieu de 40 % à 350 °C pour Au(1,6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Parmi les teneurs en CeO<sub>2</sub> étudiées, il s'agit de la teneur permettant d'avoir la fraction optimale (60 %) d'or métallique actif en interaction avec l'alumine. Diminuer encore la teneur en cérium conduit à avoir une répartition de l'or majoritaire sur l'alumine (plus que 90 % pour la teneur de 0,2 %pds en CeO<sub>2</sub>) et à une activité similaire à celle d'un catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'influence de la teneur en Au sur l'activité catalytique d'un catalyseur Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été aussi étudiée. Nous nous sommes appuyés sur les résultats du Chapitre V à savoir que la teneur en or de 0,5 %pds est la teneur optimale pour le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous avons montré que le catalyseur Au(0.5)/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif que le catalyseur Au(2)/CeO<sub>2</sub>(1)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci a été attribué à une augmentation du nombre de sites d'or de surface due à la diminution de la taille de particule.

Pour résumer, le décalage de l'activité vers des basses températures par rapport au catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par l'ajout de la cérium, rapportée en littérature a été confirmé par notre étude. L'influence de la teneur en CeO<sub>2</sub> et en Au a été étudiée pour la première fois, afin d'optimiser les performances du système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus ont été interprétés selon les pourcentages de l'or métallique (actif, en interaction avec l'alumine) et l'or cationique (inactif, en interaction avec la cérium) qui ont été quantifiés pour la première fois pour le système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par hydrogénation de butadiène.

Nous étudierons dans le chapitre suivant un système bimétallique à base d'or et d'argent dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> afin d'avoir une formule catalytique active dès les basses températures.

## Références

- [1] X. Wang, A. Wang, X. Wang, X. Yang, T. Zhang, *Gold Bulletin* (London, U. K.) 40 (2007) 52-58.
- [2] P. Lakshmanan, L. Delannoy, V. Richard, C. Méthivier, C. Potvin, C. Louis, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 117-125.
- [3] E. Ntainjua N, T. Garcia, B. Solsona, S.H. Taylor, *Catalysis Today* 137 (2008) 373-378.
- [4] P. Lakshmanan, L. Delannoy, C. Louis, N. Bion, J.-M. Tatibouet, *Catalysis Science & Technology* 3 (2013) 2918-2925.
- [5] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 117-124.
- [6] L. Delannoy, N. Weiher, N. Tsapatsaris, A. Beesley, L. Nchari, S.M. Schroeder, C. Louis, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 263-273.
- [7] N. Nga, C. Potvin, G. Djéga-Mariadassou, L. Delannoy, C. Louis, *Topics in Catalysis* 42-43 (2007) 91-94.
- [8] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, *Gold Bulletin* 41 (2008) 127-138.
- [9] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surface Science* 15 (1969) 189-230.
- [10] W. Shan, H. Song, *Catalysis Science & Technology* (2015).
- [11] R. Cataluna, A. Arcoya, X.L. Seoane, A. Martinez-Arias, J.M. Coronado, J.C. Conesa, J. Soria, L.A. Petrov, *Studies in Surface Science and Catalysis* 96 (1995) 215-227.
- [12] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Applied Catalysis B: Environmental* 4 (1994) 65-94.
- [13] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J.R.H. Ross, *Journal of Catalysis* 187 (1999) 493-505.
- [14] M.C. Kung, J.H. Lee, A. Chu-Kung, H.H. Kung, in: W.N.D.E.I. Joe W. Hightower, T.B. Alexis (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1996, pp. 701-710.



[15] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 81-93.

**Chapitre VII. Catalyseurs Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la  
réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : une  
voie pour la mise au point d'une nouvelle méthode de  
préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

CHAPITRE VII. CATALYSEURS Au-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> POUR LA REDUCTION SELECTIVE CATALYTIQUE DES NO <sub>x</sub> PAR C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : UNE VOIE POUR LA MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DES CATALYSEURS Ag/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	139
--	-----

<b>Introduction</b> -----	<b>141</b>
---------------------------	------------

<b>VII.1. Les catalyseurs Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> -----</b>	<b>142</b>
---	------------

VII.1.1. Préparation des catalyseurs Ag-Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	142
---	-----

VII.1.2. Au-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub> par C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> en l'absence de H <sub>2</sub> .....	142
---	-----

VII.1.3. Au-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub> par C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> en présence de H <sub>2</sub> .....	145
--	-----

<b>VII.2. Influence du traitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Mise au point d'une nouvelle méthode de préparation -----</b>	<b>147</b>
--	------------

VII.2.1. Influence du traitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	148
---	-----

VII.2.2. Caractérisation des catalyseurs Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et discussion .....	150
--	-----

<b>Conclusion</b> -----	<b>156</b>
-------------------------	------------

<b>Références</b> -----	<b>158</b>
-------------------------	------------

## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier un système bimétallique à base d'or et d'argent dans la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par  $\text{C}_3\text{H}_6$  en nous appuyant sur les études que nous avons menées sur la compréhension des systèmes monométalliques  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Chapitres III à VI). Ces deux systèmes sont actifs seulement à partir de 200 °C pour  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et 300 °C pour  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le but est de trouver un système actif à des températures aussi basses que 150 °C (températures du pot d'échappement lors de démarrage à froid), en utilisant un catalyseur bimétallique  $\text{Ag-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Comme indiqué dans le Chapitre I (Partie I.5.2), les travaux publiés sur le système  $\text{Au-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par  $\text{C}_3\text{H}_6$  sont peu nombreux [1-4]. En réduction des  $\text{NO}_x$  en l'absence de  $\text{H}_2$ , les catalyseurs préparés par le procédé sol-gel [1], par co-précipitation [1] ou par dépôt séquentiel de l'or puis de l'argent [2] se sont montrés très peu actifs. En présence de  $\text{H}_2$ , More *et al.* [3, 4] ont montré une augmentation de 4 % du maximum de conversion de  $\text{NO}_x$  pour le système  $\text{Ag}(1\% \text{pds})\text{-Au}(1\% \text{pds})/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparé par dépôt séquentiel de l'or puis de l'argent, calciné à 500 °C et prétraité sous  $\text{H}_2$  à 250 °C par rapport au catalyseur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais dans le même domaine de températures [3, 4].

Nous allons également utiliser dans notre étude la méthode de préparation par dépôt séquentiel de l'or puis de l'argent. Nous étudierons un système bimétallique avec des teneurs massiques en Ag et Au (0,5Ag-1Au et 2Ag-0,1Au) différentes de celles étudiées par Arve *et al.* (1,9Ag-0,3Au/ 1,2Ag-1Au/ 1,9Ag-1Au) [1] et par More *et al.* (1Ag-(0,6 ou 0,8 ou 1)Au) [3, 4].

Ce chapitre présente tout d'abord la préparation des catalyseurs bimétalliques  $\text{Ag-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et leurs performances catalytiques dans la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par  $\text{C}_3\text{H}_6$  en l'absence et en présence de  $\text{H}_2$ . Dans la deuxième partie, une étude approfondie a été effectuée sur l'influence de prétraitement hydrothermal de l'alumine avant l'imprégnation de l'argent sur l'activité catalytique des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nous montrerons dans la suite ce qui nous a amené à faire cette étude.

