Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par **École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale des **Sciences Chimiques Balard**

Et de l'unité de recherche UMR 5253 - Institut Charles Gerhardt de Montpellier

Spécialité **Chimie et Physicochimie des matériaux**

Présentée par **Charlotte KIEFFER**

Étude d'un catalyseur commercial de NH_3-SCR à base de zéolithe échangée au cuivre : activité catalytique, sélectivité, stabilité hydrothermale

Soutenue le 13 Décembre 2013 devant le jury composé de

M. Pascal GRANGER, Professeur, Université de Lille 1	Rapporteur
Mme Anne GIROIR-FENDLER, Professeure, Université de Lyon 1	Rapporteur
M. Eduard IOJOIU, Docteur, Volvo Powertrain	Examinateur
M. Vasile HULEA, Professeur, ENSC, Montpellier	Examinateur
M. Jacques LAVY, Chef de Projet, IFP Energies nouvelles, Lyon	Examinateur
M. Gérard DELAHAY, Directeur de Recherche, ENSC, Montpellier	Directeur de Thèse

ENSCM CHIMIE Montpellier

IFP Energies nouvelles

Abréviations

BAS : Brönsted Acidic Sites (Sites Acides de Brönsted)

BET : Brunauer-Emmett-Teller

CCFA : Comité des Constructeurs Français d'Automobiles

CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique

COV : Composés Organiques Volatils

CVD : Chemical Vapor Deposition

DOC : Diesel Oxydation Catalyst (Catalyseur d'Oxydation Diesel)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (spectrométrie en énergie)

EFAL : Extra-Framework Aluminium (aluminium extra-réseau)

EGR : Exhaust Gas Recirculation (Recirculation des Gaz d'Échappement)

FàP : Filtre à Particules

FX : Fluorescence X

GES : Gaz à Effet de Serre

HC : Hydrocarbures

HCNM : Hydrocarbures Non Méthanique

ICDD : International Center for Diffraction Data

IR : Infrarouge

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

LAS : Lewis Acidic Sites (Sites Acides de Lewis)

LNT : Lean NO_X-Trap (Piège à NO_X)

PM : Particulate Matters (Particules)

PRG : Pouvoir de Réchauffement Global

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

SCR : Selective Catalytic Reduction (Réduction Catalytique Sélective)

SNCR : Selective Non Catalytic Reduction (Réduction Sélective Non Catalytique)

TPD : Temperature-Programmed Desorption (Désorption en Température Programmée)

TPR : Temperature-Programmed Reduction (Réduction en Température Programmée)

VP : Véhicules particuliers

VUL : Véhicules utilitaires légers

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie Photo-électronique à rayons X)

Sommaire

Abréviations **4**

Sommaire **7**

Introduction générale **12**

1 Étude bibliographique **16**
1.1 Contexte 16
1.1.1 Pollution environnementale 16
1.1.2 Origine des NO_X 17
1.1.3 Normes d'émissions européennes 18
1.2 Méthodes de post-traitement des NO_X 19
1.2.1 Piège à NO_X (LNT) 19
1.2.2 Réduction Sélective Catalytique (SCR) 20
1.3 Concept de la NH_3-SCR 21
1.3.1 Principe de fonctionnement 21
1.3.2 Catalyseurs de NH_3-SCR 23
1.3.2.1 Catalyseurs de type oxyde de vanadium 23
1.3.2.2 Catalyseurs de type zéolithique 24
1.3.2.2.1 Qu'est ce qu'une zéolithe ? 25
1.3.2.2.2 Application des zéolithes à la NH_3-SCR 27
1.4 État de l'art de la NH_3-SCR sur zéolithes échangées au fer et au cuivre 29
1.4.1 Adsorption des réactifs 30
1.4.1.1 Adsorption-désorption de NH_3 30
1.4.1.2 Adsorption-désorption des NO_X 32
1.4.1.2.1 NO_2 32
1.4.1.2.2 $NO+O_2$ 33
1.4.1.2.3 Sites d'adsorption des NO_X 35
1.4.2 Schéma réactionnel de la NH_3-SCR sur zéolithe-Cu et -Fe 36
1.4.2.1 Réactions de SCR 36
1.4.2.2 Schéma réactionnel global de la NH_3-SCR sur zéolithe-Cu 39
1.4.3 Comparaison activité/sélectivité de la NH_3-SCR des NO_X sur zéolithe-Cu et -Fe 39
1.4.3.1 Standard-SCR 39
1.4.3.2 Fast-SCR 42
1.4.3.3 NO_2-SCR 44
1.4.4 Réactions secondaires 46
1.4.4.1 Formation de N_2O 46
1.4.4.2 Oxydation de NH_3 48
1.5 Synthèse 50

Références bibliographiques **52**

2 Description des moyens et méthodologie mise en œuvre **59**
2.1 Techniques de caractérisation physico-chimique 59
2.1.1 Microscopie Électronique à Balayage 59
2.1.2 Isotherme d'adsorption-désorption d'azote 60
2.1.3 Fluorescence X 61
2.1.4 Diffraction des Rayons X 61
2.1.5 Résonnance Magnétique Nucléaire 62
2.1.6 Spectroscopie Photo-électronique à rayons X 63
2.1.7 Spectroscopie UV-visible 63
2.1.8 Adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie Infrarouge 63
2.1.8.1 CO/NO 63
2.1.8.2 Pyridine/NH_3 64
2.1.9 Réduction en Température Programmée 65
2.2 Tests catalytiques 65

2.2.1 Description des échantillons utilisés 65
2.2.2 Description du BGS 66
2.2.3 Description des tests catalytiques 67

3 Caractérisation du catalyseur à l'état frais 73
3.1 Caractérisation physico-chimique du catalyseur à l'état frais 74
3.1.1 Morphologie du catalyseur 74
3.1.1.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 74
3.1.1.2 Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 76
3.1.2 Analyse élémentaire 78
3.1.3 Caractérisation de la zéolithe (DRX, RMN ^{27}Al et ^{29}Si) 80
3.1.4 Caractérisation du cuivre (XPS, UV-visible, IR, TPR-H_2) 82
3.1.5 Caractérisation de l'acidité du catalyseur 91
3.1.6 Conclusion 95
3.2 Réactivité du catalyseur 96
3.2.1 Adsorption-désorption des réactifs 96
3.2.1.1 Adsorption-désorption de NH_3 96
3.2.1.1.1 Identification et quantification des sites d'adsorption de NH_3 97
3.2.1.1.2 Compétition d'adsorption NH_3/H_2O 99
3.2.1.2 Adsorption-désorption des NO_X 101
3.2.1.2.1 Adsorption-désorption de NO_2 101
3.2.1.2.2 Oxydation de NO et adsorption-désorption de NO+O_2 103
3.2.2 Oxydation de NH_3 106
3.2.3 Conversion des NO_X 107
3.2.3.1 Conditions Standard-SCR 107
3.2.3.2 Conditions Fast-SCR 109
3.2.3.3 Conditions NO_2-SCR 111
3.2.3.4 Synthèse 114
3.3 Conclusion 114

Références bibliographiques 117

4 Étude de la stabilité du catalyseur 123
4.1 Étude bibliographique 123
4.2 Impact de la nature du cuivre 127
4.2.1 Protocole expérimental 127
4.2.2 Traitement rédox 128
4.2.3 Caractérisations physico-chimiques 128
4.2.3.1 Structure de la zéolithe (Isotherme d'adsorption-désorption de N_2, RMN ^{27}Al) 128
4.2.3.2 Caractérisation du cuivre 130
4.2.3.3 Caractérisation de l'acidité du catalyseur (IR) 134
4.2.3.4 Conclusion 136
4.2.4 Impact du traitement rédox sur l'activité du catalyseur 137
4.2.4.1 Adsorption de NH_3 137
4.2.4.2 Adsorption des NO_X 139
4.2.4.3 Oxydation de NH_3 140
4.2.4.4 Conversion des NO_X 141
4.2.5 Conclusion 143
4.3 Vieillissement hydrothermal 143
4.3.1 Protocole de vieillissement 143
4.3.2 Impact du vieillissement sur la phase active 144
4.3.2.1 Évolution texturale et structurale de la zéolithe 144
4.3.2.1.1 Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 144
4.3.2.1.2 DRX 145
4.3.2.1.3 RMN ^{27}Al 147
4.3.2.1.4 Synthèse 148
4.3.2.2 Caractérisation du cuivre 148
4.3.2.2.1 UV-visible 148
4.3.2.2.2 Adsorption de CO suivie par IR 149
4.3.2.2.3 Adsorption de NO suivie par IR 150

4.3.2.2.4 TPR-H_2 152
4.3.2.2.5 Synthèse 154
4.3.2.3 Caractérisation de l'acidité du catalyseur 154
4.3.2.4 Conclusion 156
4.3.3 Impact du vieillissement hydrothermal sur l'activité du catalyseur 157
4.3.3.1 Adsorption de NH_3 157
4.3.3.2 Adsorption des NO_X 160
4.3.3.3 DeNO_X 160
4.3.3.3.1 Conditions Standard-SCR 160
4.3.3.3.2 Conditions Fast-SCR 162
4.3.3.3.3 Conditions NO_2-SCR 163
4.3.4 Synthèse 165
4.4 Conclusion 166

Références Bibliographiques 168

Conclusion générale 173

Perspectives 177

Index des figures 180

Index des tableaux 186

Annexe A : Protocole de décollement du washcoat par choc thermique 189

Annexe B : Techniques de caractérisation physico-chimique 191

Annexe C : Description des analyseurs (BGS) 196

Annexe D : Schéma réactionnel de NH_3-SCR 199

Introduction générale

Introduction générale

Les motorisations Diesel, avantageuses d'un point de vue consommation et émission de CO_2, sont en revanche émettrices d'oxyde d'azote (NO_X) et de particules. Depuis déjà de nombreuses années, les législations mettent en place des normes de plus en plus sévères pour réduire ces émissions polluantes qui sont néfastes pour l'homme et l'environnement. Ce sera encore le cas avec la prochaine norme européenne Euro 6 pour les véhicules légers, où une réduction de près de 56% des NO_X émis, par rapport au seuil actuel, sera requise.

Pour respecter ces normes, les actions sur le moteur ne suffisent plus et la mise en place de systèmes de post-traitement adéquats est nécessaire. Plusieurs systèmes ont été développés ces dernières années. On trouve notamment le Filtre à Particules (FàP), mis en place depuis 2000, qui pourra être couplé à un Piège à NO_X (PàNO_X) ou à l'urée-SCR (Selective Catalytic Reduction) pour le traitement des NO_X.

L'urée-SCR est reconnue comme étant le système le plus performant pour la réduction des NO_X en milieu pauvre (excès d'oxygène). Inspiré des procédés de traitement des NO_X des installations fixes, ce système est appliqué aux poids-lourds depuis 2005 et consiste à injecter de l'urée (source d'ammoniac) dans la ligne d'échappement pour réduire les NO_X en N_2 sur un catalyseur de SCR. En 2010, ce procédé était en phase d'application sur les véhicules légers. Le choix du type de catalyseur est important et l'un des critères de sélection, outre son efficacité initiale, et le maintien de cette efficacité dans le temps.

Parmi les catalyseurs commercialisables, les zéolithes échangées au cuivre apparaissent comme étant les meilleures formulations pour cette application, avec une forte activité à basse température et une faible dépendance au rapport NO_2/NO_X.

L'objectif principal de cette étude est d'appréhender les processus intervenant dans la perte d'activité au cours du temps de fonctionnement, proches des conditions réelles, d'un catalyseur commercial à base de zéolithe échangée au cuivre. Pour atteindre cet objectif, il nous est apparu important dans un premier temps de définir les techniques physico-chimiques adaptées pour la caractérisation de ce type de catalyseur afin de pouvoir apprécier ensuite l'évolution des propriétés du matériau en fonction de la sévérité du vieillissement et son impact d'un point de vue activité catalytique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'état de l'art de la NH_3-SCR, avec une attention particulière pour les catalyseurs à base de zéolithe échangée au cuivre.

Le second chapitre présente les différents outils utilisés et la méthodologie mise en œuvre.

Le troisième chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à la caractérisation physico-chimique de notre catalyseur à l'état frais avec une étude de sa composition (FX, MEB), de sa structure (Isotherme d'adsorption-désorption de N_2, DRX, RMN), de l'état du cuivre (UV-visible, IR CO/NO, TPR-H_2) et de son acidité (IR NH_3/pyridine). La seconde traite de sa caractérisation catalytique pour les différentes fonctions identifiées (stockage des réactifs, oxydation, $DeNO_X$) avec l'étude au BGS.

Le quatrième chapitre traite de la stabilité du catalyseur. Il est composé d'une étude bibliographique, de l'analyse de l'impact de la nature du cuivre puis du vieillissement hydrothermal sur l'activité du catalyseur. Il se base sur des caractérisations physico-chimiques et catalytiques avec comme références les données obtenues au chapitre précédent.

Enfin nous conclurons et donnerons les perspectives de cette étude.

Chapitre 1
Étude bibliographique

1 Étude bibliographique

1.1 Contexte

1.1.1 Pollution environnementale

La pollution à l'échelle mondiale est à l'origine de certains phénomènes tels que la destruction de la couche d'ozone O_3 stratosphérique ou l'augmentation de l'effet de serre. Ce dernier est un phénomène d'origine naturel mais susceptible d'entraîner un réchauffement climatique global. Il a pu être observé au cours du 20ème siècle et au début du 21ème et a été attribué aux activités humaines, à travers l'augmentation des émissions anthropiques en Gaz à Effet de Serre (GES) tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'ozone (O_3), le protoxyde d'azote (N_2O)...[1].

Selon le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), en France, le secteur des transports est la première source d'émissions de GES avec près de 25% des émissions en équivalent CO_2 pour l'année 2011 [2].

Un autre problème majeur à l'échelle plus locale concerne la pollution photochimique. C'est un ensemble de phénomènes complexes qui conduit à la formation d'ozone troposphérique et d'autres composés oxydants à partir de polluants primaires tels que les oxydes d'azote NO_X et les composés organiques volatils (COV). Communément appelé *smog* (combinaison de *smoke*, la fumée, et de *fog*, le brouillard), ces brouillards de pollution photochimique apparaissent principalement dans les grandes agglomérations.

En plus d'être précurseurs à la formation d'ozone troposphérique, les oxydes d'azote sont impliqués dans la formation des pluies acides, l'eutrophisation des eaux et, dans une moindre mesure, la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique.

De plus, il faut souligner que ces composés sont nocifs pour l'homme. En effet, même à faible concentration, ils sont irritants et peuvent provoquer une altération des voies respiratoires, en particulier pour le NO_2 [3]. Ce sont principalement les enfants, les personnes âgées et celles présentant des difficultés respiratoires qui sont les plus sensibles à la pollution par les NO_X.