## **VII.1. Les catalyseurs Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

### **VII.1.1. Préparation des catalyseurs Ag-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

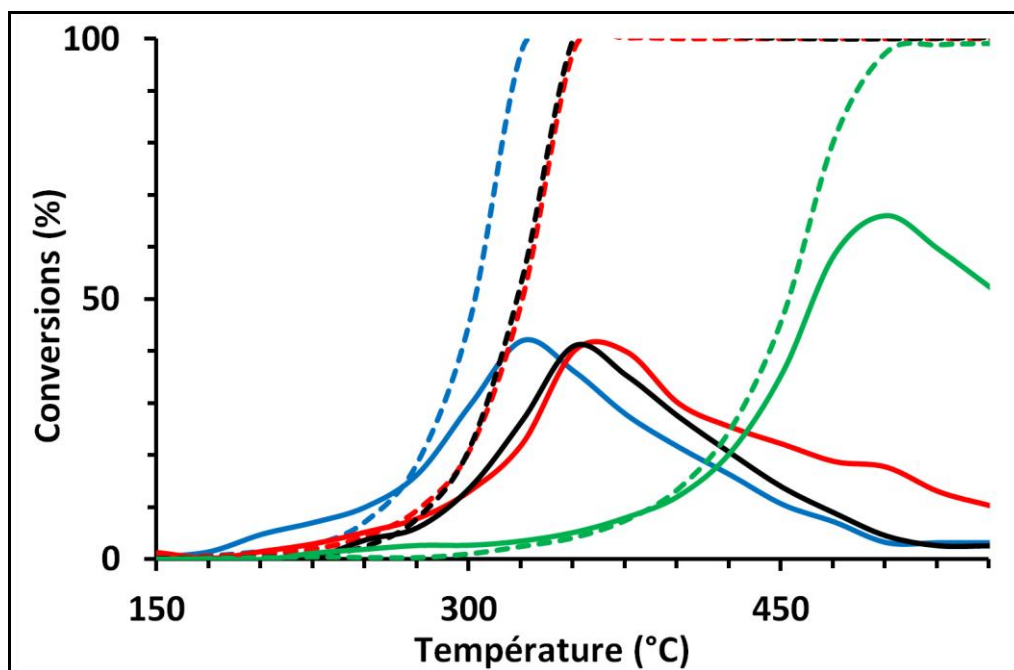
Les catalyseurs Ag-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été préparés par dépôt séquentiel. Dans une première étape, les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été synthétisés par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) de l'or sur l'alumine selon le procédé décrit dans le Chapitre II, Partie II.2.2. Dans une deuxième étape, l'argent a été imprégné à humidité naissante sur les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> séchés selon le procédé décrit pour la préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre II, Partie II.2.2). Les catalyseurs Ag-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été séchés sous vide dans un dessiccateur 24 heures puis placés à l'étuve à 90 °C pendant 15 min afin de limiter l'hydratation des catalyseurs et d'éviter ainsi les erreurs de mesure sur les masses introduites dans le réacteur. Avant le test catalytique, ces catalyseurs bimétalliques ont été activés 2 heures à 550 °C (vitesse de montée en température de 3 °C/min), soit sous O<sub>2</sub> (18,4 % - He), le prétraitement habituel que nous faisons avant chaque test catalytique, soit sous H<sub>2</sub> (18,4 % - He) pour former des particules bimétalliques Au-Ag. Zanella et coll. ont montré que la température de réduction de 550 °C est la température optimale pour obtenir des particules Au-Ag sur TiO<sub>2</sub> en majorité bimétalliques avec des tailles pas trop grosses (3,9 nm) [5].

Pour simplifier la présentation des résultats, les noms des échantillons seront privées de la notation « %pds ». Par exemple, l'échantillon Ag(0,5%pds)-Au(1%pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sera dénoté Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **VII.1.2. Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en l'absence de H<sub>2</sub>**

Nous avons débuté notre étude avec un catalyseur Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à iso-teneur atomique en Ag et Au. Après avoir subi une réduction à 550 °C *in situ* sous H<sub>2</sub>, ce catalyseur présente un gain de 25 °C sur la température de maximum de conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> par rapport au catalyseur Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.1, courbes bleue et rouge**) et de 175 °C par rapport au catalyseur Ag(0,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.1, courbes bleue et verte**). La sélectivité en N<sub>2</sub> est de l'ordre de 90 %, comparable à celle obtenue pour les catalyseurs monométalliques.

Le décalage vers les basses températures est aussi observé sur les courbes d'oxydation du propène (**Figure VII.1 tirets**). Néanmoins, lorsqu'on effectue un deuxième cycle de test catalytique, le gain en température observé disparaît et l'activité du catalyseur Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devient similaire à celle du catalyseur Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.1 courbes noire et rouge**). Le catalyseur Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 550 °C sous O<sub>2</sub> présente une activité catalytique similaire à celle du catalyseur Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (courbe non montrée).

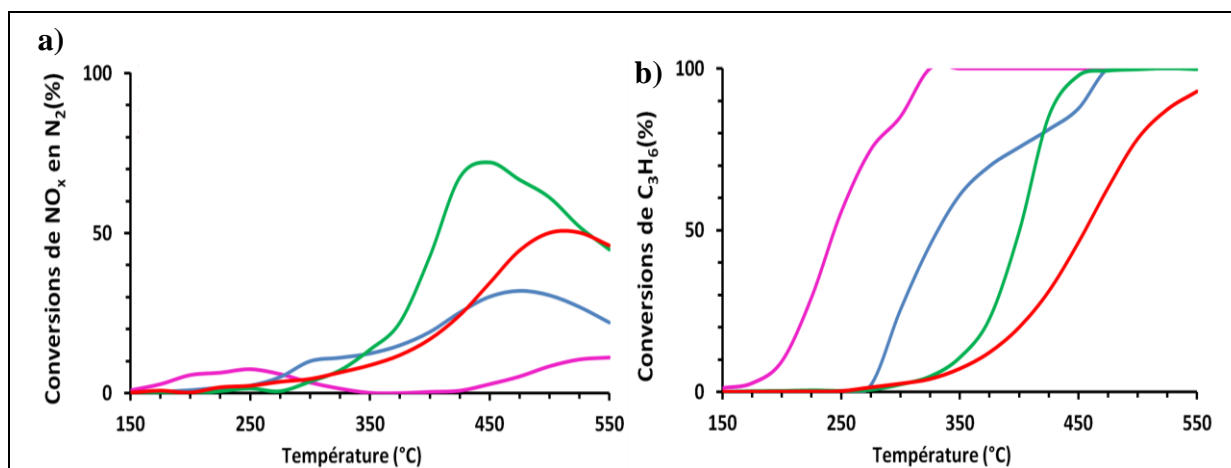


**Figure VII.1** Conversions de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (tirets) et des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> (lignes continues) en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sur 30 μmol de métal de Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit sous H<sub>2</sub> 1<sup>er</sup> cycle (**bleu**), Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit 2<sup>ème</sup> cycle (**noir**), Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (**rouge**), et Ag(0,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (**vert**). Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He. Débit total 230 mL/min.

Il apparaît que la réduction sous H<sub>2</sub> du catalyseur permet de créer des espèces Au-Ag (pouvant être bimétalliques) permettant d'obtenir un gain sur la température du maximum de conversion des NO<sub>x</sub>. Cependant, ces espèces ne sont pas stables dans les conditions de la réaction. Le catalyseur bimétallique présente finalement une activité catalytique similaire à un catalyseur à l'or. Ces résultats indiquent clairement que l'or est le métal qui régit l'activité de Ag-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et que l'argent n'a pas d'effet sur l'activité. Pour permettre à l'argent d'être actif dans le catalyseur bimétallique, il nous a paru pertinent de tester un catalyseur contenant moins d'or. Pour ce faire, nous avons synthétisé un catalyseur Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé à

l'or et contenant une teneur en argent proche de 2,2 %pds, la teneur optimale en Ag pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en réduction des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Chapitre III).

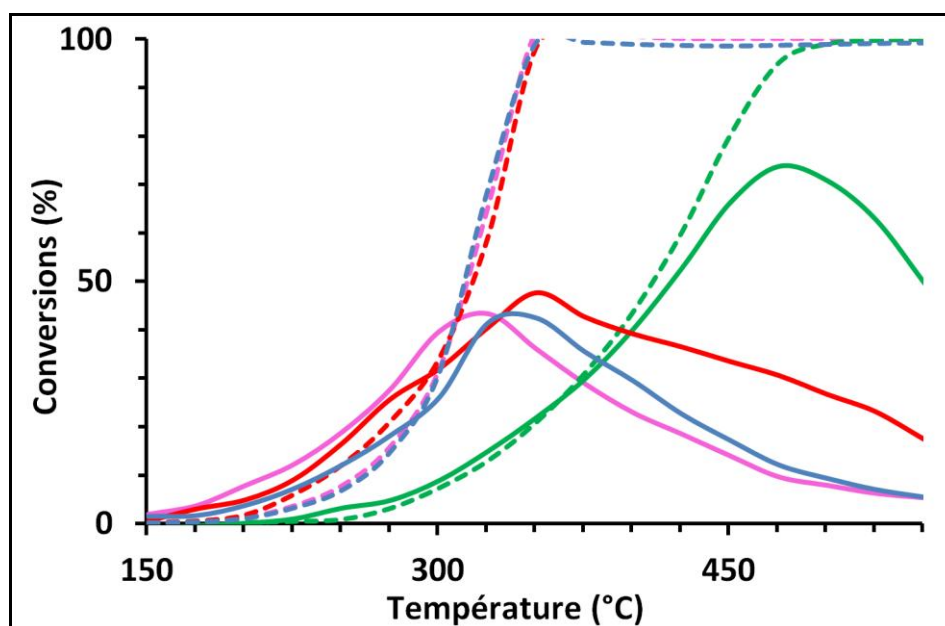
La **Figure VII.2** présente les résultats obtenus sur ce catalyseur. Ce catalyseur réduit à 550 °C sous H<sub>2</sub> présente un décalage de la courbe de conversion de propène vers les basses températures (**Figure VII.2b, courbe rose**). Néanmoins, la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> est très faible (**Figure VII.2a, courbe rose**). Le catalyseur calciné (**Figure VII.2a, courbe bleue**) présente aussi un décalage de la courbe de conversion de propène vers les basses températures (**Figure VII.2b, courbe bleue**). La conversion des NO<sub>x</sub> (90% sélectivité en N<sub>2</sub>) est plus importante que celle obtenue pour le catalyseur réduit (**Figure VII.2a, courbe rose**), notamment à partir de 275 °C, mais plus faible que celles des catalyseurs Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.2a, courbe verte**) et Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.2a, courbe rouge**). Pour conclure, après calcination ou réduction, le catalyseur bimétallique Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une faible activité par rapport aux catalyseurs monométalliques Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aucun effet coopératif (ou de synergie) n'a pu être mis en évidence pour les catalyseurs bimétalliques Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que ce soit à basse ou haute température.