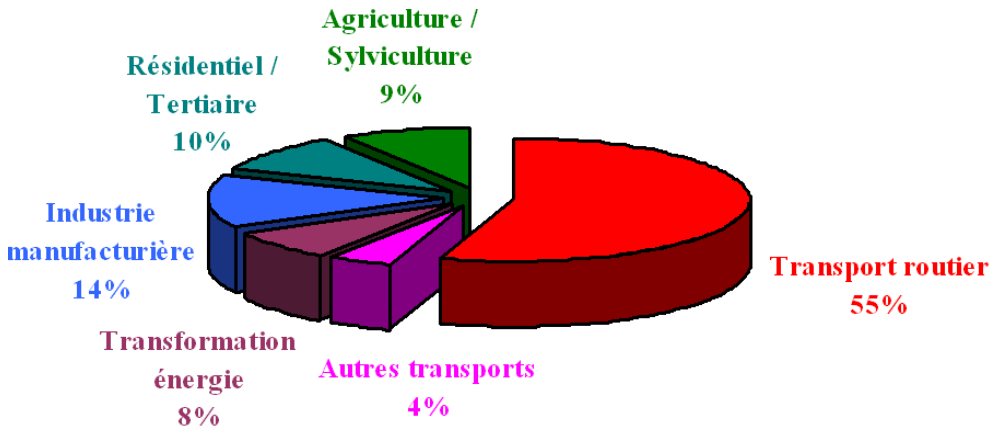


Figure 1 : Émission de NO_X par secteur d'activité en France pour l'année 2012 [2].

D'après les données du CITEPA rapportées dans la Figure 1, plus de la moitié des émissions des oxydes d'azote, rejetées en France en 2012, provient des transports routiers, et en particulier du parc des véhicules Diesel [2, 4], puisque celui-ci est majoritaire (plus de 65%[a] au 1er janvier 2012 selon le Comité des Constructeurs Français d'Automobiles (CCFA) [5]), et qui, à ce jour, ne sont pas encore traités en sortie moteur, contrairement aux véhicules essence (catalyseur 3-voies, voir § 1.2).

1.1.2 Origine des NO_X

Dans le cas du transport automobile, les oxydes d'azote, communément composés de NO et NO_2, sont principalement formés dans la chambre de combustion à partir de l'azote et de l'oxygène de l'air à très haute température (1300°C), on parle alors de NO_X "thermique", principale voie de formation des NO_X. Zeldovich [6] propose les étapes suivantes pour la formation de NO :

$$N_2 + O^{\bullet} \rightarrow NO + N^{\bullet} \qquad (I\text{-}1)$$

$$N^{\bullet} + O_2 \rightarrow NO + O^{\bullet} \qquad (I\text{-}2)$$

$$N^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow NO + H^{\bullet} \qquad (I\text{-}3)$$

Les réactions (I-1) et (I-2) se produisent en présence d'un excès d'oxygène, alors que la réaction (I-3) va se produire en mélange riche avec la formation de radicaux hydroxyles. Ces réactions sont fortement dépendantes de la température (plus la température est élevée, plus la formation de NO est importante), mais également du temps de séjour et de la concentration en O_2.

[a] Prise en compte des véhicules particuliers (VP), véhicules utilitaires légers (VUL), poids-lourds, tracteurs routiers et autobus-autocar.

Une seconde voie de formation a lieu en milieu très riche, on parle alors de NO_X "prompt". Dans ce cas, la formation de NO se fait à partir de radicaux azotés et d'hydrocarbures entraînant la formation de l'intermédiaire HCN qui est ensuite oxydé en NO.

Des oxydes d'azote peuvent également se former à partir des composés azotés présents dans le combustible (NO_X "fuel"). Les liaisons C-N étant beaucoup plus faibles que la liaison N-N, cette voie de formation est plus rapide que dans le cas des deux autres mécanismes. Elle est dépendante de la température de la flamme, ainsi que de la nature des composés azotés et passe par la formation d'intermédiaires NH_3 et HCN.

1.1.3 Normes d'émissions européennes

La législation européenne, entre autres, est de plus en plus sévère sur les émissions polluantes des moteurs Diesel et à essence. Les normes d'émissions, dont le cadre légal est constitué d'un ensemble de directives, se succèdent depuis plus de 20 ans. Ces normes concernent pour le moment les émissions de NO_X, d'hydrocarbures (HC), de monoxyde de carbone CO et de particules et sont classées par types de véhicules : véhicules particuliers (VP), véhicules utilitaires légers (VUL), poids-lourds, bus, 2 roues, véhicules non routiers. Le Tableau 1 présente les normes d'émissions européennes pour les VP et VUL à motorisation Diesel et essence.

Tableau 1 : Normes d'émissions européennes en g/km pour les VP et VUL essence et Diesel [7].

Normes		**Euro 3**	**Euro 4**	**Euro 5**	**Euro 6**
Date d'entrée en vigueur		**01/2000**	**01/2005**	**09/2009**	**09/2014**
Essence	**CO**	2,3	1,0	1,0	1,0
	HC	0,2	0,1	0,1	0,1
	HCNM [b]	-	-	0,068	0,068
	NO_X	0,15	0,08	0,06	0,06
	PM [c]	-	-	0,005	0,0045
Diesel	**CO**	0,64	0,5	0,5	0,5
	HC + NO_X	0,56	0,3	0,23	0,17
	NO_X	0,5	0,25	0,18	0,08
	PM [c]	0,05	0,025	0,0045	0,0045

Dans le cas des véhicules légers de type Diesel (VP et VUL), la norme Euro 5 actuellement en vigueur s'est focalisée sur la réduction des particules émises à l'échappement, ce qui a nécessité la mise

[b] HCNM : Hydrocarbures Non Méthanique.
[c] PM : Particulate Matter.

en place de Filtres à Particules (FàP). La prochaine norme Euro 6 quant à elle exige une diminution de près de 56% des NO_X émis.

Notons que la norme Euro 7 toujours en discussion, prendra certainement en compte d'autres polluants tels que l'ammoniac et le protoxyde d'azote, sous-produits de certaines technologies de deNO_X utilisées en motorisation Diesel pour atteindre les futures normes.

1.2 Méthodes de post-traitement des NO_X

La combustion en motorisation essence se fait dans des conditions stœchiométriques : mélange carburant/air à richesse 1. Les gaz émis par ces moteurs contiennent des quantités importantes de CO, HC et NO_X. Un catalyseur 3-voies, placé dans la ligne d'échappement, permet d'oxyder le CO et les HC imbrûlés tout en réduisant les NO_X.

Les motorisations Diesel fonctionnent en large excès d'air (mélange pauvre), ce qui est plus avantageux d'un point de vue consommation de carburant par rapport à une motorisation essence. Des réglages moteur optimisés, intégrant la Recirculation des Gaz d'Échappement (EGR) et combinés avec l'utilisation d'un catalyseur 2-voies, ont permis jusqu'à 2009 de respecter les normes européennes. Ce catalyseur appelé catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) a pour rôle de convertir les HC et le CO. Néanmoins, pour le respect des normes Euro 6 des véhicules légers, de nouveaux systèmes de post-traitement sont nécessaires pour réduire les NO_X. Aujourd'hui, deux technologies sont disponibles sur le marché : le Piège à NO_X (LNT : Lean NO_X-Trap) et la Réduction Catalytique Sélective (SCR : Selective Catalytic Reduction).

1.2.1 Piège à NO_X (LNT)

Cette technologie se base sur des basculements de richesse avec l'utilisation de catalyseurs à base d'un matériau stockant (en général de l'oxyde de baryum BaO) et de métaux précieux (Pt, Pd, Rh). Pendant les phases pauvres (excès d'oxygène, régime normal), les oxydes d'azote sont stockés sous la forme de nitrates sur BaO. Un bref passage en phase riche (déficit en oxygène) de quelques secondes permet le déstockage des NO_X qui sont ensuite réduits en N_2 grâce à des réducteurs (CO, H_2, HC) présents dans la ligne d'échappement, tel que le montre la Figure 2.

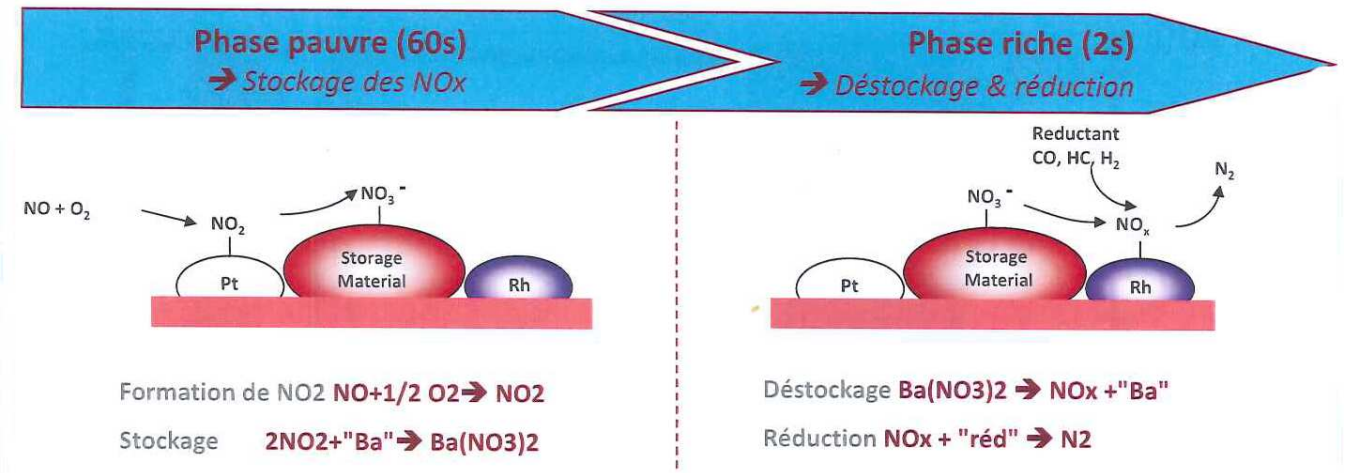


Figure 2 : Principe de fonctionnement du Piège à NO_X.

Malgré une bonne efficacité de conversion des NO_X, cette technologie présente de nombreux inconvénients. En effet, elle nécessite un contrôle moteur adapté pour assurer les transitions riche/pauvre avec l'injection de gazole dans le cylindre (ou dans la tubulure d'échappement) pour les phases riches, ce qui entraine une surconsommation non négligeable. De plus, les catalyseurs utilisés sont sensibles au soufre (issu du carburant ou du lubrifiant) qui désactive la fonction de stockage et de réduction des NO_X. Un passage à haute température (T > 650°C) est nécessaire pour régénérer le catalyseur, mais ceci entraine un frittage de BaO et des métaux précieux, et une perte d'activité au fil du temps [8-9].

1.2.2 Réduction Sélective Catalytique (SCR)

La SCR des NO_X nécessite elle aussi l'utilisation d'un réducteur qui est injecté dans la ligne d'échappement en amont du catalyseur de SCR afin de réduire les NO_X en azote. Deux types de réducteurs sont majoritairement utilisés :

- les hydrocarbures (typiquement le gazole), on parlera de HC-SCR [10-14].
- l'ammoniac, on parlera alors de NH_3-SCR.

Des études ont été également faites sur de la SCR par de l'éthanol [15-24], du méthane [25-29] ou de l'hydrogène [30-32] sur différents types de catalyseurs (Ag/Al_2O_3 [15-21, 28-29], zéolithes [21-23, 25-27], Pt supporté [30-32], ...).

En absence de catalyseur, la réduction des NO_X par l'ammoniac ne peut s'effectuer qu'à très haute température (850-1050°C) [33-34]. Ce procédé, appelé Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR : Selective Non Catalytic Reduction), est utilisé pour éliminer les NO_X des effluents gazeux de certains procédés industriels. L'ajout d'un catalyseur permet d'abaisser significativement la température de

réaction. On utilise généralement des catalyseurs à base d'oxydes mixtes supportés ou de zéolithes échangées avec des métaux de transition, bien moins coûteux que les catalyseurs à base de métaux précieux pour le LNT (voir § 1.3.2).

La NH_3-SCR a d'abord largement été utilisée pour des applications fixes (incinérateurs, industries, centrales électriques, thermiques...) [35] avant d'être employée sur poids-lourds dès 2005 en Europe. Pour une application mobile, cette technologie a dû être adaptée en raison des difficultés de stockage, de transport et de toxicité de l'ammoniac. Ainsi, l'ammoniac est générée *in situ* par hydrolyse d'une solution aqueuse d'urée.

Plus efficace que le Piège à NO_X, elle est aussi très contraignante. En effet, l'ajout d'un nouveau fluide à bord du véhicule implique des contraintes d'encombrement, de poids et de coût. Elle nécessite également la mise en place d'un système de contrôle complexe pour gérer l'injection du réducteur suivant de nombreux paramètres (température de la ligne d'échappement, concentration en NO_X, chargement en NH_3 du catalyseur,...).

1.3 Concept de la NH_3-SCR

1.3.1 Principe de fonctionnement

Pour pallier le problème d'utilisation de l'ammoniac dans les transports, l'urée a été proposée comme source de réducteur [36]. Une fois injectée dans la ligne d'échappement, elle va se décomposer en ammoniac selon une étape de thermolyse de l'urée (I-4) puis d'hydrolyse de HNCO (I-5).

$$(NH_2)_2CO \rightarrow HNCO + NH_3 \qquad (I\text{-}4)$$

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \qquad (I\text{-}5)$$

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \qquad (I\text{-}6)$$

L'étape de thermolyse est une réaction rapide qui a lieu dans la ligne d'échappement en phase gaz. C'est une réaction endothermique (ΔH = + 185,5 kJ/mol dans les conditions standard de pression et de température) alors que la réaction d'hydrolyse de HNCO est une réaction exothermique (ΔH = - 95,9 kJ/mol dans les conditions standards de pression et de température) [37]. Ces deux réactions sont fortement dépendantes de la température de la ligne d'échappement et du temps de séjour [38]. La réaction d'hydrolyse est aussi plus rapide que les réactions de SCR, donc en l'absence de catalyseur d'hydrolyse dans la ligne d'échappement, elle s'achèvera sur le catalyseur SCR [38]. Ainsi, deux moles d'ammoniac sont libérées par mole d'urée : réaction (I-6).

L'urée est un composé non toxique, biodégradable, soluble dans l'eau et stable, facile à manipuler, peu coûteux et déjà disponible industriellement (utilisation actuelle en agriculture principalement). En Europe, le produit utilisé en série depuis 2005 sur les poids lourds est une solution aqueuse d'urée à 32,5% massique qui gèle à -11°C (utilisation d'additifs ou d'un système de chauffage du réservoir et des lignes d'alimentation pour des températures inférieures), commercialisée sous la dénomination AdBlue®. C'est la solution urée-SCR qui a été retenue pour les véhicules légers par de nombreux constructeurs automobiles pour atteindre les normes Euro 6.

La Figure 3 représente schématiquement la ligne d'échappement ainsi que le système d'injection d'urée comprenant le réservoir, la pompe d'injection et le système de contrôle d'injection. L'injection d'urée se fait en aval du catalyseur d'oxydation (DOC) généralement à base de platine. En plus d'oxyder les HC imbrûlés et le CO en sortie moteur, il permet également de convertir une partie du NO en NO_2, réaction importante, comme nous le verrons ultérieurement.

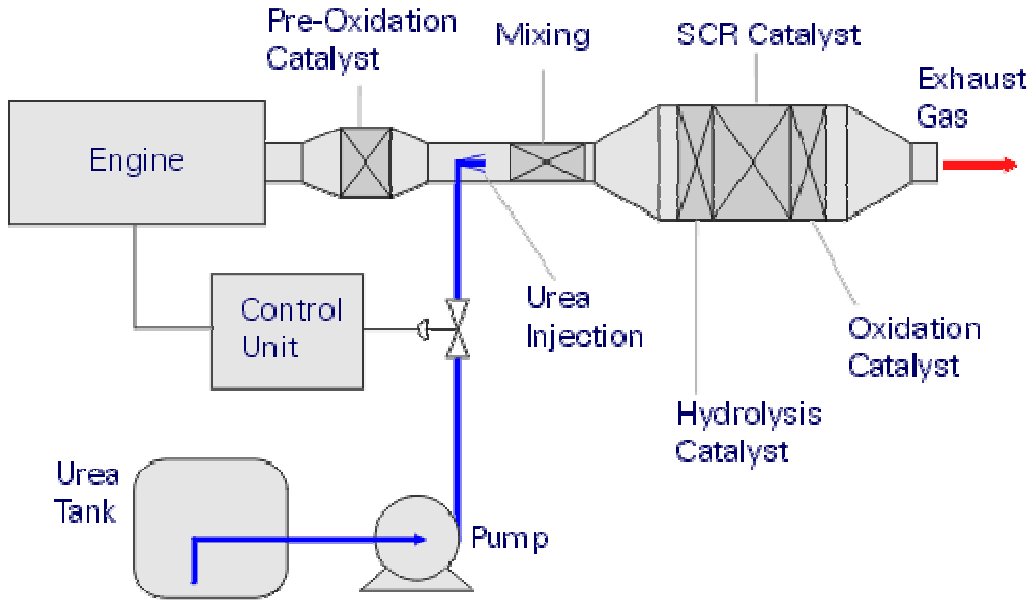


Figure 3 : Schéma de la ligne d'échappement et du système d'injection d'urée [39].

L'injection d'urée dans la ligne d'échappement se fait à partir de 180°C afin d'éviter tout problème de dépôt solide sur les parois de la ligne d'échappement ou sur le catalyseur. Parmi ces dépôts, on peut trouver des produits de décomposition de l'urée (biuret, ammélide, amméline, mélamine), ainsi que des produits de polymérisation de HNCO (formation d'acide cyanurique) [40].

Un mixeur est placé juste après l'injection d'urée afin d'avoir une distribution la plus homogène possible de l'urée dans la ligne d'échappement et permettre ainsi une meilleure décomposition en

ammoniac. Un premier catalyseur optionnel d'hydrolyse d'urée peut être placé en amont du catalyseur de SCR. Puis vient le catalyseur SCR, qui va permettre de réduire les NO_X en N_2. Trois réactions principales sont possibles suivant la composition du mélange de gaz (rapport NO_2/NO_X) : la Standard-SCR (I-7), la Fast-SCR (I-8) et la NO_2-SCR (I-9).

$$\underline{NO_2/NO_X < 0{,}5} : \quad 2NO + 2NH_3 + ½\ O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}7)$$

$$\underline{NO_2/NO_X = 0{,}5} : \quad NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}8)$$

$$\underline{NO_2/NO_X > 0{,}5} : \quad 6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \qquad (I\text{-}9)$$

Enfin, un dernier catalyseur, également optionnel, peut être placé en aval du catalyseur SCR. C'est un catalyseur d'oxydation, appelé également catalyseur de *clean-up*, qui va permettre d'oxyder le NH_3 en surplus qui peut être relargué en sortie du catalyseur SCR (*NH_3-slip*).

Dans la ligne d'échappement se rajoute le FàP pour le traitement des particules. Il peut être placé avant ou après le catalyseur de SCR, suivant la stratégie adoptée par le constructeur.

1.3.2 Catalyseurs de NH_3-SCR

Actuellement, deux types de catalyseurs sont commercialisés pour la NH_3-SCR : les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium, et ceux de nature zéolithique.

1.3.2.1 Catalyseurs de type oxyde de vanadium

Largement utilisés pour la NH_3-SCR sur les installations fixes [6], ils ont par la suite été développés pour les poids-lourds. Ce sont des catalyseurs composés d'oxyde de vanadium V_2O_5 sur un support oxyde de titane TiO_2. Afin d'augmenter leur stabilité hydrothermale, de l'oxyde de tungstène (WO_3) a été rajouté.

Ils possèdent une fenêtre d'activité comprise entre 250 et 500°C [41], comme nous pouvons le voir sur la Figure 4, et sont très sélectifs en dessous de 400°C. Cependant, on observe une sélectivité importante envers N_2O aux températures plus élevées, attribuée principalement à l'oxydation de NH_3 [42-43] (Figure 5).

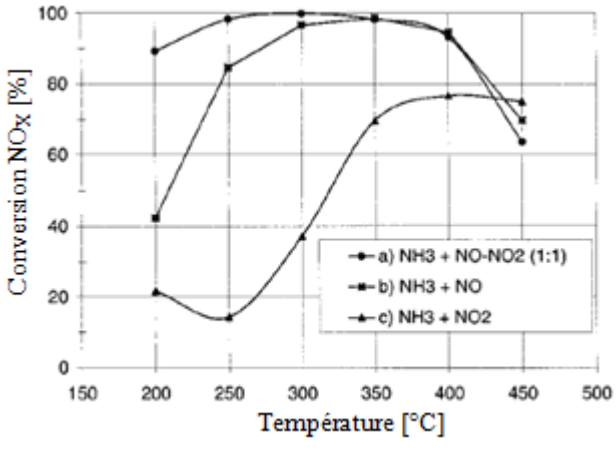


Figure 4 : Efficacité de conversion des NO_X d'un catalyseur V_2O_5-WO_3/TiO_2 en fonction de la température pour différentes compositions du mélange réactionnel [41].

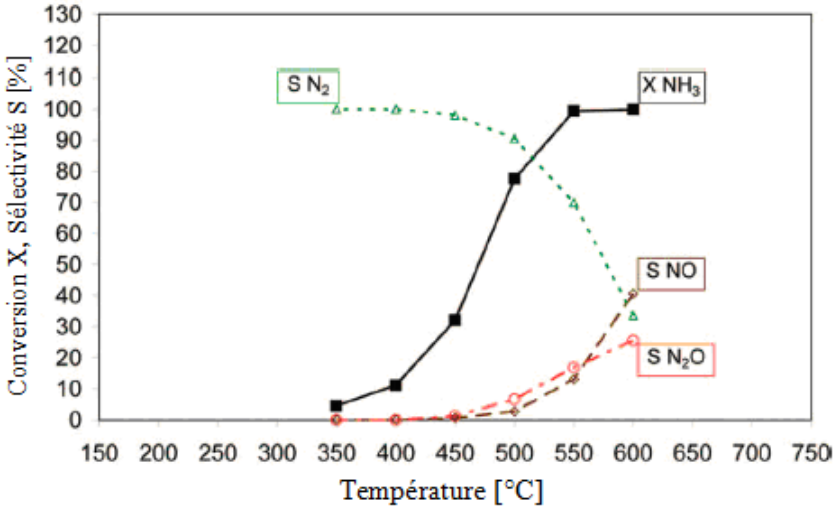


Figure 5 : Sélectivités en N_2, N_2O et NO, en fonction de la température, pour la réaction d'oxydation de NH_3 pour un catalyseur V_2O_5-WO_3/TiO_2 [43].

De plus, ce type de catalyseur se désactive à haute température avec une possible sublimation de V_2O_5 pour des températures supérieures à 650°C [42, 44], composé fortement toxique et nocif pour l'environnement.

1.3.2.2 Catalyseurs de type zéolithique

Afin de pallier aux problèmes liés aux catalyseurs à base de vanadium, d'autres catalyseurs ont été développés; tels que les zéolithes échangées par des métaux de transition (Cu et Fe principalement).

1.3.2.2.1 Qu'est ce qu'une zéolithe ?

Connues depuis de nombreuses années, les zéolithes (du grec *zeô*, bouillir et *lithos*, pierre) sont des aluminosilicates cristallins microporeux de formule chimique générale $M_{X/N}[(AlO_2)_X(SiO_2)_Y].zH_2O$, avec M le cation compensateur de charge.

La charpente d'une zéolithe est formée d'un enchaînement d'unités élémentaires tétraédriques, SiO_4 et AlO_4^-, liées par leurs sommets, comme le montre la Figure 6, ce qui leur confère une structure tridimensionnelle particulière faite de canaux et/ou de cages de différentes tailles et géométries.

En plus de ces propriétés texturales, chaque atome d'aluminium de charpente induit une charge négative qui peut être compensée par des protons H^+ ou encore par des cations qui peuvent être de différentes natures comme les métaux de transition (Cu, Fe, Ag, Cr, ...).

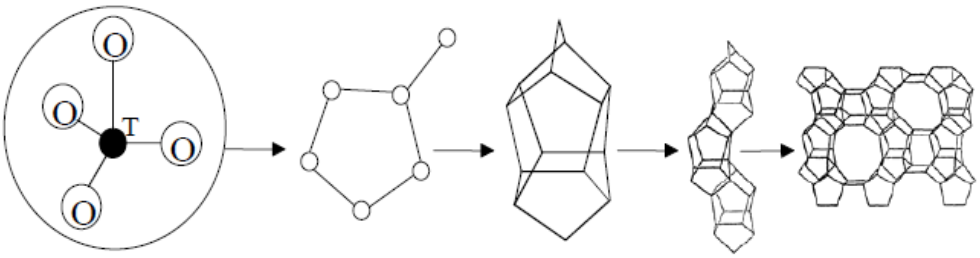
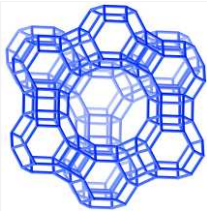
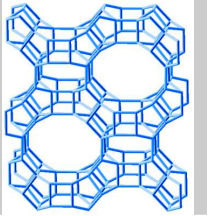
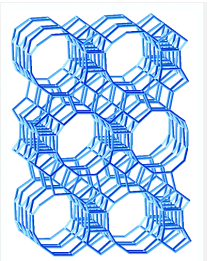
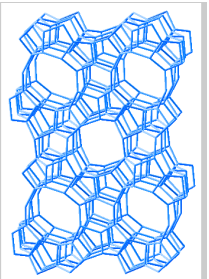
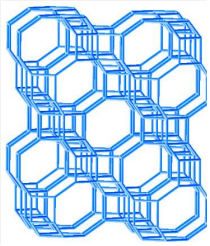


Figure 6 : Structure tri-dimensionnelle d'une zéolithe ZSM-5 à partir des tétraèdres de Si et Al [42].

Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (diminution du rapport Si/Al avec une limite à 1), plus le nombre de contre-ion (cations et/ou protons) augmentera, ainsi que son caractère hydrophile. La charpente de la zéolithe pourra également être modifiée par l'introduction d'autres éléments que Si et Al (cas des aluminophosphates ou AlPO avec présence d'atome de phosphore dans la charpente), ou encore par désalumination pour augmenter le rapport Si/Al et par conséquent le caractère hydrophobe de la zéolithe.

Chaque type de zéolithes présente une distribution de taille de pores spécifique, ce qui leur apporte des propriétés de tamis moléculaires très utilisés en séparation et en adsorption (sélectivité de taille des molécules). De plus, leur structure tridimensionnelle leur confère également une grande surface spécifique pouvant aller jusqu'à 1000 m^2/g.

Tableau 2 : Caractéristiques de quelques zéolithes utilisées en SCR [45-46].

Type de structure [ouverture des pores]	Représentation de la structure	Répartition de la taille des pores (%vol.) [d]						Exemples de matériaux
		Canaux [e]			Cages [f]			
		Petits	Moyens	Grands	Petites	Moyennes	Grandes	
FAU [7,4 Å]		4	-	2	4	13	77	X, Y
MOR [5,7 à 7 Å]		16	-	48	36	-	-	Mordénite
BEA [5,6 à 6,7 Å]		1	2	77	20	-	-	Beta
MFI [5,1 à 5,6 Å]		11	53	-	10	26	-	ZSM-5
CHA [3,8 Å]		5	4	-	6	-	85	Chabazite, SAPO-34, SSZ-13

Les différents types de zéolithes, d'origines naturelles et synthétiques, offrent une large gamme de rapports Si/Al, de tailles de pores, de surfaces spécifiques, de nature de cations et/ou de métaux incorporés. Ainsi, on les retrouve dans de nombreuses applications. Elles sont utilisées comme échangeuses d'ions (adoucissement de l'eau), tamis et pièges moléculaires (asséchant pour les solvants et

[d] Dans le cas d'une structure parfaite.
[e] petits canaux : diamètre < 4 Å; moyens : 4 < d < 6 Å; grands : d > 6 Å.
[f] petites cages : d < 6 Å; moyennes : 6 < d < 8 Å: grandes : d > 8 Å.

gaz, séparation d'isomères,...) et comme catalyseurs. Elles sont déjà employées en grande quantité en industrie, par exemple pour le raffinage du pétrole (hydrocraquage, procédés FCC, MTO, MTG ...).

Plus de 200 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiées [45-46] et de nouvelles zéolithes sont encore découvertes et développées. Les plus couramment utilisées sont les zéolithes A (type LTA), Beta (type BEA), Mordénite (type MOR), ZSM-5 (type MFI), X et Y (type FAU). Le Tableau 2 présente quelques caractéristiques de zéolithes couramment étudiées en SCR.

1.3.2.2.2 Application des zéolithes à la NH_3-SCR

Les premières études de NH_3-SCR sur catalyseur à base de zéolithes datent de la fin des années 70 avec la parution de publications de Seiyama et al. [47-48] et Lundsford et al. [49] relatives à l'utilisation de zéolithe Y échangée au cuivre pour la réduction du NO par l'ammoniac.

Présentées comme alternative aux catalyseurs à base de V_2O_5-WO_3/TiO_2, les zéolithes échangées au cuivre ont, dans un premier temps, été étudiées et même appliquées pour la réduction des émissions de NO_X des installations fixes tels que les incinérateurs, centrales électriques, thermiques, certaines usines ... [6] Depuis les années 2000, de plus en plus d'études portent sur la réduction des NO_X par NH_3 sur zéolithes échangées par des métaux de transition [50-53].