**Figure VII.2** Conversions de (a) des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> et (b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sur 2 µmol d'or de Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (**rouge**) et 31µmol d'Ag de Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit (**rose**) et calciné (**bleu**) et Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (**vert**) en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Composition du flux : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He. Débit total 230 mL/min.

### VII.1.3. Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub>

En présence de H<sub>2</sub>, le catalyseur Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit ou calciné à 550 °C (**Figure VII.3, courbes rose et bleue**), présente une activité catalytique similaire à celle obtenue pour Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, voire plus faible à haute température (**Figure VII.3, courbe rouge**). La sélectivité en N<sub>2</sub> est comparable à celle obtenue pour Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~90%). En effet, comme en l'absence de H<sub>2</sub>, l'or est le métal actif dans le système Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'argent n'a pas d'influence sur l'activité catalytique.

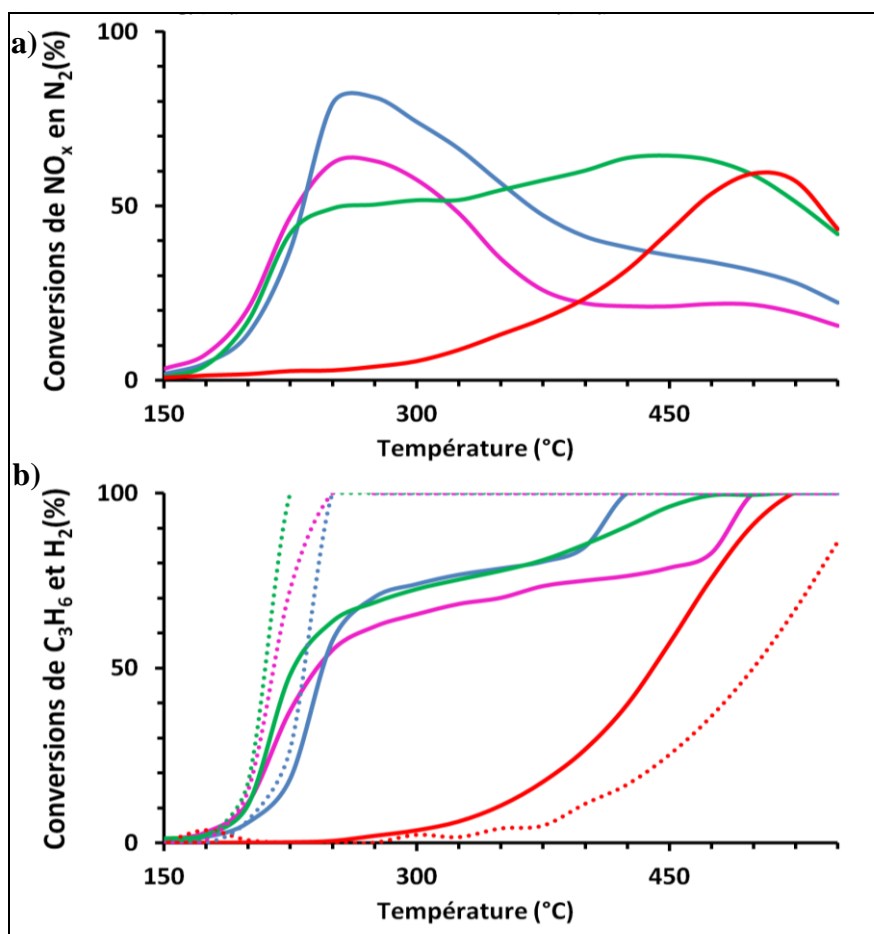


**Figure VII.3** Conversions de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (tirets) et des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> (lignes continues) en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sur 30 μmol de métal de Ag(0,5)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit (rose) et calciné (bleu), Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (rouge), et Ag(0,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (vert). Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He. Débit total 230 mL/min.

Contrairement aux résultats obtenus en l'absence de H<sub>2</sub> (Partie VII.1.2), le catalyseur Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit sous H<sub>2</sub> (**Figure VII.4a, courbe rose**) présente en présence de H<sub>2</sub> une augmentation de la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> à basse température par rapport à celle du catalyseur monométallique Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.4a, courbe verte**) (65 % au lieu de 50 % à 250 °C). Cette augmentation est encore plus marquée pour le même catalyseur calciné sous O<sub>2</sub> (80 % à 250 °C) (**Figure VII.4a, courbe bleue**). La sélectivité en N<sub>2</sub> obtenue pour les deux catalyseurs (réduit et calciné) est comparable à celle du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (au delà de



90 %). Il est important de signaler que la promotion d'activité que nous avons obtenue est plus prononcée que celle rapportée par More *et al.* pour un catalyseur Ag(1)-Au(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par la même méthode et réduit sous H<sub>2</sub> à 250 °C (4 % d'augmentation) [4]. En ce qui concerne les courbes de conversions de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> (**Figure VII.4b**), l'oxydation du propène débute plus lentement sur le catalyseur bimétallique réduit (**Figure VII.4b, courbe rose**) ou calciné (**Figure VII.4b, courbe bleue**) que dans le cas du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.4b, courbe verte**). Le catalyseur bimétallique permet aussi de limiter l'oxydation de H<sub>2</sub>. La courbe correspondante atteint 100 % de conversion à 225 °C contre 200 °C dans le cas du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure VII.4** Conversions de (a) des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> et (b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> sur 2 μmol d'or de Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (**rouge**) et 31 μmol d'Ag de Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit (**rose**) et calciné (**bleu**) et Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné (**vert**) en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub>. Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 2000 ppm H<sub>2</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He. Débit total de 230 mL/min.

L'augmentation de l'activité catalytique à basse température observée pour Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de H<sub>2</sub> peut alors être expliquée par la diminution des vitesses de conversion de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. En effet, nous avons montré dans le Chapitre IV portant sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction des NO<sub>x</sub> en présence de H<sub>2</sub>, que la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> se stabilise à un plateau à partir de la température de l'oxydation totale de H<sub>2</sub> (Chapitre IV, Figure.4). Le ralentissement des vitesses de conversion de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> observé pour Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet donc aux NO<sub>x</sub> d'atteindre une conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> élevée (80 %) avant l'oxydation totale de l'hydrogène.

## **VII.2. Influence du traitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Mise au point d'une nouvelle méthode de préparation**

Dans notre étude sur les catalyseurs bimétalliques (partie VII.I), nous n'avons pu observer de promotion d'activité par rapport aux systèmes monométalliques que pour le catalyseur Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calciné et réduit) et seulement en présence de H<sub>2</sub>. Il est important de souligner que dans la comparaison menée, les métaux dans les catalyseurs bimétalliques et Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont supportés sur une alumine ayant subi un traitement par DPU (agitation 24 heures à 80 °C avec augmentation croissante de pH due à la décomposition de l'urée) alors que le catalyseur Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est supporté sur une alumine n'ayant été soumise à aucun traitement particulier. Pour une comparaison plus cohérente du catalyseur bimétallique avec le catalyseur monométallique à l'argent, nous avons étudié l'influence d'un prétraitement hydrothermal de l'alumine avant la préparation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour ce faire, deux catalyseurs à base d'argent ont été synthétisés par imprégnation à humidité naissante de 1,8 %pds d'argent sur une alumine traitée dans les conditions de la DPU (agitation 24 heures à 80 °C dans l'eau et l'urée) (dénomé Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B) et sur une alumine mise sous agitation 24 heures à 80 °C dans l'eau distillée sans urée (dénomé Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C). Les deux catalyseurs ont ensuite été calcinés 2 heures sous O<sub>2</sub>/He à 550 °C. Le catalyseur Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur une alumine non prétraitée est dénoté Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A.