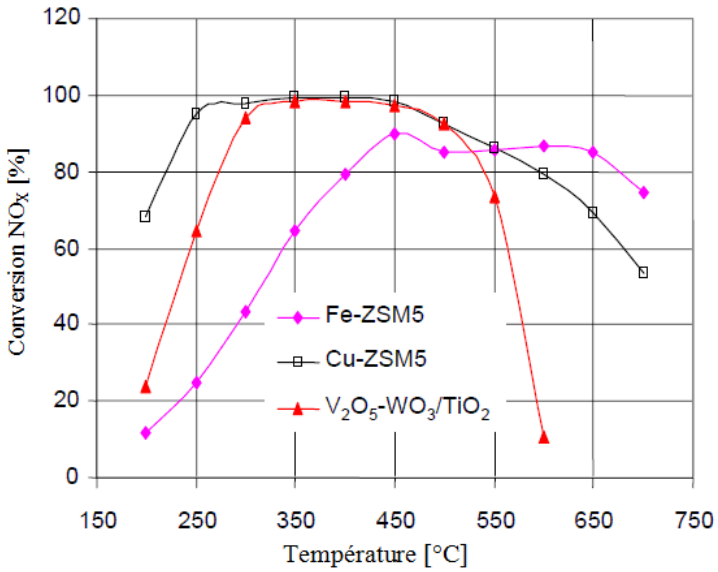


Figure 7 : Comparaison de l'activité en SCR de NO par NH_3 en fonction de la température pour différents types de catalyseurs [42].

Aujourd'hui, les zéolithes les plus étudiées en NH_3-SCR des NO_X pour les applications VP sont échangées au cuivre ou au fer. Ces catalyseurs sont actifs sur une plus large gamme de température que les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium (comme nous pouvons le voir sur la Figure 7) et sont moins sélectifs en N_2O.

Les zéolithes échangées au cuivre présentent des avantages par rapport à leurs homologues au fer avec :

- une fenêtre d'efficacité plus importante, en particulier à basse température (Figure 7);
- une activité moins dépendance au rapport NO_2/NO_X (Figure 8).

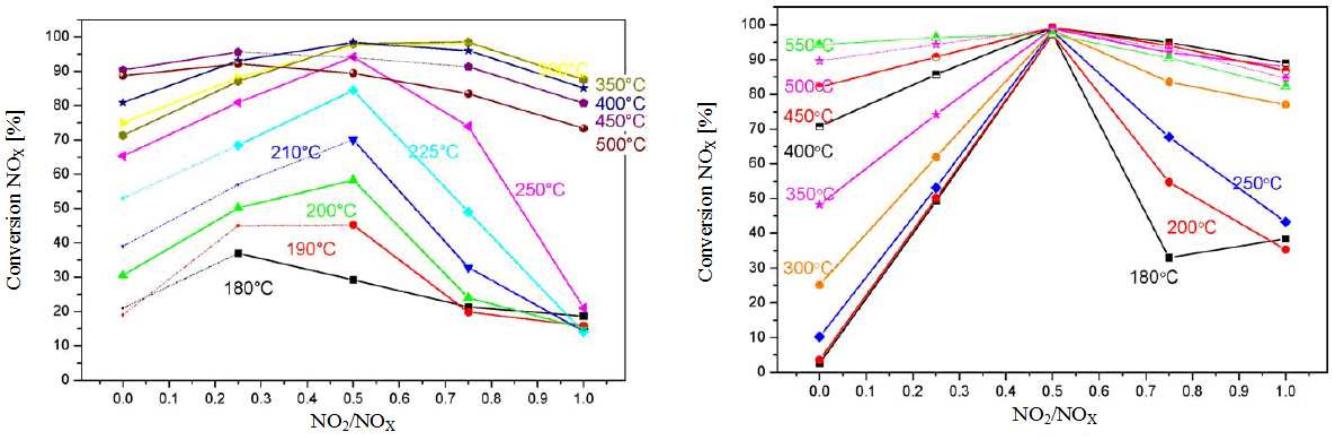


Figure 8 : Efficacité de conversion des NO_X en NH_3-SCR sur zéolithe-Cu (gauche) et zéolithe-Fe (droite) en fonction de la composition du mélange de gaz (rapport NO_2/NO_X) et de la température [54].

Néanmoins, des inconvénients subsistent. En effet, comme nous le verrons par la suite, les zéolithes échangées au cuivre présentent une sélectivité plus importante vis-à-vis de N_2O et oxydent davantage l'ammoniac que leurs homologues échangées au fer (voir § 1.4.4).

Les études réalisées en NH_3-SCR se sont principalement portées sur des zéolithes relativement ouvertes avec de grandes tailles de pores comme pour le cas des zéolithes de type FAU, BEA, et MOR. Néanmoins, la ZSM-5 (type MFI), une zéolithe de plus faible taille de pores, largement commercialisée pour diverses applications, a aussi été étudiée en SCR. Plus récemment, des études de NH_3-SCR se sont faites sur des zéolithes (notamment de type CHA) avec de petites tailles de pores, ont été rapportées avec comme particularités d'être moins sélectives envers N_2O (§ 1.4.4.1).

1.4 État de l'art de la NH_3-SCR sur zéolithes échangées au fer et au cuivre

Ces catalyseurs sont obtenus, généralement, par échange cationique de zéolithes sous forme ammonium ou protonée par des métaux de transition selon différentes méthodes existantes [55] :

- échange d'ion en phase aqueuse;
- CVD (Chemical Vapour Deposition) par sublimation de sels de métaux;
- échange en phase solide (méthode peu appliquée à l'échelle industrielle); ...

Selon la zéolithe, la méthode d'échange utilisée et le taux d'échange désiré (ou concentration en cuivre/fer), les catalyseurs résultants ne présenteront pas la même efficacité.

Après échange, le métal de transition peut se présenter sous différentes formes. Dans le cas du cuivre, selon la littérature, différentes espèces ont été proposées comme étant actives en NH_3-SCR. Certains auteurs considèrent le dimère de cuivre $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ (ou oxocation) comme étant l'espèce la plus active en NH_3-SCR (représentation sur la Figure 9) alors que d'autres considèreront le Cu^{2+} isolé [55, 56-62].

Figure 9 : Représentation du dimère de cuivre $[CuOCu]^{2+}$ dans la zéolithe [57].

Dans le cas de zéolithes sur-échangées (rapport Cu/Al > 0,5 en considérant que tout le cuivre est sous la forme Cu^{2+}), il va y avoir agglomération de cuivre avec formation de particules de CuO, espèce moins active en NH_3-SCR et pouvant bloquer les pores de la zéolithe (voir § 4.1).

Une analogie peut être faite dans le cas de zéolithe-Fe avec le fer sous les formes Fe^{2+}/Fe^{3+} isolées, dimère $[OH\text{-}Fe\text{-}O\text{-}Fe\text{-}OH]^{2+}$ et des oxydes de fer tel que Fe_2O_3 [55, 61-63].

1.4.1 Adsorption des réactifs

1.4.1.1 Adsorption-désorption de NH_3

Une des spécificités les plus importantes nécessaires pour les catalyseurs de NH_3-SCR est leur capacité à stocker l'ammoniac. En effet, un support à caractère acide capable d'adsorber l'ammoniac afin d'éviter tout phénomène de *NH_3-slip* pendant les variations de température, et d'avoir un rapport NH_3/NO_X optimal. De plus, les réactions de SCR sont des réactions en phase adsorbée. Une fois libéré via les réactions d'hydrolyse et de thermolyse de l'urée exposées au § 1.3.1, l'ammoniac va s'adsorber sur les sites acides du catalyseur. Pour les catalyseurs à base de zéolithes échangées par des métaux de transition, on distingue deux types de sites : sites acides de Brönsted (proton H^+) et de Lewis (sites capables d'accepter un doublet électronique).

On peut catégoriser ces sites suivant leur nature dans un premier temps (Schéma 1), puis suivant leur force acide.

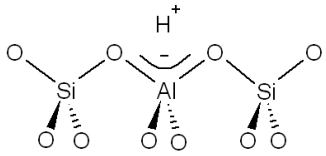
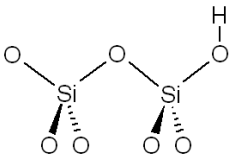
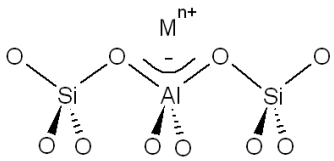
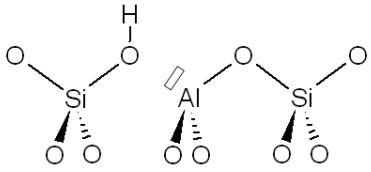
Type de site	Brönsted	Lewis
Nature du site	 Protons en position d'échange  Silanols SiOH : terminaux ou inclus dans la charpente zéolithique (défauts de structure)	 Cations métalliques en positon d'échange (M^{n+} : Cu^+, Cu^{2+}, $[CuOCu]^{2+}$,...).  Al tri-coordiné de charpente Al extra-réseau ou EFAL (défaut de structure)

Schéma 1 : Représentation des différents sites acides en présence dans une zéolithe échangée par des métaux de transition (exemples du cuivre).

Il est admis que les silanols sont des sites acides relativement faibles qui maintiennent le NH_3 adsorbé qu'à basse température. L'injection d'urée ne se faisant qu'à partir de 180°C, NH_3 ne sera pas retenu par ces sites.

Pour les sites protoniques et cationiques en position d'échange, leur force acide va dépendre de nombreux paramètres (positionnement dans la zéolithe, environnement, type de cation,...).

De part leur nature, les zéolithes ont une capacité d'adsorption de NH_3 plus importante que les catalyseurs à base de vanadium sur oxyde de titane. Après échange, cette capacité va également dépendre du type de cation métallique présent en position d'échange. En effet, selon la valence des espèces cuivre et fer, on pourra adsorber, par exemple, jusque 2 molécules d'ammoniac sur Cu^{+} et jusque 4 molécules d'ammoniac sur Cu^{2+}. On observera une capacité de stockage en NH_3 plus importante pour une zéolithe échangée au Cu qu'au Fe, comme le montre la Figure 10 [64], ce qui est dû à la valence des ions Fe^{2+}/Fe^{3+} et Cu^{+}/Cu^{2+}.

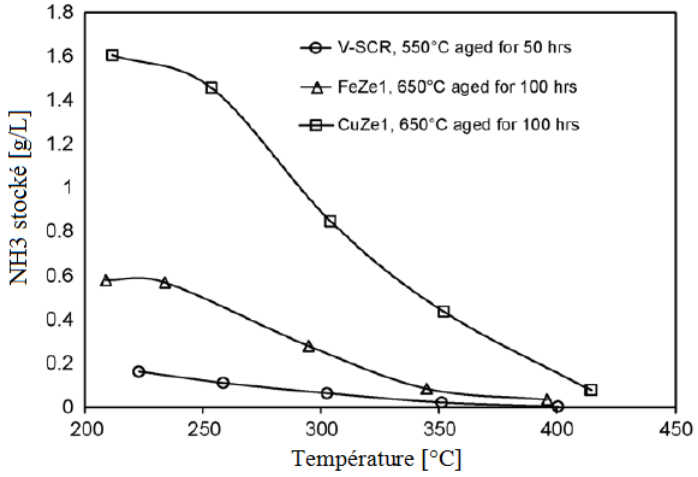


Figure 10 : Capacité d'adsorption de NH_3 en g/L de catalyseur en fonction de la température sur différents types de catalyseurs [64].

En plus d'être dépendante du type de métaux échangés, la capacité en d'ammoniac adsorbée à la surface du catalyseur va dépendre également des paramètres de la zéolithe, à savoir le rapport Si/Al, le degré de chargement en métal échangé (ou du rapport M/Al), et du chargement en phase active sur le support du catalyseur (dans le cas d'un monolithe).

Plus le rapport Si/Al sera faible, plus la quantité de sites échangeables, et donc de sites acides, sera importante. De même, plus le rapport M/Al est important, plus la quantité de NH_3 susceptible d'être adsorbée sera importante.

L'ajout d'eau dans le mélange de gaz va entraîner une compétition d'adsorption avec l'ammoniac. En effet, l'eau va s'adsorber sur des sites communs à l'ammoniac, d'où dans certains cas une baisse de la capacité de stockage en NH_3 et une modification de la répartition des sites disponibles pour l'adsorption du réducteur [65-66].

1.4.1.2 Adsorption-désorption des NO_X

Puisque les réactions de NH_3-SCR se font en phase adsorbée, une étape importante de la SCR est l'adsorption des NO_X sur le catalyseur d'autant plus que, comme nous le verrons par la suite, le procédé d'adsorption de NO ou NO_2 va avoir un impact direct sur la sélectivité du catalyseur via la formation des intermédiaires nitrate et nitrite d'ammonium (voir § 1.4.2.1).

L'adsorption de NO_X va se faire en plusieurs étapes selon que l'on est en présence de NO ou de NO_2.

1.4.1.2.1 NO_2

Dans la littérature, il est admis que NO_2 s'adsorbe sous la forme de nitrite et nitrate selon le mécanisme de dismutation qui se déroule en 2 étapes. Dans un premier temps, il y a disproportionation du NO_2 pour former des nitrates NO_3^- et nitrites NO_2^- de surface (I-11) [55, 67-69]. Cette réaction peut être précédée d'une dimérisation en phase gaz du NO_2 en N_2O_4 (I-10) [67]. Puis intervient une oxydation des nitrites précédemment formés en nitrates (I-12) [55, 67]. Par ce mécanisme, on observe la formation de NO pendant le stockage de NO_2, avec un rapport de 3 entre la quantité de NO_2 consommée et la quantité de NO formée. En présence d'eau, on aura les réactions (I-13) à (I-14).

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4 \qquad (I\text{-}10)$$

$$2NO_2 \text{ (ou } N_2O_4) + O^{2-} \leftrightarrow NO_3^- + NO_2^- \qquad (I\text{-}11)$$

$$NO_2^- + NO_2 \leftrightarrow NO_3^- + NO \qquad (I\text{-}12)$$

$$2NO_2 \text{ (ou } N_2O_4) + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad (I\text{-}13)$$

$$HNO_2 + NO_2 \leftrightarrow HNO_3 + NO \qquad (I\text{-}14)$$

Soit la réaction globale du mécanisme de dismutation (I-15), et en présence d'eau (I-16) :

$$3NO_2 + O^{2-} \leftrightarrow 2NO_3^- + NO \qquad (I\text{-}15)$$

$$3NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_3 + NO \qquad (I\text{-}16)$$

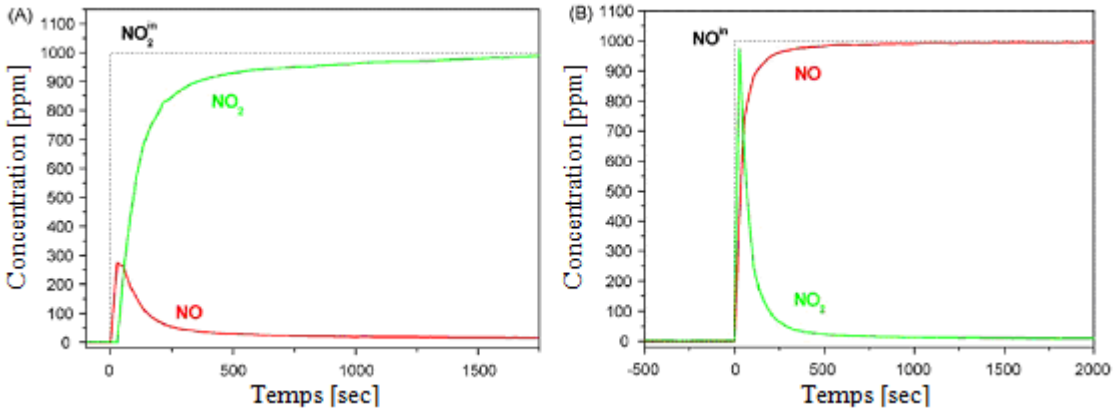


Figure 11 : (A) Adsorption de NO_2 sur une zéolithe-Cu à 200°C. (B) Réaction des nitrates pré-adsorbés avec NO sur une zéolithe-Cu à 200°C [68].