## VII.2.1. Influence du traitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure VII.5 présente l'influence du prétraitement de l'alumine avant le dépôt de l'argent sur l'activité catalytique des catalyseurs à base d'argent dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub>.

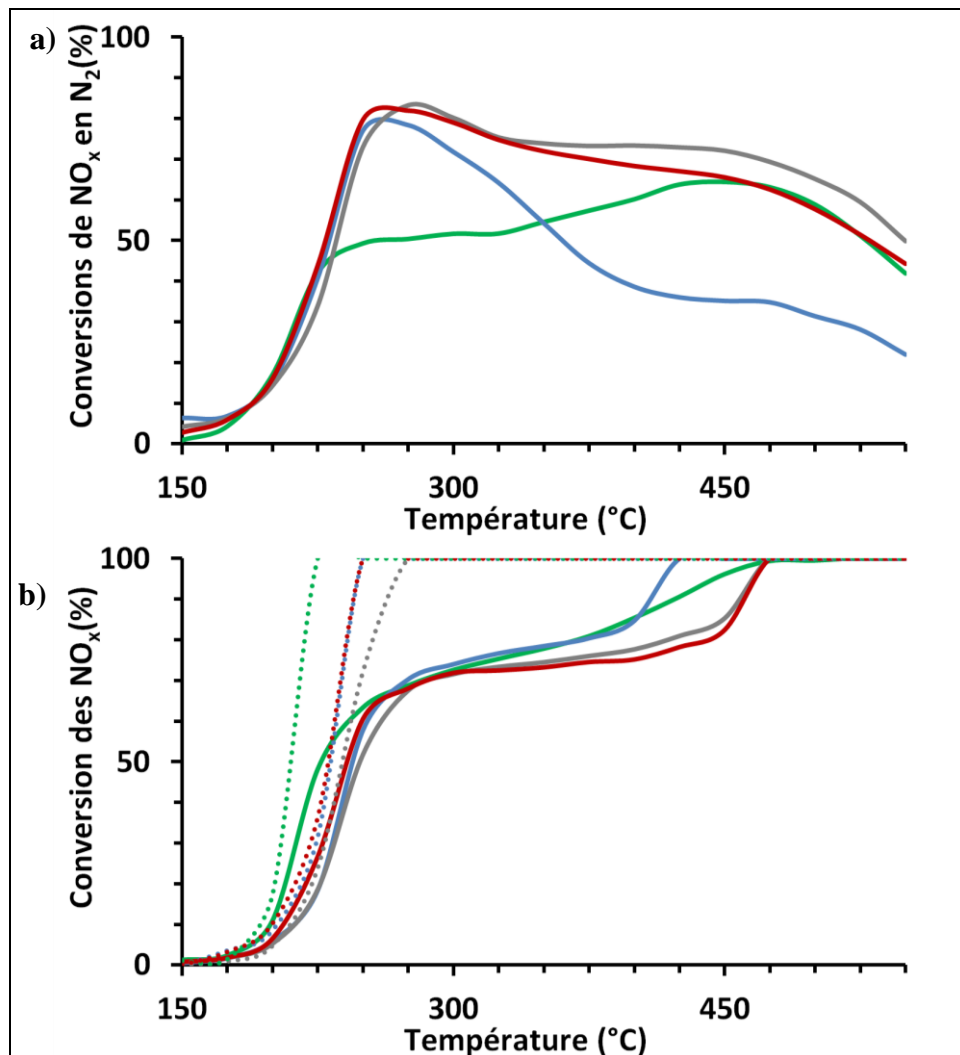
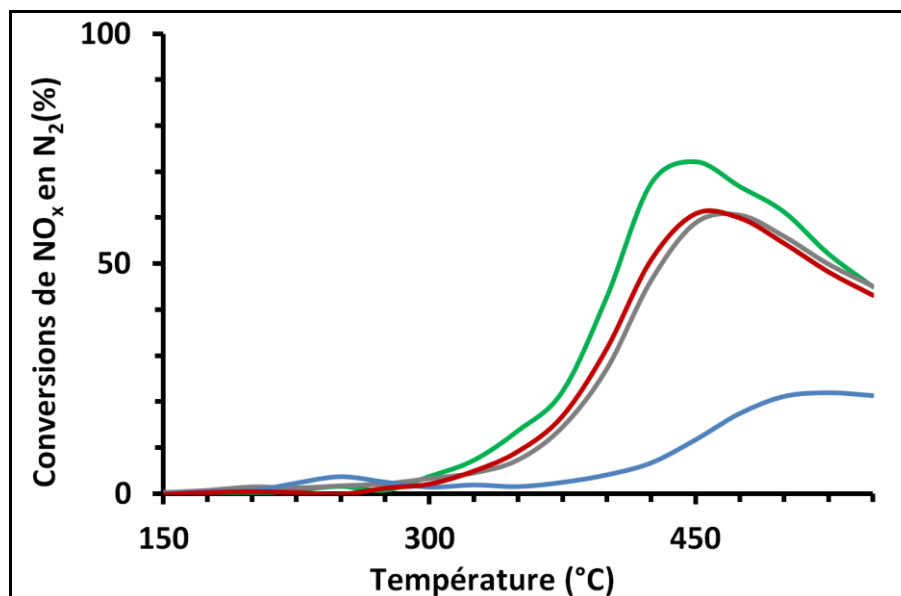


Figure VII.5 Conversions de (a) des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> et (b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> sur 31 μmol d'Ag de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (vert), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (gris), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (rouge) et Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bleu) en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub>. Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 2000 ppm H<sub>2</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He avec un débit total de 230 mL/min.

Une activité surprenante est observée à basse température pour les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (**Figure VII.5a, courbes grise et rouge**) par rapport au catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A supporté sur une alumine non prétraitée (**Figure VII.5a, courbe verte**). En effet, le traitement de l'alumine dans l'eau, en présence ou non d'urée, avant imprégnation de l'argent permet d'augmenter la conversion des NO<sub>x</sub> de plus de 30 % dès 250 °C par rapport à celle obtenue pour Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A avec une sélectivité en N<sub>2</sub> comparable (plus que 90 % en N<sub>2</sub>). En ce qui concerne les conversions de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (**Figure VII.5b**), les courbes de conversions correspondant aux catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (**Figure VII.5b, courbes grise et rouge**) débutent lentement et se situent à plus basse température que celles de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (**Figure VII.5a, courbe verte**), indiquant une limitation de l'oxydation de ces deux composés. Comme discuté dans le cas du catalyseur Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Partie VII.1.3), ce ralentissement de la vitesse de conversion de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, permet d'atteindre une conversion des NO<sub>x</sub> élevée.

Ces résultats nous permettent de rectifier la conclusion de la partie précédente (Partie VII.1.3) sur le catalyseur bimétallique Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présente une promotion d'activité en présence de H<sub>2</sub> par rapport aux catalyseurs monométalliques. En effet, le catalyseur bimétallique est moins actif que les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C : la conversion des NO<sub>x</sub> est plus faible à partir de 350 °C pour Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figure VII.5a, courbe bleue**).

Nous avons aussi testé ces catalyseurs supportés sur une alumine prétraitée en l'absence de H<sub>2</sub> (**Figure VII.6**). Une diminution de près de 10 % de la conversion a été observée pour les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C par rapport à Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. Quant à la sélectivité en N<sub>2</sub>, elle est un peu plus faible que celle du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. En l'absence de H<sub>2</sub>, le traitement de l'alumine n'a donc pas d'effet promoteur sur la conversion en N<sub>2</sub>.



**Figure VII.6 Conversions de NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> sur 31μmol d'Ag de Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A(vert), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B(gris), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C(rouge) et Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bleu) en réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Composition du flux réactionnel : 385 ppm NO<sub>x</sub>, 400 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 8% O<sub>2</sub> et He avec un débit total de 230 mL/min.**

## **VII.2.2. Caractérisation des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et discussion**

Afin de comprendre l'effet du traitement hydrothermal sur l'alumine, les alumines prétraitées dans des conditions hydrothermales à 80 °C et les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C ont été caractérisés par UV-Visible, DRX et NO<sub>x</sub>-TPD. Leurs propriétés ont été comparées à celles d'une alumine non prétraitée et du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. L'interprétation des résultats et leur influence sur les performances catalytiques seront discutées à la fin de cette partie.

### **VII.2.2.1. Propriétés physico-chimiques**

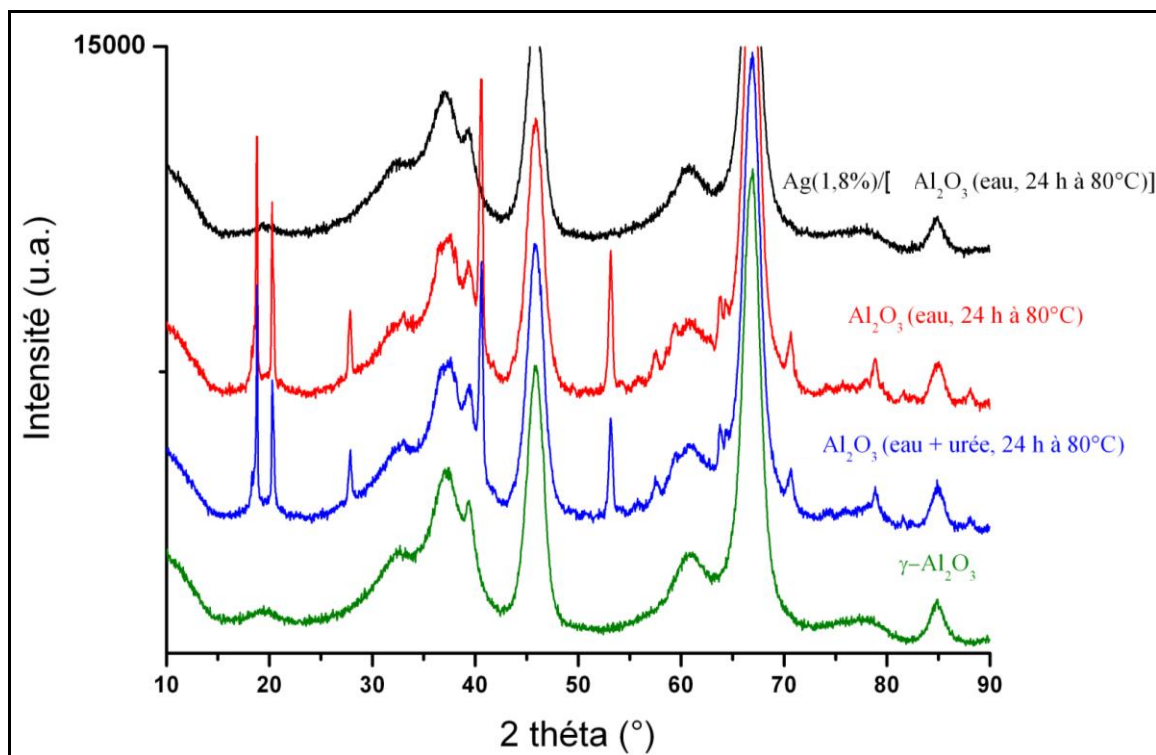
Les surfaces spécifiques des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C ainsi que celles de leurs alumines respectives sont présentées dans le **Tableau VII.1**. Avant physisorption de N<sub>2</sub>, les supports ont été prétraités à 120 °C, et non à 300 °C (Chapitre II, Partie II.3.3) pour ne pas trop modifier les alumines par le traitement thermique [6]. On peut observer qu'avec ou sans prétraitement hydrothermal du support, l'imprégnation de l'argent ne modifie pas la surface spécifique initiale de l'alumine.

**Tableau VII.1 Surfaces spécifiques des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinés sous O<sub>2</sub> à 550 °C (prétraitement à 300 °C avant la physisorption) et des supports (prétraitement à 120 °C avant la physisorption).**

Échantillon	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	175
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prétraitée à l'eau 24 h à 80 °C	186
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	185

#### **VII.2.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les diagrammes de diffraction de rayons X des alumines ayant subi les deux différents traitements ainsi que du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C sont présentés sur la **Figure VII.7**. Des pics supplémentaires à 18,6 - 20,4 - 27,8 - 40,7 - 53,1 - 57,4 - 63,8 - 70,6 et 79,0 apparaissent sur les diagrammes de diffraction des alumines prétraitées hydrothermalement (courbes bleue et rouge) indiquant la transformation superficielle de l'alumine en bayerite (Al(OH)<sub>3</sub>) [7]. Ces pics de diffraction demeurent présents sur les diagrammes des échantillons Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C avant calcination (diagramme non montré) mais disparaissent après calcination (courbe noire).

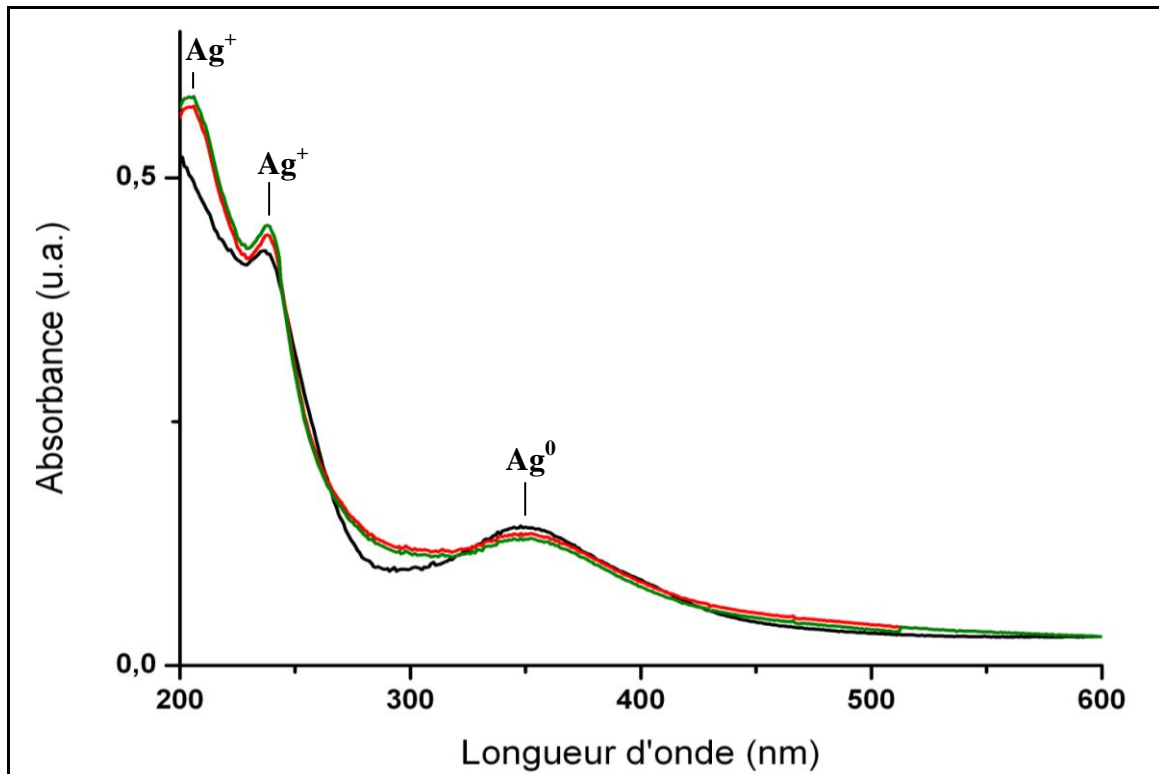


**Figure VII.7** Diagrammes de diffraction des rayons X de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vert), alumine traitée dans l'eau et l'urée 24 heures à 80 °C (bleu), alumine traitée dans l'eau 24 heures à 80 °C (rouge) et Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C calciné (noir).