Une étude faite par Colombo et al. [68] met en évidence ce mécanisme de dismutation du NO_2 sur zéolithe échangée au cuivre, ainsi que la formation des espèces nitrates de surface et la réversibilité de la réaction (I-12). En effet, sur la Figure 11 (A), on observe la formation de NO en sortie du catalyseur pendant la phase d'adsorption de NO_2 avec un ratio 3 entre la quantité de NO formé et de NO_2 consommé. L'injection de NO après pré-adsorption de nitrates à la surface du catalyseur entraîne la formation de NO_2, comme on peut le voir sur la Figure 11 (B), ce qui est caractéristique de la réaction de réduction de HNO_3 en HNO_2 : réaction (I-12) inverse.

1.4.1.2.2 $NO+O_2$

En sortie moteur, les NO_X sont composés à près de 90% de monoxyde d'azote. Cette espèce va s'adsorber faiblement sur les sites acides de Brönsted ou sur les sites métalliques et va facilement se désorber à basse température. Pour pourvoir s'adsorber plus fortement à la surface du catalyseur, le NO va d'abord devoir être oxydé en NO_2 selon la réaction (I-17) [70-71].

$$NO + ½O_2 \leftrightarrow NO_2 \qquad (I\text{-}17)$$

Cette réaction aura lieu sur le DOC où une partie du NO sera convertie en NO_2, (pour favoriser la réaction de Fast-SCR) mais également sur le catalyseur de SCR.

Dans un milieu riche en NO, l'adsorption des NO_X va se faire de manière similaire au cas du NO_2 mais avec une formation de N_2O_3 comme intermédiaire réactionnel (I-18) [55, 72] Dans ce cas, ce sont les espèces nitrites qui sont privilégiées (I-19, I-20).

$$NO_2 + NO \leftrightarrow N_2O_3 \qquad (I\text{-}18)$$

$$N_2O_3 + O^{2-} \leftrightarrow 2NO_2^- \qquad (I\text{-}19)$$

$$2NO + ½O_2 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_2 \qquad (I\text{-}20)$$

La réaction d'oxydation du NO en NO_2 est une réaction favorable thermodynamiquement. La Figure 12 indique une faible conversion de NO en NO_2 sur zéolithe-Cu en présence de O_2 [73-74]. Les mêmes observations ont pu être faites sur une zéolithe-Fe [74-75]. Cependant, comme nous le verrons plus loin, ces résultats ne sont pas représentatifs de l'efficacité de conversion de NO par NH_3 en conditions Standard-SCR. La formation des espèces nitrates/nitrites à la surface du catalyseur peut inhiber la réaction d'oxydation de NO en NO_2. Cette réaction peut également être limitée par la réoxydation de Cu^I (ou Fe^{II}) en Cu^{II} (ou Fe^{III}) [55, 72, 74].

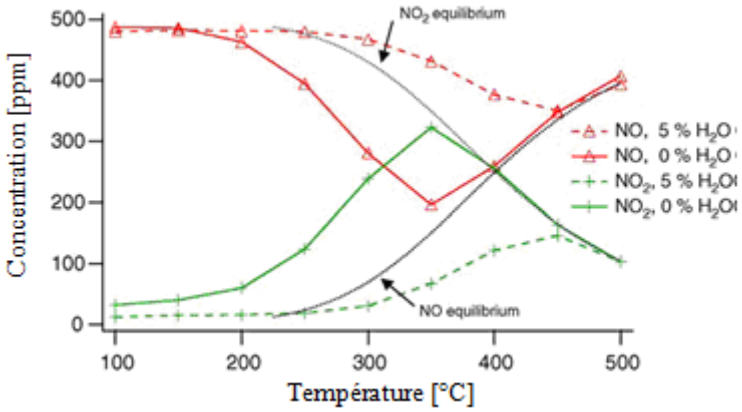


Figure 12 : Oxydation de NO en NO_2 en fonction de la température pour une zéolithe-Cu avec eau (ligne discontinue) et sans eau (ligne continue) [73].

C'est une réaction qui est également sensible à la présence d'eau. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 12, l'ajout de 5% d'eau dans le mélange diminue fortement la conversion de NO en NO_2 et déplace cette réaction à de plus hautes températures avant de rejoindre l'équilibre thermodynamique [73].

Notons que ces résultats sont dépendants de la concentration en oxygène, et des caractéristiques du catalyseur étudié (rapport Si/Al, degré d'échange M/Al, degré de chargement en washcoat dans le cas d'un monolithe...).

1.4.1.2.3 Sites d'adsorption des NO_X

Plusieurs études [70-71, 76] ont montré que l'adsorption de NO s'effectue sous forme de nitrosyle (mono ou dinitrosyle suivant le site d'adsorption) et qu'il est faiblement adsorbé à la surface du catalyseur. Ce composé s'adsorbe à la fois sur les sites protoniques (H^+) et sur les cations métalliques : Cu^+/Cu^{2+} et Fe^{2+}/Fe^{3+} [76].

Notons également que du NO_2 en phase adsorbée a pu être mis en évidence après adsorption de NO + O_2 ou NO_2 sur zéolithe acide ou échangée. Cependant, cette espèce est facilement éliminée à température ambiante [76-80].

L'adsorption de NO_2 ou d'un mélange NO+O_2 se fera principalement sous la forme de nitrites NO_2^- et/ou nitrates NO_3^-, reconnus comme étant les intermédiaires clés d'un point de vue efficacité et sélectivité de la NH_3-SCR des NO_X. Il est admis que ces espèces se forment sur les sites acides de Lewis (Al de charpente ou cations métalliques dans le cas de zéolithes échangées), et selon différents modes d'adsorption que l'on peut voir sur le Schéma 2.

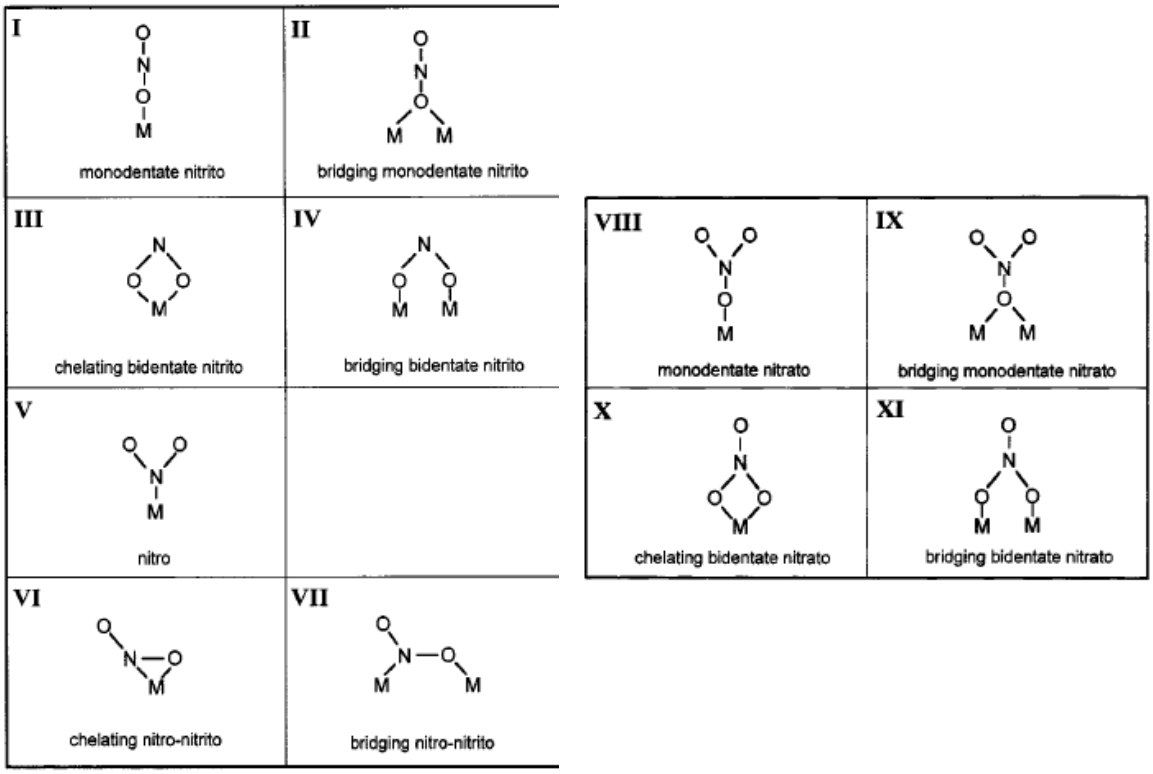


Schéma 2 : Modes d'adsorption des espèces nitrites (à gauche) et nitrates (à droite) [76].

La stabilité des nitrates et nitrites adsorbés à la surface du catalyseur va dépendre du type de site sur lequel ils seront adsorbés. Pour un même cation, l'ordre de stabilité des nitrates est le suivant : monodenté < bidenté < ponté [76].

Selon la réaction (I-20) le NO semble préférentiellement s'adsorber sous la forme nitrite (en présence d'oxygène), tandis que la présence de NO_2 dans le mélange de gaz tendrait vers la formation d'espèces nitrates (réactions I-15 et I-16) selon le mécanisme de dismutation.

La présence d'eau dans le mélange de gaz va avoir une influence sur l'adsorption des NO_X. En effet, tout comme pour l'ammoniac, l'eau va s'adsorber sur les sites de formation des espèces nitrates et nitrites, en l'occurrence les sites acides de Lewis, principalement les cations en position d'échange. Ainsi, on assistera à un phénomène de compétition d'adsorption entre l'eau et les oxydes d'azote, ce qui a pu être mis en évidence par différents auteurs [64, 81-82].

Notons également que, tout comme pour l'ammoniac, la quantité adsorbée va dépendre de plusieurs paramètres : rapport Si/Al de la zéolithe, degré de chargement en métal échangé (rapport M/Al), ainsi que du chargement en phase active sur le support du catalyseur (cas d'un monolithe).

1.4.2 Schéma réactionnel de la NH_3-SCR sur zéolithe-Cu et -Fe

Trois réactions de SCR mettant en jeu le NH_3 et les NO_X sont reconnues : la Standard-SCR, la Fast-SCR et la NO_2-SCR. Pour ces trois réactions, les premières étapes communes correspondent à l'adsorption des réactifs : NH_3 et NO_X.

1.4.2.1 Réactions de SCR

La réaction **Standard-SCR** (I-7) est la réaction de réduction du NO par NH_3. Elle a lieu en présence d'un excès de NO (rapport $NO_2/NO_X < 0,5$).

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \qquad (I\text{-}7)$$

Cette réaction, plus lente, nécessite la présence d'oxygène qui va permettre d'oxyder le NO en NO_2 (I-10). C'est l'étape limitante de cette réaction. Dans les conditions de la Standard-SCR, le NO étant présent en majorité, les espèces adsorbées vont principalement être sous forme de nitrites HNO_2 (I-20). Ces nitrites vont ensuite réagir avec le NH_3 adsorbé pour former du nitrite d'ammonium NH_4NO_2 (I-

21a). Cette réaction est réversible, la réaction inverse est la dissociation du nitrite d'ammonium. Cependant, c'est une espèce très instable qui va rapidement se décomposer en dessous de 100°C en azote et en eau (I-21b) [55].

$$HNO_2 + NH_3 \leftrightarrow [NH_4NO_2] \qquad (I\text{-}21a)$$

$$[NH_4NO_2] \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad (I\text{-}21b)$$

$$HNO_2 + NH_3 \leftrightarrow [NH_4NO_2] \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad (I\text{-}21)$$

La globalisation des réactions (I-20) et (I-21) permet de retrouver la réaction de Standard-SCR (I-7).

Chen et al. [83] considère N_2O_3 comme étant un précurseur direct à la formation de NH_4NO_2 (I-22) qui va rapidement se décomposer en azote et en eau selon la réaction (I-21b).

$$N_2O_3 + 2NH_3 \leftrightarrow [NH_4NO_2] \qquad (I\text{-}22)$$

La seconde réaction de réduction des NO_X est plus rapide que la Standard-SCR aux faibles températures. C'est la **Fast-SCR** (I-8) qui met en jeu du NO et du NO_2 en quantité stœchiométrique (rapport $NO_2/NO_X = 0,5$) :

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}8)$$

Dans la ligne d'échappement, le catalyseur DOC placé en amont du catalyseur SCR va permettre l'oxydation d'une partie du NO en NO_2. Ainsi, la composition du gaz d'échappement se rapproche davantage des conditions de la Fast-SCR, plus efficace à basse température, puisqu'on s'affranchit de l'étape d'oxydation de NO en NO_2.

Comme évoqué plus haut, c'est le NO_2 qui va s'adsorber à la surface du catalyseur selon la réaction (I-13) pour former les espèces nitrates et nitrites. Puis l'ajout de NH_3 va entraîner la formation de nitrates et nitrites d'ammonium, respectivement NH_4NO_3 (I-23) et NH_4NO_2 (I-21a). Ce dernier va se décomposer rapidement (I-21b), tandis que le premier va devoir être réduit par NO. Pour cette étape, généralement, les auteurs s'accordent à dire que NH_4NO_3 est dans un premier temps dissocié en NH_3 et HNO_3 (I-23 inverse) avant que celui-ci ne soit réduit en HNO_2 (I-24) qui va réagir à nouveau suivant la réaction (I-21) [55, 84-85].

$$HNO_2 + NH_3 \leftrightarrow [NH_4NO_2] \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad (I\text{-}21)$$

$$HNO_3 + NH_3 \leftrightarrow NH_4NO_3 \qquad (I\text{-}23)$$

$$HNO_3 + NO \leftrightarrow HNO_2 + NO_2 \qquad (I\text{-}24)$$

Le schéma réactionnel de la Figure 13 proposé par Savara et al. [84] pour la réduction par catalyse acide du nitrate d'ammonium résume les réactions citées ci-dessus.

En globalisant les réactions (I-13), (I-21) et (I-24), on retrouve la réaction globale de la Fast-SCR (I-8).