### VII.2.2.3. Spectroscopie UV-Visible

La **Figure VII.8** montre les spectres UV-visible obtenus pour les catalyseurs Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -A, Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B et Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C après calcination. Trois contributions sont observées à 210, 240 et 350 nm pour les trois échantillons. La bande vers 210 nm correspond à la transition  $4d^{10} \rightarrow 4d^9s^1$  des ions  $\text{Ag}^+$  [8-11]. Les bandes vers 240 et 350 nm ont encore des attributions controversées : celle à 240 nm a été attribuée à des cations  $\text{Ag}^+$  [8-10] et à des clusters d'argent partiellement chargés ( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ), [11] tandis que celle à 350 nm a été attribuée à des clusters d'argent partiellement chargés ( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ) [11], ainsi qu'au plasmon de l'argent sous forme de nanoparticules métalliques  $\text{Ag}^0$  [8, 10]. Les spectres montrent que les mêmes espèces d'argent sont obtenues quel que soit le prétraitement subi par l'alumine avant imprégnation de l'argent. Toutefois, nous pouvons remarquer que dans le cas des catalyseurs Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B et Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, les bandes correspondant à l'argent oxydé (210 et 240 nm) sont plus intenses que celles du catalyseur Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -A au détriment de l'intensité de la bande de

Ag<sup>0</sup>. Il peut être conclu que la dispersion de l'argent à la surface sur l'alumine prétraitée semble supérieure.



**Figure VII.8 Analyses UV-Visible sur 150 mg des catalyseurs calcinés sous O<sub>2</sub> 2 heures à 550 °C Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (noir), Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (rouge) et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (vert). Analyses effectuées en prenant pour chaque catalyseur son alumine correspondante calcinée sous O<sub>2</sub> 2 heures à 550 °C comme ligne de base.**

#### **VII.2.2.4. Adsorption des NO<sub>x</sub> suivie de leur désorption en température programmée (NO<sub>x</sub>-TPD)**

Comme évoqué dans le Chapitre II (Partie II.4), la technique de désorption des NO<sub>x</sub> en température programmée permet de caractériser la dispersion d'un oxyde (ou d'un métal) sur un autre oxyde [12, 13]. Nous avons employé cette technique pour la caractérisation des alumines traitées en milieu hydrothermal (avec et sans urée) à 80 °C ainsi que pour les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (**Tableau VII.2**). Une diminution prononcée de la quantité de NO<sub>x</sub> adsorbés est observée après ajout de l'argent sur l'alumine non prétraitée (314 μmol<sub>NO<sub>x</sub></sub>/g pour Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contre 447 pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En revanche, sur les échantillons



préparés à partir des alumines prétraitées, les quantités de NO<sub>x</sub> désorbés sont presque similaires à celles obtenues pour les supports prétraités.

**Tableau VII.2 Evolution des quantités des NO<sub>x</sub> désorbés en fonction du prétraitement de l'alumine avant et après imprégnation de l'argent.**

<b>Échantillon</b>	<b>Quantité des NO<sub>x</sub> désorbés (μmol/g)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>447</b>
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	<b>314</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> traitée à l'eau et l'urée 24 h à 80 °C	<b>481</b>
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	<b>463</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> traitée à l'eau 24 h à 80 °C	<b>439</b>
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	<b>433</b>

#### **VII.2.2.5. Discussion**

Nous pouvons conclure de ces différentes caractérisations, que le traitement de l'alumine dans un milieu hydrothermal (avec ou sans urée) à 80 °C pendant 24 heures, permet de conserver la surface spécifique du support après imprégnation de l'argent ainsi que sa capacité d'adsorption des NO<sub>x</sub> contrairement à Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A supporté sur une alumine non prétraitée. La conservation de la capacité d'adsorption des NO<sub>x</sub> a aussi été observée dans le cas des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre V) et attribuée à la formation des particules d'or confirmée par microscopie électronique. Pour les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supportés sur l'alumine prétraitée, les valeurs élevées des quantités de NO<sub>x</sub> désorbés ne traduisent pas une plus faible dispersion de l'argent à la surface. Les analyses UV-Visible suggèrent même une meilleure dispersion de l'argent oxydé à la surface des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C que dans le cas du catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. Le fait que les capacités d'adsorption des NO<sub>x</sub> ne soient pas affectées par l'ajout de l'argent sur les supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prétraités par voie hydrothermale, permet de proposer qu'en raison de la formation de

la phase bayerite à la surface de l'alumine, l'argent interagisse préférentiellement avec des sites nouvellement créés qui ne sont pas disponibles sur le support non prétraité.

Dans le Chapitre IV, nous avons montré qu'il existe une corrélation entre les paramètres cinétiques de la réaction de réduction des  $\text{NO}_x$  par  $\text{C}_3\text{H}_6$  en présence de  $\text{H}_2$  (l'énergie d'activation et les ordres partiels par rapport à  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{H}_2$ ) et la quantité des  $\text{NO}_x$  désorbés lors des expériences de  $\text{NO}_x$ -TPD. Cette corrélation nous a conduits à conclure que l'activité catalytique des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence de  $\text{H}_2$  augmente avec l'augmentation de la concentration des  $\text{NO}_x$  à la surface. La quantité plus élevée de  $\text{NO}_x$  pouvant s'adsorber sur la surface des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -B et  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C comparée à celle pouvant s'adsorber sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -A pourrait être la raison principale expliquant la meilleure activité catalytique observée pour ces catalyseurs supportés sur l'alumine prétraitée. L'absence d'influence du prétraitement hydrothermal sur l'activité catalytique des catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en l'absence de  $\text{H}_2$  est cohérent avec l'ordre partiel par rapport à  $\text{NO}$  égal à zéro déterminé pour cette réaction (Chapitre IV), ce qui traduit l'absence de dépendance de la réaction vis-à-vis de la quantité des  $\text{NO}_x$  pouvant s'adsorber à la surface du catalyseur.

Il est important de souligner que ces résultats obtenus pour les catalyseurs  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -B et  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C permettent de réinterpréter la promotion d'activité observée dans le catalyseur bimétallique  $\text{Ag}(2)\text{-Au}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette promotion est due aux modifications subis par le support durant la DPU et non au couplage des deux métaux et à un quelconque effet coopératif.

## Conclusion

Les performances catalytiques dans la réduction sélective catalytique des  $\text{NO}_x$  par le propène d'un système Au-Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  préparé par dépôt séquentiel (dépôt de l'or puis imprégnation de l'argent) ont été étudiées dans ce chapitre en l'absence et en présence de  $\text{H}_2$ . Les catalyseurs à iso-teneur atomique en Au et Ag (Ag(0,5)-Au(1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou à très faible teneur en Au (Ag(1,8)-Au(0,1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), calcinés sous  $\text{O}_2$  ou réduits sous  $\text{H}_2$  à 550 °C, ne présentent pas d'amélioration des performances catalytiques en l'absence de  $\text{H}_2$  par rapport aux catalyseurs monométalliques Au(1%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ag(1,8%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs rapportés sur le sujet [1, 2]. En revanche, en présence de  $\text{H}_2$ , le catalyseur Ag(1,8)-Au(0,1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  présente une augmentation spectaculaire de la conversion des  $\text{NO}_x$  à basse température entre 200 et 350 °C par rapport au catalyseur Ag(1,8)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec une sélectivité en  $\text{N}_2$  comparable (plus que 90%). La conversion des  $\text{NO}_x$  est ainsi augmentée de près de 15 % quand le catalyseur est réduit à 550 °C et de plus de 30 % lorsque l'échantillon est calciné à la même température. Il est important de souligner que l'augmentation de la conversion des  $\text{NO}_x$  à basse température, obtenue dans notre travail, est plus prononcée que celle rapportée par More *et al.* pour un catalyseur Ag(1)-Au(1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  préparé par la même méthode et réduit sous  $\text{H}_2$  à 250 °C (4 % d'augmentation) [4]. Nous avons, dans un premier temps, expliqué cette augmentation par une oxydation plus modérée de  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  que dans le cas de Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ceci permettant d'atteindre une conversion des  $\text{NO}_x$  plus élevée.