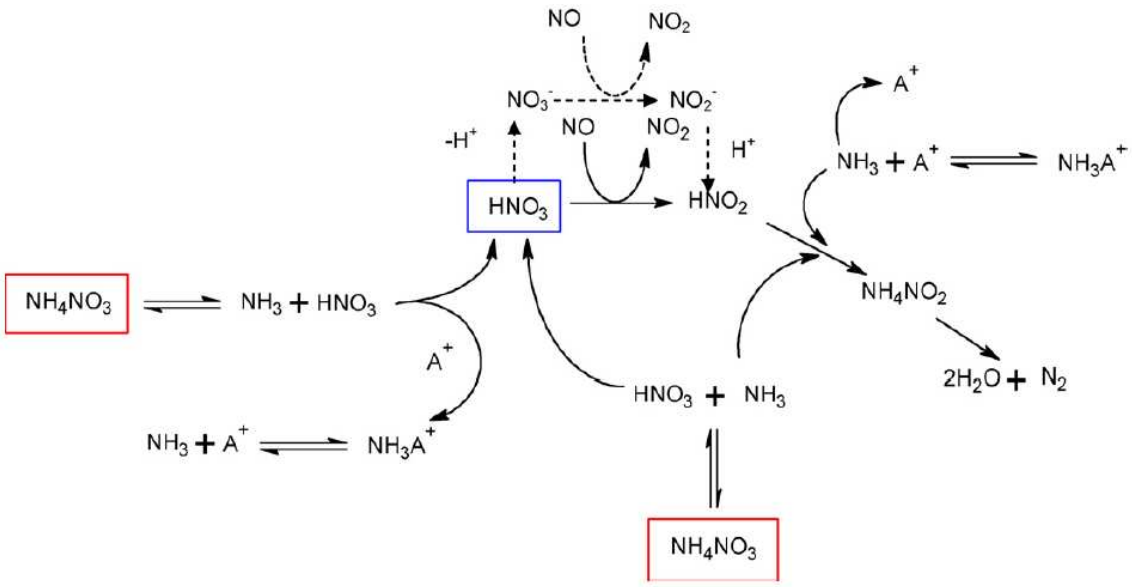


Figure 13 : Schéma réactionnel de la réduction du nitrate d'ammonium selon Savara et al. (A : site acide) [84].

Selon Brandenberger et al. [55], il y aurait formation de l'intermédiaire trioxyde d'azote N_2O_3, combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO_2 (I-18). Cet intermédiaire expliquerait la réaction de Fast-SCR et impliquerait que les espèces NO et NO_2 réagissent en phase adsorbée. L'ajout d'ammoniac entraînerait la formation de nitrite d'ammonium (I-22) qui se décomposerait rapidement en azote et en eau selon la réaction (I-21).

Une troisième réaction plus lente que la Standard-SCR est la **NO_2-SCR** (I-9). Elle correspond à la réduction du NO_2 seul par NH_3. Elle devient dominante dès qu'on est majoritairement en présence de NO_2 (rapport $NO_2/NO_X > 0,5$).

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \qquad (I\text{-}9)$$

Les premières étapes du mécanisme de la NO_2-SCR sont similaires à celles de la Fast-SCR, à savoir : adsorption des NO_X sous forme de nitrates et nitrites (I-13), formation de NH_4NO_3 (I-23) et de NH_4NO_2 qui va rapidement se décomposer en azote et en eau (I-21) [55, 85-86]. Á partir de cette étape, les deux mécanismes divergent. Dans les conditions de la NO_2-SCR, il n'y a plus de NO pour réduire le nitrate d'ammonium formé, celui-ci va donc être réduit par l'ammoniac selon la réaction (I-25).

$$NH_4NO_3 + 2/3NH_3 \rightarrow 4/3N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}25)$$

En globalisant les réactions (I-13), (I-21), (I-23) et (I-25), on retrouve bien la réaction globale de la NO_2-SCR (I-9).

La réaction de réduction directe des nitrates de surface par l'ammoniac (I-26) a été récemment proposée dans la littérature [87].

$$HNO_3 + 5/3NH_3 \rightarrow 4/3N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}26)$$

1.4.2.2 Schéma réactionnel global de la NH_3-SCR sur zéolithe-Cu

Sur la Figure 14 est représenté le schéma réactionnel global de la NH_3-SCR proposé par Brandenberger et al. résumant les réactions citées précédemment. Il illustre le rôle des espèces nitrites et nitrates comme intermédiaires clés du mécanisme de NH_3-SCR.

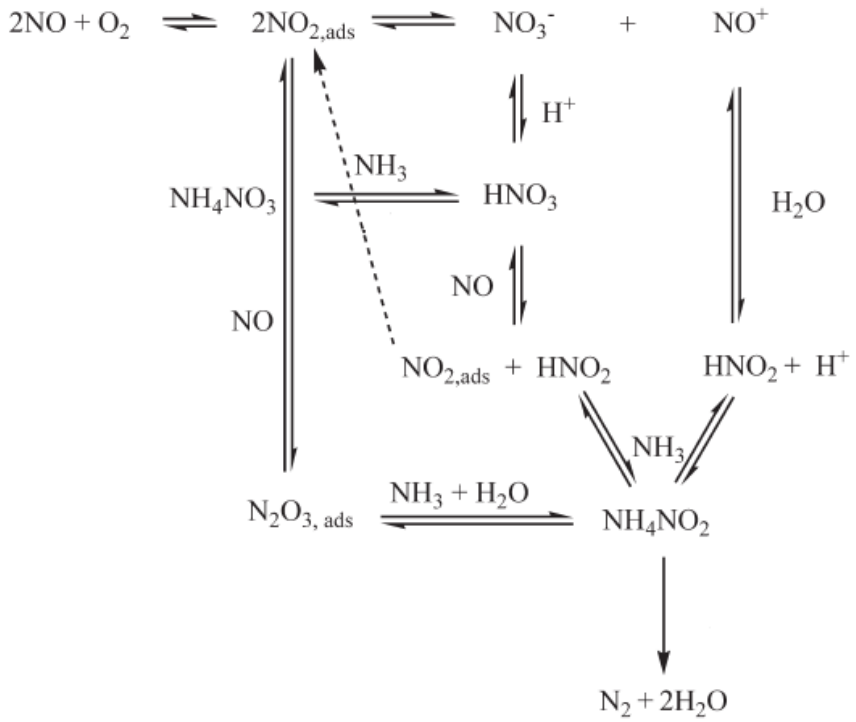


Figure 14 : Schéma réactionnel global de la NH_3-SCR sur zéolithe-Cu selon Brandenberger et al [55].

1.4.3 Comparaison activité/sélectivité de la NH_3-SCR des NO_X sur zéolithe-Cu et -Fe

1.4.3.1 Standard-SCR

Les zéolithes protonées ou sodiques sont connues pour être actives en NH_3-SCR de NO_2 ou d'un mélange NO/NO_2. En revanche, comme nous pouvons le voir sur la Figure 15, elles sont très peu actives en SCR du NO [73]. L'ajout d'un métal de transition comme le cuivre ou le fer va permettre d'activer la réaction d'oxydation de NO en NO_2. C'est une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les couples rédox Cu^{I}/Cu^{II} ou Fe^{II}/Fe^{III}.

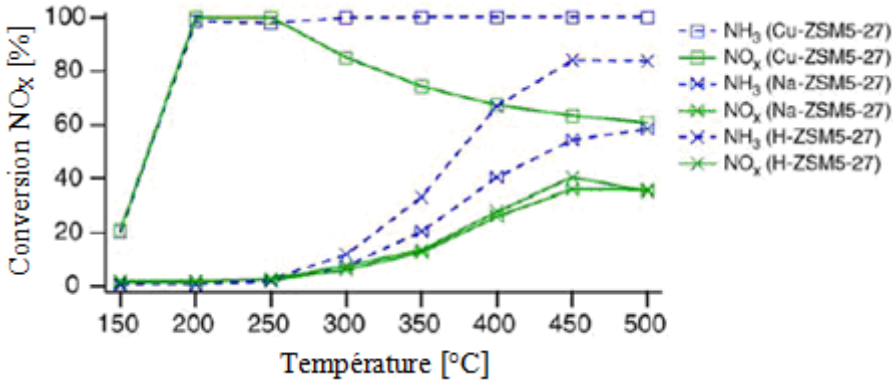


Figure 15 : Conversion de NH_3/NO_X en Standard-SCR sur H-ZSM-5, Na-ZSM-5 et Cu-ZSM-5 (conditions opératoires : 500 ppm NO, 500 ppm NH_3, 8%O_2) [73].

Les catalyseurs à base de zéolithes échangées au cuivre et au fer peuvent être efficaces avec plus de 80% de conversion des NO_X sur une large gamme de température dans les conditions de la Standard-SCR (Figure 16) et ce, malgré une mesure d'activité faible en oxydation de NO en NO_2 pour ces catalyseurs [75].

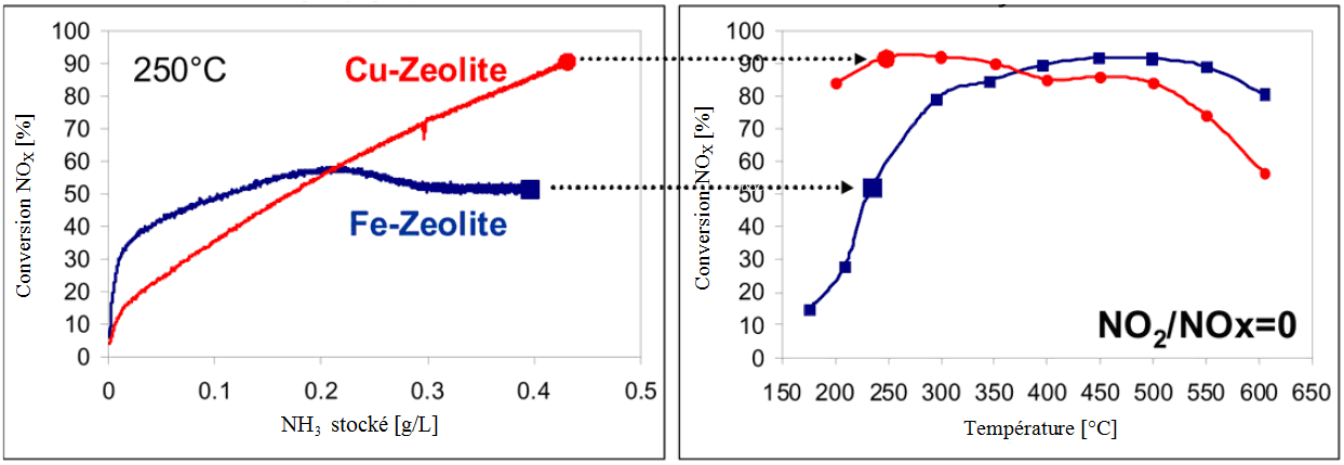


Figure 16 : Efficacité de conversion des NO_X en fonction de la température et du taux de recouvrement en NH_3 dans les conditions Standard-SCR pour une zéolithe-Fe et -Cu [75].

Cependant, une étude réalisée par Kamasamudran et al. [75] montre qu'une zéolithe-Fe est moins efficace à basse température qu'une zéolithe-Cu dans les conditions de la Standard-SCR. En effet, nous pouvons voir sur la Figure 16 qu'à partir d'un certain recouvrement en ammoniac (0,2 $g_{NH3}/L_{cat.}$ dans leurs conditions d'essai), le pourcentage de conversion des NO_X atteint un maximum de 50% et reste stable. Ce n'est pas ce qui est observé sur zéolithe-Cu où l'efficacité augmente jusqu'à un maximum de 90% de conversion. Plusieurs auteurs s'accordent à dire que cette plus faible activité des zéolithes-Fe serait due au fait que NH_3, en s'adsorbant sur les mêmes sites d'adsorption que les NO_X empêche ainsi leur réduction [64, 67]. Une augmentation de la température de réaction semble suffisante pour empêcher cette inhibition.

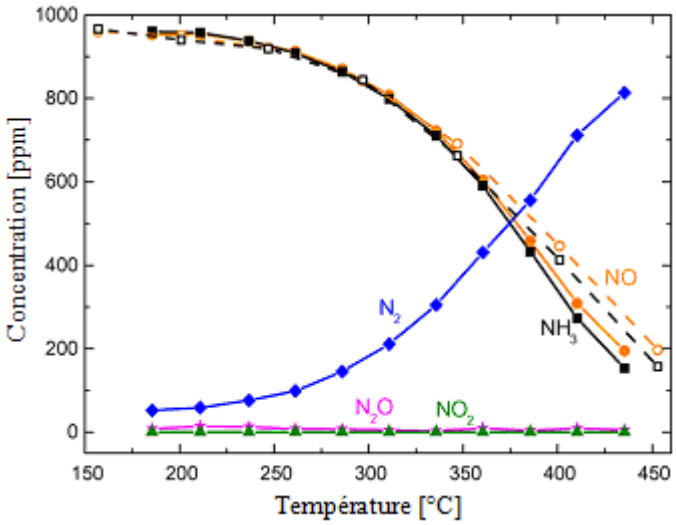


Figure 17 : Conversion de NH_3/NO_X et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Standard-SCR pour un catalyseur zéolithe-Fe (conditions opératoires : 1000 ppm NO_X, 1000 ppm NH_3, 1% H_2O, 2% O_2) [81].

D'un point de vue sélectivité, les catalyseurs à base de zéolithes échangées au fer sont très sélectifs envers N_2 (Figure 17), ce qui est un peu moins le cas avec les catalyseurs à base de zéolithe échangées au cuivre où l'on observe la formation de N_2O en faible quantité (Figure 18).

Delahay et al. [88] attribuent la formation de N_2O en Standard-SCR sur zéolithe Cu-Y à la réaction d'oxydation de NH_3 à haute température, et à basse température, à la décomposition de NH_4NO_3 sur des agrégats d'oxyde de cuivre.

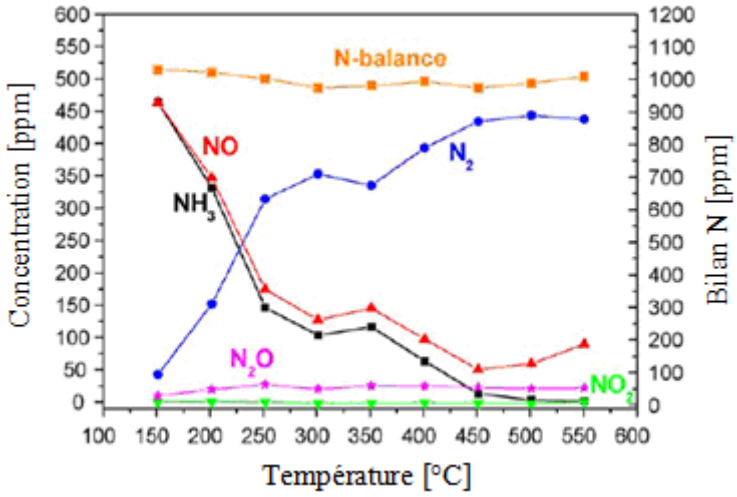


Figure 18 : Conversion de NH_3/NO_X et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Standard-SCR pour un catalyseur zéolithe-Cu (conditions opératoires : 500 ppm NO_X, 500 ppm NH_3, 3%H_2O, 2%O_2) [68].

Aux hautes températures, une baisse d'efficacité des catalyseurs, en particulier pour les zéolithes-Cu, est observée sur la Figure 16. Ceci est dû à l'oxydation de l'ammoniac qui peut avoir un impact important sur l'efficacité de deNO_X de ces catalyseurs (voir § 1.4.4.2).