Dans le but de déterminer si cette différence d'activité est relative à la coprésence de l'or et de l'argent ou à une modification de l'alumine lors du traitement hydrothermal de la DPU (la première étape de préparation du catalyseur), deux catalyseurs à 1,8 %pds d'argent, Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B, Ag supporté sur une alumine traitée dans l'eau et l'urée 24 heures à 80 °C, et Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, Ag supporté sur une alumine traitée dans l'eau 24 heures à 80 °C, ont été préparés et calcinés. En l'absence de  $\text{H}_2$ , une légère diminution de l'activité catalytique a été obtenue pour ces deux catalyseurs par rapport au catalyseur Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  supporté sur une alumine non prétraitée. En revanche, une augmentation remarquable de l'activité de près de 30 % à 225 °C a été mise en évidence pour Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B et Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C en présence de  $\text{H}_2$  avec une sélectivité de plus de 90 % en  $\text{N}_2$ . Cette augmentation est similaire à celle obtenue pour le catalyseur Ag(1,8)-Au(0,1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence de  $\text{H}_2$ , mais intervient sur un domaine

de température plus large (200 - 500 °C pour Ag sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prétraitée, contre 200 - 350 °C pour le catalyseur bimétallique). Les différentes caractérisations de Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag(1,8)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C montrent que le traitement hydrothermal permet à l'alumine de conserver sa capacité élevée d'adsorption des NO<sub>x</sub> après dépôt de l'argent, contrairement à un catalyseur supporté sur une alumine non prétraitée, tout en préservant une haute dispersion de l'argent à la surface. Il a été proposé que la phase bayerite, formée à la surface du support lors du traitement hydrothermal, permet à l'argent d'interagir avec des sites nouvellement créés. Cette capacité élevée d'adsorption des NO<sub>x</sub> permet d'expliquer la promotion de l'activité catalytique dans les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. En effet, nous avons rapporté dans le chapitre IV qu'en présence de H<sub>2</sub>, plus la capacité de l'échantillon à adsorber les NO<sub>x</sub> est élevée, plus il est actif. L'absence de promotion de l'activité observée en absence de H<sub>2</sub> est attribuée au fait que l'activité dans cette réaction ne dépend pas de la quantité des NO<sub>x</sub> pouvant s'adsorber à la surface comme démontré dans le Chapitre IV.

Pour résumer, ce travail souligne pour la première fois qu'un simple prétraitement hydrothermal de l'alumine avant l'imprégnation de l'argent conduit à une amélioration drastique des performances en réduction sélective des NO<sub>x</sub> en présence de H<sub>2</sub> à basse température. Cette amélioration est attribuable à l'augmentation de la dispersion de l'argent à la surface, mise en évidence par UV-visible, et/ou à la capacité élevée d'adsorption de NO<sub>x</sub> des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés à partir d'une alumine prétraitée, en raison de l'interaction de l'argent avec des nouveaux sites d'alumine créés par le prétraitement hydrothermal.

Les résultats obtenus sur les catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supportés sur une alumine prétraitée ont permis de rationaliser la promotion d'activité observée pour le catalyseur bimétallique Ag(1,8)-Au(0,1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de H<sub>2</sub>. La promotion observée à basse température pour le système bimétallique n'est pas due à un effet coopératif des deux métaux mais plutôt à la modification des propriétés du support lors de la préparation du catalyseur.

## Références

- [1] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 121-134.
- [2] K. Arve, J. Adam, O. Simakova, L. Čapek, K. Eränen, D.Y. Murzin, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1762-1765.
- [3] P.M. More, D.L. Nguyen, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, N. Nuns, J.S. Girardon, C. Dujardin, C. Lancelot, A.S. Mamede, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 11-20.
- [4] P.M. More, D.L. Nguyen, P. Granger, C. Dujardin, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, *Applied Catalysis B: Environmental* 174–175 (2015) 145-156.
- [5] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 40-49.
- [6] G. Busca, *Catalysis Today* 226 (2014) 2-13.
- [7] X. Carrier, E. Marceau, J.-F. Lambert, M. Che, *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007) 429-437.
- [8] K.A. Bethke, H.H. Kung, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 93-102.
- [9] K.-I. Shimizu, J. Shibata, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 151-162.
- [10] N. Bogdanchikova, F.C. Meunier, M. Avalos-Borja, J.P. Breen, A. Pestryakov, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 287-297.
- [11] U. Kamolphop, S.F.R. Taylor, J.P. Breen, R. Burch, J.J. Delgado, S. Chansai, C. Hardacre, S. Hengrasmee, S.L. James, *American Chemical Society Catalysis* 1 (2011) 1257-1262.
- [12] H.Y. Law, J. Blanchard, X. Carrier, C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 9731-9738.
- [13] C. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 2253-2256.

## **Conclusion générale**



Notre travail a tout d'abord été consacré à l'étude de la compréhension du système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui est actif dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> dans une plage de températures de 300 à 500 °C avec une forte sélectivité en N<sub>2</sub> (>90 %). Nous avons étudié ensuite des systèmes à l'argent et/ou à l'or en essayant d'améliorer et d'élargir leur activité aux basses températures (~150 °C), les températures de démarrage à froid des moteurs automobiles. Nous avons débuté par le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de H<sub>2</sub> (actif dès 150 °C), puis le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (actif dès 200 °C avec >80 % de sélectivité en N<sub>2</sub>) en l'absence et en présence de H<sub>2</sub> et le système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (actif dès 150 °C avec ~90 % de sélectivité en N<sub>2</sub>). Nous avons enfin examiné un système bimétallique Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un système à l'argent supporté sur une alumine prétraitée hydrothermalement.

Dans la première partie sur la compréhension du système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons étudié l'influence de la teneur en Ag sur les performances catalytiques des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Nous avons ainsi réussi à proposer une explication sur l'origine de l'existence de l'optimum d'activité pour une teneur en Ag de l'ordre de 2 %pds supportée sur alumine (~200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) rapportée à plusieurs reprises dans la littérature et confirmée par notre étude. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la méthode de NO<sub>x</sub>-TPD pour caractériser une série de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à teneur croissante en Ag (de 0,5 à 4,3 %pds Ag ou encore de 0,1 à 1,3 Ag/nm<sup>2</sup><sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>) préparés par imprégnation à humidité naissante d'une  $\gamma$ -alumine de 180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> puis calcinés à 600 °C. Cette méthode nous a permis de déterminer la variation de recouvrement de l'alumine par l'argent en fonction de la teneur en Ag. Nous avons montré que l'origine de l'optimum de l'activité catalytique du catalyseur Ag(~2 %pds)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspond à la teneur maximale en argent permettant de préserver une dispersion optimale de ce métal sur l'alumine. Au delà de cette teneur, nous avons montré que les sites d'ancrage de l'argent sur l'alumine n'étaient plus disponibles pour assurer sa dispersion, ce qui conduit à la formation de nanoparticules d'argent.

Avec la même série de catalyseurs, nous avons confirmé l'existence d'un effet promoteur de H<sub>2</sub> mis en évidence antérieurement pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures. L'ajout de H<sub>2</sub> conduit à un élargissement du domaine de températures de réduction des NO<sub>x</sub> vers des températures plus basses à partir de 150 °C au lieu de 300 °C en l'absence d'hydrogène. Nous avons étudié l'influence de la teneur en Ag. Contrairement aux études rapportées dans la littérature, aucun optimum d'activité n'a pu être mis en évidence en présence de H<sub>2</sub> dans le domaine de teneurs en Ag



étudiées. Nous avons montré pour la première fois que les performances catalytiques entre 150 et 550 °C augmentent lorsque la teneur en Ag des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue. Cette tendance inattendue nous a conduits à réaliser une étude cinétique détaillée qui a permis de déterminer les ordres partiels de réaction par rapport à NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> ainsi que les énergies d'activation apparentes pour les différents catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les données catalytiques et cinétiques obtenues indiquent que l'activation de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> s'effectue sur l'argent alors que l'activation des NO<sub>x</sub> se produit sur le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'amélioration de l'activité catalytique en présence de H<sub>2</sub> pour les plus faibles teneurs en Ag a été attribuée à l'augmentation du nombre de sites de surface du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouvant adsorber les NO<sub>x</sub> lorsque la teneur en Ag diminue.