1.4.3.2 Fast-SCR

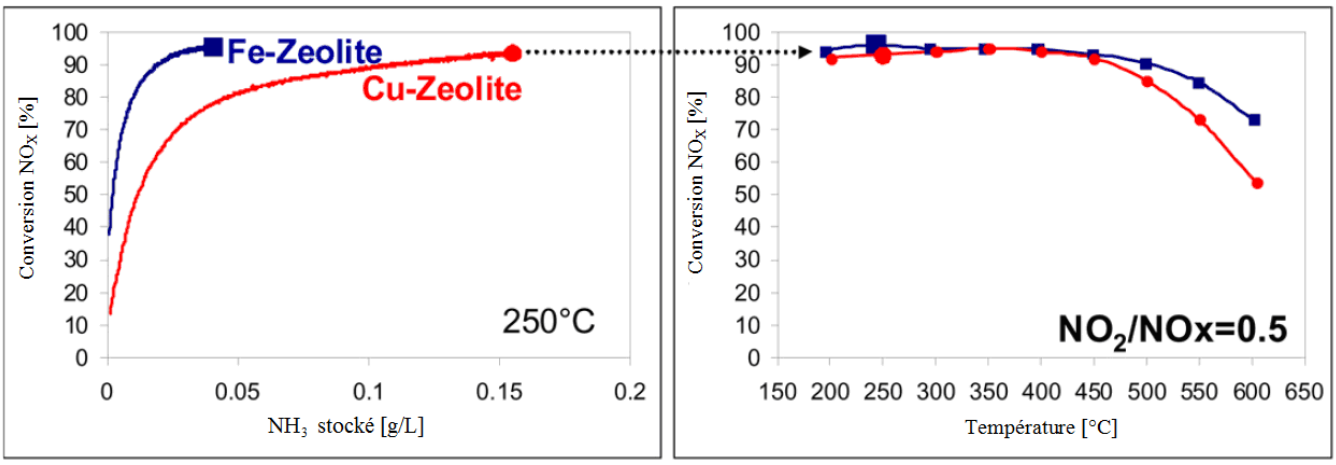


Figure 19 : Efficacité de conversion des NO_X en fonction de la température et du taux de recouvrement en NH_3 dans les conditions Fast-SCR pour une zéolithe-Fe et –Cu (conditions expérimentales : 200 ppm NO_X, 200 ppm NH_3, 10%O_2, 8%CO_2, 7%H_2O) [75].

D'après Kamasamudran et al. [75], dans des conditions de tests similaires à ceux de la Standard-SCR, une importante conversion des NO_X peut être observée à partir de 200°C pour les deux catalyseurs

zéolithiques pour un rapport NO_2/NO_X = 0,5. De plus, il ne semble pas y avoir d'effet bloquant dû à l'ammoniac pour la Fast-SCR sur le catalyseur zéolithe-Fe (Figure 19).

Grossale et al. [89-90] ont pu observer que, dans leurs conditions opératoires, l'efficacité du catalyseur zéolithe-Fe est plus faible à plus basse température (T < 170°C). D'après ces auteurs, cela serait dû, non pas à un effet bloquant des sites actifs par une trop forte adsorption de NH_3 comme pour la Standard-SCR, mais plutôt à un blocage des intermédiaires clefs (nitrates) à basse température par l'ammoniac. Dans ce cas, l'effet inhibiteur est dû à une trop forte interaction du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 avec la surface du catalyseur [90]. La réaction de dissociation de celui-ci (réaction (I-20) inverse) n'a pas lieu à basse température, d'où une faible activité. Ceci se traduit par un bilan azoté en déficit aux basses températures, dû à une perte en composé azotés qui est associée à la formation et à l'accumulation de nitrate d'ammonium en phase adsorbée.

Pour empêcher ce phénomène, il faut modifier l'équilibre de la réaction de dissociation du nitrate d'ammonium. Plusieurs méthodes sont proposées : augmentation de la température, diminution de la concentration en ammoniac dans le gaz (non applicable pour la SCR), ou modification des propriétés acido-basiques du catalyseur pour favoriser une interaction entre l'ammoniac et les sites acides et non avec les nitrates de surface. Ce phénomène ne semble pas se présenter pour les catalyseurs à base de zéolithes échangées au cuivre.

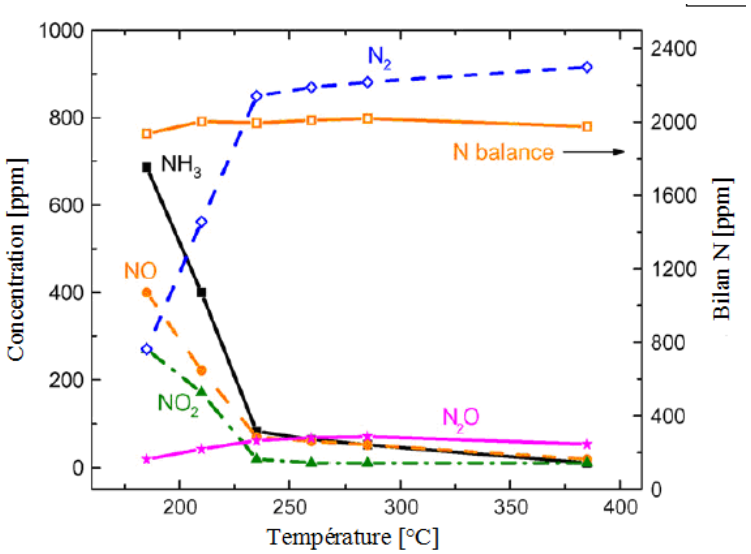


Figure 20 : Conversion des NO_X et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Fast-SCR pour un catalyseur zéolithe-Fe (conditions opératoires : 1000 ppm NO_X, 1000 ppm NH_3, 1%H_2O, 2%O_2) [89].

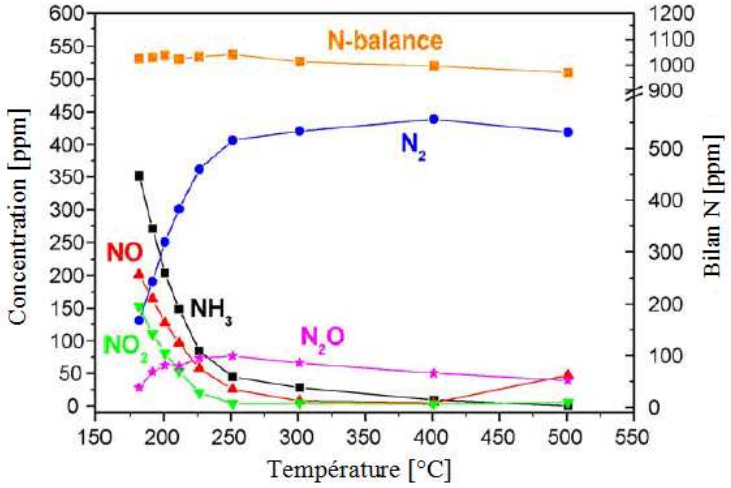


Figure 21 : Conversion des NO_X et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Fast-SCR pour un catalyseur zéolithe-Cu (conditions opératoires : 500 ppm NO_X, 500 ppm NH_3, 3%H_2O, 2%O_2, He) [68].

D'un point de vue sélectivité de ces catalyseurs, la formation de N_2O est plus importante que pour un rapport NO_2/NO_X = 0 et est due à la formation et à la décomposition de NH_4NO_3. Comme vu précédemment, les zéolithes-Cu sont un peu moins sélectives que les zéolithes-Fe dans les conditions de la Fast-SCR avec une formation de N_2O pouvant atteindre jusque 15% environ des NO_X injectés (Figure 20 et Figure 21).

D'après la Figure 19, comme pour la Standard-SCR, on remarque une baisse de conversion des NO_X à partir de 450°C, plus élevée sur zéolithe-Cu que sur zéolithe-Fe, liée toujours à l'oxydation de NH_3. Cette baisse de conversion n'est pas visible dans les données de Grossale et al. de la Figure 20 [89], et Colombo et al. de la Figure 21 [68], mais cela peut être attribué à une plus faible concentration en oxygène (respectivement 10% et 2% d'O_2). (voir § 1.4.4.2)

1.4.3.3 NO_2-SCR

Les catalyseurs à base de zéolithes échangées au fer et au cuivre sont moins efficaces dans les conditions de la NO_2-SCR, avec une conversion des NO_X pouvant atteindre 90% sur une faible gamme de température qui peut être variable suivant le cation métallique en position d'échange. De plus, dans ces conditions opératoires (forte concentration en NO_2), ces catalyseurs sont moins sélectifs.

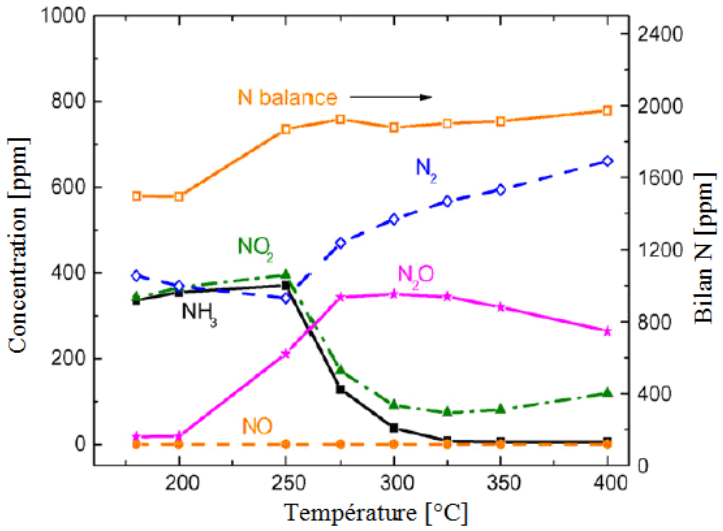


Figure 22 : Conversion des NO_X et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la NO_2-SCR pour un catalyseur zéolithe-Fe (1000 ppm NO_X, 1000 ppm NH_3, 1%H_2O, 2%O_2) [89].

En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 22 et la Figure 23, le maximum de conversion des NO_X dans les conditions de la NO_2-SCR est atteint sur les zéolithes-Fe et -Cu à partir de 250-300°C, avec une sélectivité envers l'azote majoritaire. Ceci correspond à l'activation de la réaction de réduction de NH_4NO_3 par NH_3 : réaction (I-24). Cependant, une quantité importante de N_2O peut être mesurée, notamment avec une zéolithe-Fe, caractéristique de la réaction de décomposition de NH_4NO_3 en N_2O : réaction (I-28).

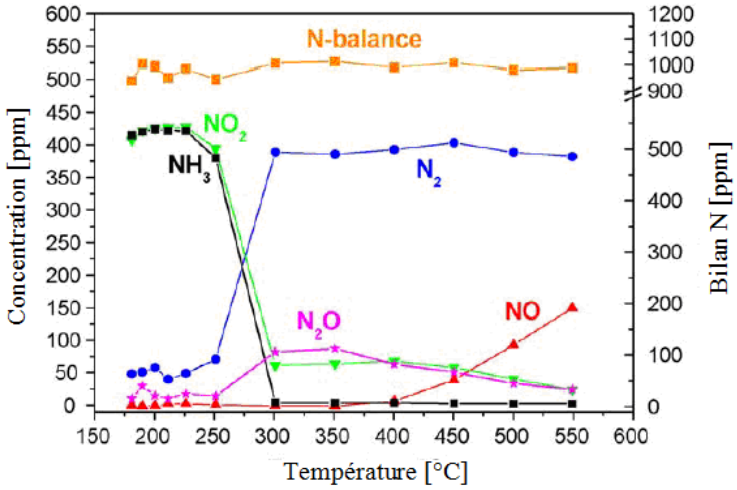


Figure 23 : Conversion des NO_X et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la NO_2-SCR pour un catalyseur zéolithe-Cu (conditions opératoires : 500 ppm NO_X, 500 ppm NH_3, 3%H_2O, 2%O_2, He) [68].

Aux plus faibles températures, dans le cas d'une zéolithe échangée au fer, on retrouve le même phénomène quand dans le cas de la Fast-SCR à basse température, avec la formation et l'accumulation

du nitrate d'ammonium à la surface du catalyseur, d'où un bilan azoté en déficit sur la Figure 22. Cela ne semble pas être le cas d'une zéolithe échangée au cuivre. En effet, moins efficace à basse température où l'on atteint seulement 10% de deNO_X contre près de 40% pour une zéolithe-Fe, mais avec un bilan azoté proche du bilan théorique (Figure 23).

1.4.4 Réactions secondaires

Plusieurs réactions indésirables, ou à éviter, peuvent avoir lieu en NH_3-SCR

1.4.4.1 Formation de N_2O

En premier lieu, l'accumulation du nitrate d'ammonium qui ensuite, par sa décomposition, conduit à la formation de N_2O (I-28).

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O \qquad (I\text{-}28)$$

Elle est en grande partie liée à la NO_2-SCR, ou du moins à la présence d'une quantité importante de NO_2 dans le mélange de gaz (rapport $NO_2/NO_X > 0,5$). En effet, plus la quantité de NO_2 dans le mélange de gaz est importante, plus la formation de NH_4NO_3 aura lieu. D'où la réaction (I-29) de formation de N_2O à partir de NO_2 et de NH_3.

$$2NO_2 + 2NH_3 \rightarrow N_2 + N_2O + 3H_2O \qquad (I\text{-}29)$$

Ce n'est qu'à partir de 250°C dans le cas de zéolithes échangées au cuivre ou au fer que la réaction de décomposition de NH_4NO_3 par l'ammoniac (I-25) aura lieu.

$$NH_4NO_3 + 2/3NH_3 \rightarrow 4/3N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}25)$$

Notons que le N_2O peut se décomposer par la suite à très haute température selon la réaction (I-30). Il peut également être réduit par l'ammoniac selon la réaction (I-31) [55].

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2 \qquad (I\text{-}30)$$

$$3N_2O + 2NH_3 \rightarrow 4N_2 + 3H_2O \qquad (I\text{-}31)$$

Comme nous avons pu le voir précédemment, la sélectivité envers N_2O ne sera pas la même suivant le catalyseur utilisé et les conditions opératoires (rapport NO_2/NO_X).

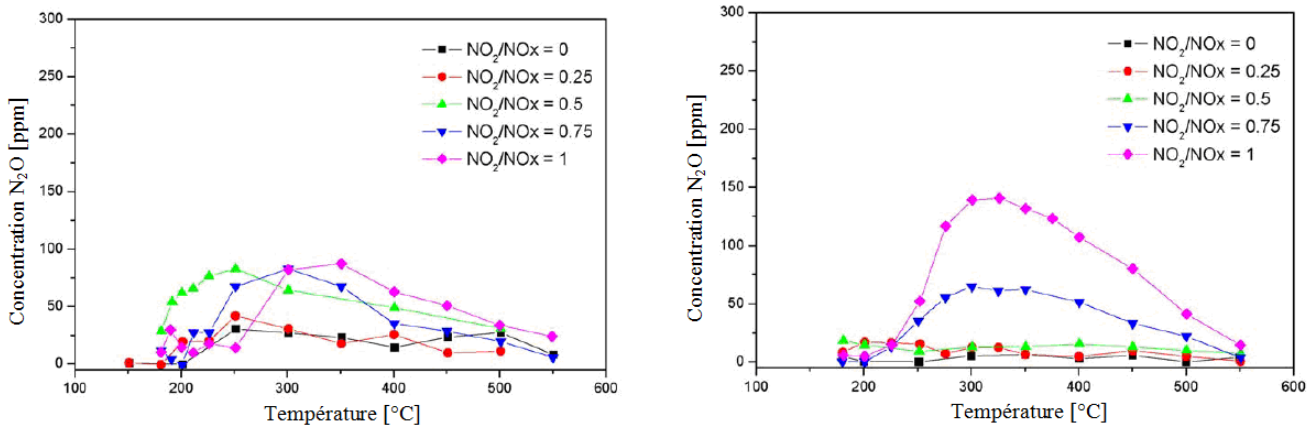


Figure 24 : Sélectivité pour N_2O d'un catalyseur zéolithe-Cu (à gauche) et zéolithe-Fe (à droite) en fonction de la température et du rapport NO_2/NO_X [54].