Le système Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est également actif (dès 200 °C) et sélectif en N<sub>2</sub> (>80 %) pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures a ensuite été étudié. Une série de catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à teneur variable en Au, comprises entre 0,1 et 11,9 %pds, a été préparée par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU). Nous avons mis en évidence pour la première fois un effet promoteur dû à l'ajout de H<sub>2</sub> dans le flux réactionnel pour ces catalyseurs dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par le propène. Nous avons montré que l'ajout de H<sub>2</sub> permet d'augmenter la conversion des NO<sub>x</sub> dans le domaine de températures entre 200 et 500 °C. Il est important de préciser que l'effet promoteur de H<sub>2</sub> n'a pu être observé que lorsque le nombre de sites actifs des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduit dans le réacteur a été suffisamment réduit, de 30 à 6 μmol d'or par dilution dans de l'alumine. La diminution du nombre de sites catalytiques a permis de limiter l'oxydation de H<sub>2</sub> et de rapprocher donc les températures d'oxydation de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> permettant ainsi de conserver de l'hydrogène dans le flux réactionnel lorsque le propène commence à réagir. Il a été aussi démontré qu'une augmentation de la conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> peut être obtenue en augmentant la concentration de H<sub>2</sub> dans le flux réactionnel. Ceci permet aussi de rapprocher les courbes d'oxydation de H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, ce qui semble être un paramètre crucial pour obtenir un effet promoteur notable de H<sub>2</sub>. À notre connaissance, notre étude est la première à révéler ce paramètre et à souligner son importance. Nous avons ensuite étudié l'influence de la teneur en Au sur les performances catalytiques des catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence et en l'absence de H<sub>2</sub>, dans le but d'élargir leur fenêtre d'activité vers les basses températures. Nous avons montré qu'à quantités d'or égales dans le réacteur, les performances catalytiques augmentent, dans le même domaine de températures, lorsque la teneur en Au diminue. Ceci a été attribué à

l'augmentation de la taille des particules d'or. La vitesse de rotation de formation de  $N_2$  dans la réduction sélective des  $NO_x$  par  $C_3H_6$  en présence de  $H_2$  à 250 °C a été estimée pour la première fois pour  $Au/Al_2O_3$  et s'est révélée être du même ordre de grandeur que celle estimée sur  $Ag/Al_2O_3$  dans les mêmes conditions.

Toujours dans le but d'améliorer les performances des catalyseurs à base d'or à basse température, une optimisation de ce système catalytique a été effectuée. Il a été montré que l'ajout de cérine au système  $Au/Al_2O_3$  provoquait un décalage du maximum de conversion des  $NO_x$  en  $N_2$  vers plus basses température (250 °C  $Au/CeO_2-Al_2O_3$  au lieu de 350 °C pour  $Au/Al_2O_3$ ) avec des sélectivités en  $N_2$  comparables. Cet effet a été confirmé dans notre étude. Nous avons néanmoins observé que l'ajout de cérine conduisait à une diminution de la conversion des  $NO_x$ . Nous avons montré qu'une teneur en  $CeO_2$  de 1%pds et une teneur en  $Au$  de 0,5 %pds permettait d'obtenir la meilleure activité catalytique à basse température pour le système  $Au/CeO_2-Al_2O_3$ , avec cependant une conversion inférieure à celle obtenue pour le système  $Au/Al_2O_3$ . Les résultats obtenus ont été interprétés selon la répartition d'or métallique (actif, en interaction avec l'alumine) et d'or cationique (inactif, en interaction avec la cérine) quantifiée pour la première fois pour le système  $Au/CeO_2-Al_2O_3$  par hydrogénation de butadiène.

Nous avons ensuite étudié les performances catalytiques d'un système bimétallique  $Au-Ag/Al_2O_3$  afin d'obtenir un système actif dès les basses températures. Nous avons choisi une méthode de préparation par dépôt séquentiel (dépôt de l'or par DPU puis imprégnation de l'argent à humidité naissante). Nous avons pu observer une augmentation de près de 30 % de la conversion des  $NO_x$  en  $N_2$  pour le catalyseur  $Ag(1,8\%pds)-Au(0,1\%pds)/Al_2O_3$  entre 200 et 350 °C uniquement en présence de  $H_2$ , par rapport au catalyseur  $Ag(1,8\%pds)/Al_2O_3$ . Nous avons néanmoins montré que cette augmentation n'était pas due à un effet coopératif entre  $Au$  et  $Ag$ , mais plutôt à la modification de l'alumine lors du dépôt de l'or par DPU, la première étape de la préparation des catalyseurs  $Ag-Au/Al_2O_3$ .

Cette étude exploratoire réalisée sur les catalyseurs bimétalliques nous a permis de mettre en œuvre une nouvelle méthode de préparation de catalyseurs  $Ag/Al_2O_3$  permettant d'obtenir de catalyseurs plus actifs pour la réduction des  $NO_x$  par le propène en présence de  $H_2$ . En effet, l'imprégnation de l'argent sur une alumine prétraitée dans des conditions proches de celle de la DPU (agitation dans l'eau à 80 °C pendant 24 heures) a conduit à une augmentation de la conversion des  $NO_x$  en  $N_2$  de près de 30 % sur un large domaine de

température (entre 200 et 450 °C) par rapport au catalyseur supporté sur une alumine non prétraitée et avec une sélectivité comparable. Cette amélioration a été attribuée à une augmentation de la dispersion de l'argent à la surface et/ou à une capacité plus élevée d'adsorption de NO<sub>x</sub> des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés à partir d'une alumine prétraitée, en raison de l'interaction de l'argent avec des nouveaux sites de l'alumine créés par le prétraitement hydrothermal.

En complément de cette étude, il serait intéressant d'examiner d'autres méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou encore de tester d'autres teneurs en or et argent, afin de trouver une formulation catalytique performante à plus basse température par rapport aux catalyseurs monométalliques. En revanche, je pense que la combinaison Au-Ag est loin d'être appropriée pour la réduction des NO<sub>x</sub> par les hydrocarbures. L'étude de l'influence de la teneur en Ag sur les performances catalytiques de catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supportés sur une alumine traitée à 80 °C dans la réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub> par le propène en présence de H<sub>2</sub> pourrait aussi être envisagée.

## RÉSUMÉ

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude approfondie de catalyseurs à base d'argent et d'or dans la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Pour le système Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons réussi à fournir une explication rationnelle de l'origine de l'existence d'un optimum d'activité pour une teneur en Ag de l'ordre de 2 %pds reporté à plusieurs reprises. La caractérisation par NO<sub>x</sub>-TPD des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis d'attribuer l'origine de cet optimum à la teneur maximale en Ag pour laquelle la dispersion quasi-atomique de l'argent est préservée. Nous avons aussi démontré pour la première fois que l'activité des catalyseurs Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réduction des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en présence de H<sub>2</sub> augmentait lorsque la teneur en Ag diminuait. Ceci a été expliqué par l'augmentation du nombre de sites du support pouvant adsorber les NO<sub>x</sub> lorsque la teneur en Ag diminue. Le système catalytique Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été également étudié. En diminuant le nombre de sites d'or dans le réacteur, un effet promoteur de H<sub>2</sub> a été mis en évidence pour la première fois pour ce système dans la réduction des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Cet effet promoteur était plus important lorsque la teneur en Au diminuait. L'activité catalytique du système Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été optimisée, le catalyseur présentant 1%pds en CeO<sub>2</sub> et 0,5%pds en Au a montré la meilleure conversion des NO<sub>x</sub>. L'activité catalytique d'un système Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a également été examinée mais trouvée moins intéressante que celles des systèmes monométalliques. La conversion des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> en présence de H<sub>2</sub> sur un catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pu être améliorée de près de 30 % en déposant l'argent sur un support prétraité hydrothermalement.

**Mots clés :** Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, effet de H<sub>2</sub>, réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub> par C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, bimétallique, préparation du catalyseur.

### **Towards a further understanding of the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by propene on alumina supported silver and gold catalysts**

#### ABSTRACT

This work provides further insights into C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR on alumina supported silver and gold catalysts. The origin of the optimum loading of 2 wt% of Ag on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> was elucidated with the help of an original characterization method (NO<sub>x</sub>-TPD). The optimum loading was attributed to the maximum loading of silver on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which highly dispersed Ag species are preserved. Our study highlights for the first time that the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR catalytic performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples improved in the 150-550 °C temperature domain as the Ag loading decreased well below 2 wt%. A detailed kinetic study of H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR was performed and led us to conclude that the unexpected higher catalytic performance of the Ag samples with the lower Ag surface densities was attributed to the higher concentration of active sites on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporting oxide able to chemisorb NO<sub>x</sub> species. Regarding Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, our work provides the first experimental evidence of an H<sub>2</sub> effect in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. This effect could only be observed when the number of Au catalytic sites in the reactor was decreased. The influence of the Au loading on the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR was investigated. Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was optimized with addition of ceria. Among the Au/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts evaluated, the sample containing 0.5 wt% Au and 1 wt% CeO<sub>2</sub> exhibited the best NO<sub>x</sub> conversion in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR at low temperature (from 150 °C). The catalytic activity of bimetallic Au-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts was investigated in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR and H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR. Finally, NO<sub>x</sub> conversion to N<sub>2</sub> on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR could be improved substantially by nearly 30 % when silver is added on hydrothermally pretreated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

**Keywords:** Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> effect, Selective catalytic reduction, Kinetics, NO<sub>x</sub>-TPD, bimetallic, catalyst, preparation of catalyst.