En effet, on observe sur la Figure 24 que la production de N_2O sur une zéolithe-Fe commence à partir de 250°C dans des conditions où le NO_2 est en fort excès (rapport $NO_2/NO_X \geq 0,75$), et est maximale à 300°C pour la réaction de NO_2-SCR. Par contre, ce n'est pas le cas pour la zéolithe-Cu où l'on observe une production non négligeable de N_2O dès 180°C quel que soit le rapport NO_2/NO_X et indépendamment de la température, mais qui reste importante en présence d'une forte concentration de NO_2 (rapport $NO_2/NO_X \geq 0,5$). La production maximale pour ce catalyseur est atteinte à 350°C dans les conditions de la NO_2-SCR.

Notons que des études récentes sur des zéolithes à petite taille de pores (de type CHA), après échange au cuivre, montrent que celles-ci sont plus efficaces en NH_3-SCR et produisent très peu de N_2O [91-93] (Figure 25).

Cette meilleure sélectivité serait liée à la structure de la zéolithe, probablement grâce aux dimensions des pores de la zéolithe, empêchant la formation de nitrate d'ammonium et donc sa décomposition en N_2O.

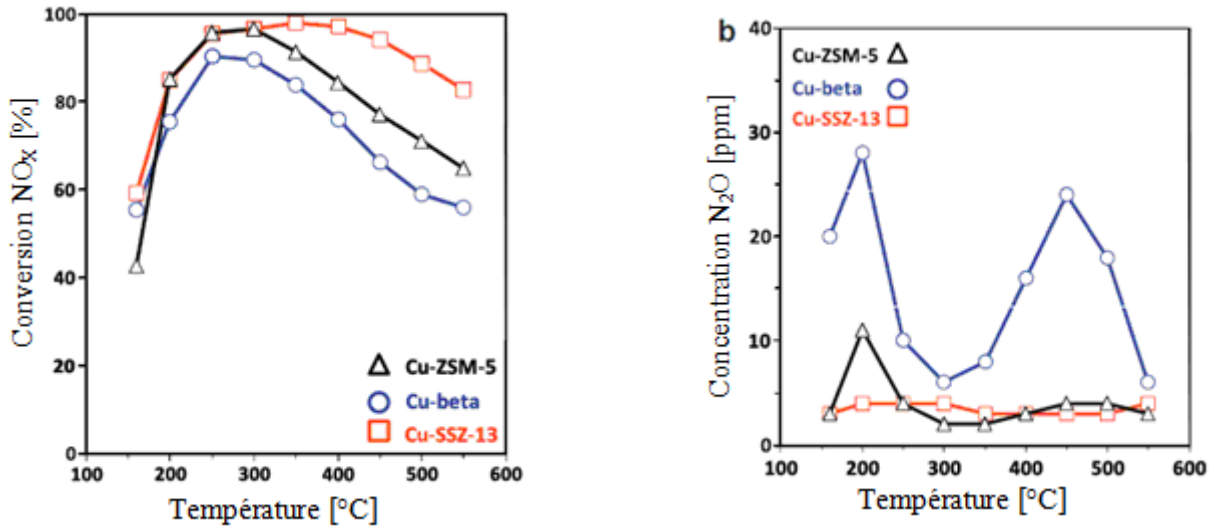


Figure 25 : Conversion des NO_X (à gauche) et formation de N_2O (à droite) en fonction de la température, sur différentes zéolithes échangées au cuivre (conditions opératoires : 350 ppm NO, 350 ppm NH_3, 14% O_2, 2% H_2O) [91].

1.4.4.2 Oxydation de NH_3

Une autre réaction secondaire indésirable importante qui peut se produire sur le catalyseur est la réaction d'oxydation de NH_3 (I-32).

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \qquad (I\text{-}32)$$

Cette réaction entraîne une surconsommation plus ou moins importante de l'agent réducteur en fonction du catalyseur utilisé et des conditions opératoires (concentration O_2, H_2O,...), abaissant ainsi la conversion des NO_X. Cette réaction d'oxydation de NH_3 peut être sélective (c'est cette réaction qui est visée sur le catalyseur de *clean-up*). Mais elle peut également amener à la formation de N_2O (I-33) et de NO (I-34) [55].

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O \qquad (I\text{-}33)$$

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \qquad (I\text{-}34)$$

Cette réaction a pu être mise en évidence sur la plupart des figures présentées plus haut. Elle a lieu à partir de 400°C pour une zéolithe-Fe alors que pour une zéolithe-Cu, elle commence dès 250°C, et peut atteindre près de 90% de conversion à 550°C [68]. Le produit qui semble majoritaire lors de cette réaction est le N_2, avec une faible production de NO à haute température (Figure 26).

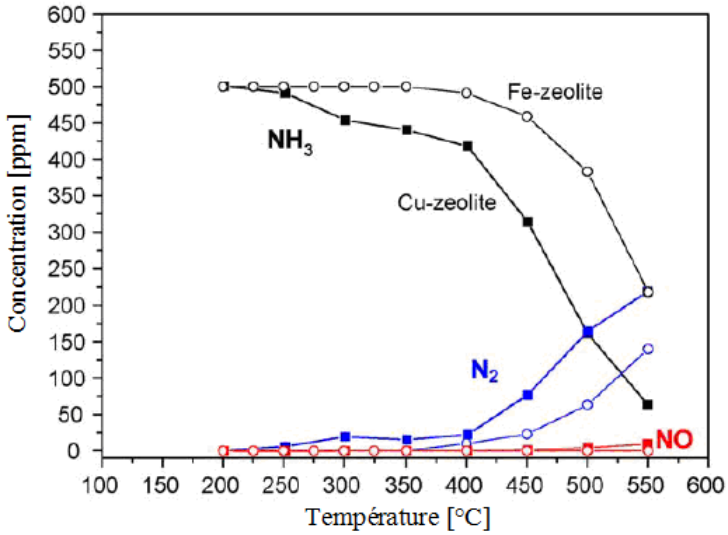


Figure 26 : Réactivité de NH_3 avec O_2 en fonction de la température pour un catalyseur zéolithe-Cu et -Fe (conditions opératoires : 500 ppm NH_3, 3% H_2O, 2%O_2) [68].

Cette réaction peut être fonction de différents paramètres, imputables directement au catalyseur comme la quantité de métal en position d'échange présent, du type de zéolithe utilisée... mais aussi des conditions opératoires comme la concentration en oxygène et en eau dans le milieu [73]. En effet, plus la concentration en O_2 est élevée, plus l'oxydation de NH_3 est importante (Figure 27).

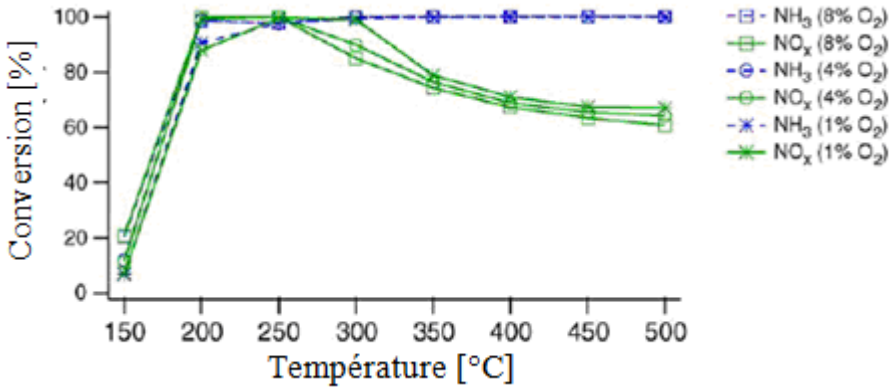


Figure 27 : Effet de la concentration en O_2 sur les conversions NH_3 et NO_X sur zéolithe-Cu en SCR de NO par NH_3 (conditions opératoires : 500 ppm NO, 500 ppm NH_3, 1-8%O_2) [73].

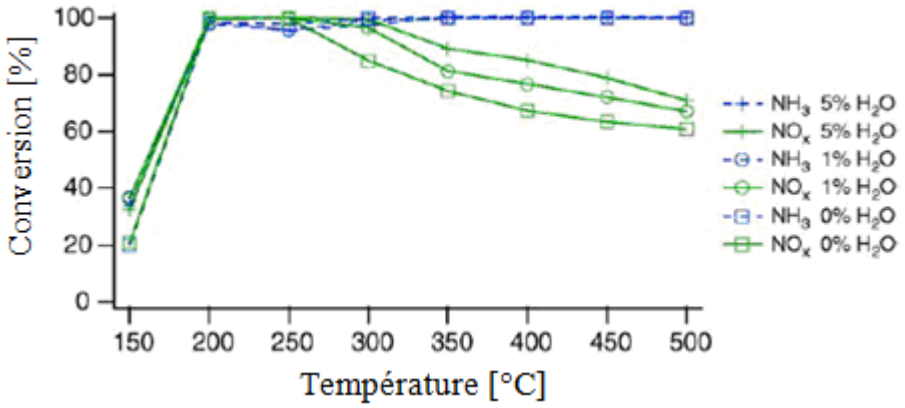


Figure 28 : Effet de la concentration en H_2O sur les conversions NH_3 et NO_X sur zéolithe-Cu en SCR de NO par NH_3 (conditions opératoires : 500 ppm NO, 500 ppm NH_3, 8%O_2, 0-5%H_2O) [73].

L'eau a l'effet inverse puisqu'elle s'adsorbe sur des sites communs à l'ammoniac, entraînant ainsi un phénomène de compétition d'adsorption NH_3/H_2O. Ainsi, la quantité de réducteur adsorbée est moindre, d'où une plus faible oxydation de NH_3 et une meilleure efficacité de deNO_X (Figure 28) [73].

De plus, il semble y avoir une compétition entre la réaction d'oxydation de NH_3 et les réactions de SCR. En effet, en absence de NO_X, la baisse d'efficacité du catalyseur à haute température n'est pas représentative de la quantité de NH_3 qui peut être consommée dans des conditions similaires, mais en absence de NO_X (exemple de la Figure 18 et de la Figure 26 [68]). Ceci est dû à une compétition pour les mêmes sites, à savoir, les sites d'adsorption des NO_X et d'oxydation de NH_3 (cations métalliques).

1.5 Synthèse

Face aux problématiques environnementales et de santé, les normes d'émissions de polluants, comme les oxydes d'azote, sont de plus en plus restrictives pour le transport routier qui est le principal secteur émetteur de NO_X, en particulier les véhicules Diesel.

Pour pouvoir respecter ces normes, les constructeurs automobiles se sont orientés vers des systèmes de post-traitement Diesel complexes dédiés aux NO_X, dont la NH_3-SCR (ou urée-SCR). Déjà utilisée sur des installations fixes et pour les poids-lourds, cette technologie a été adaptée pour les véhicules légers. Elle consiste à injecter de l''ammoniac dans la ligne d'échappement pour réduire les NO_X grâce à un catalyseur de SCR.

Les formulations généralement retenues pour une application VP sont à base de zéolithes échangées au cuivre ou au fer. Celles au cuivre présentent un avantage certain avec une bonne

conversion des NO_X aux basses températures et une faible dépendance au ratio NO_2/NO_X, ce qui rend ce type de catalyseur fonctionnel sur une large gamme de points de fonctionnement.

Cependant, l'état de l'art de la littérature a mis en évidence plusieurs phénomènes qui restent encore à éclaircir, notamment ce qui concerne la sélectivité de ce type de catalyseur et leur stabilité hydrothermale.

Les objectifs de ce travail sont de bien comprendre le fonctionnement d'une zéolithe échangée au cuivre en NH_3-SCR de manière à appréhender au mieux l'impact du vieillissement hydrothermal sur ce type de catalyseur, d'un point de vue structure et activité catalytique.

Pour cela, nous disposons d'un catalyseur monolithique commercial pour VP de NH_3-SCR, dont la phase active est une zéolithe échangée au cuivre. La caractérisation détaillée de notre catalyseur à l'état frais, via des analyses matériaux, sera mise en lien avec sa caractérisation catalytique faite au Banc Gaz Synthétique (BGS) sur échantillon de monolithe. Les analyses physico-chimiques ont été faites de façon globale (Microscopie, BET, FX, DRX, ...) puis plus précises (IR, TPR, ...) afin de caractériser plus finement le cuivre et l'acidité du catalyseur, éléments importants pour la compréhension du fonctionnement du catalyseur.

Ces données aideront à la compréhension des phénomènes de vieillissement hydrothermal qui seront traités plus loin dans ce manuscrit, avec une analyse bibliographique de la littérature déjà existante.

Références bibliographiques

[1] *Changements climatiques 2007: rapport de synthèse,* **2007**, GIEC**.**

[2] *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France – Séries sectorielles et analyses étendues,* **Avril 2013**, CITEPA.

[3] http://www.developpement-durable.gouv.fr/Fiche-explicative-sur-les-oxydes-d.html

[4] http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/aep-item/oxydes-d-azote

[5] http://www.ccfa.fr/Usage-de-l-automobile

[6] Bosch H., Janssen F., *Catal. Today*, 2, **1988**, 369-532.

[7] *Les normes Euro pour limiter les émissions de polluants des véhicules neufs,* **15 Mai 2007**, Rapport de l'ADEME.

[8] Benramdhane S., Millet C.-N., Jeudy E., Lavy J., Blasin-Aubé V., Daturi M., 176, *Catal. Today*, **2011**, p 56-62.

[9] Benramdhane S., *Caractérisation de l'impact du vieillissement sur l'évolution des performances d'un piège à NO_X,* Thèse de l'université de Caen, **2011**.

[10] Yahiro H., Iwamoto M., *Appl. Catal. A-Gen.*, 222, **2001**, p 163-181.

[11] Delahay G., Coq B., Brousous L., *Appl. Catal. B-Environ.*, 12, **1997**, p 49-59.

[12] Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., Ribeiro F.R., *Appl. Catal. B-Environ.*, 13, **1997**, p 251-264.

[13] Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., Ribeiro F.R., *Appl. Catal. B-Environ.*, 11, **1997**, p 383-401.

[14] Yang T.T., Bi H.T., Cheng X., *Appl. Catal. B-Environ.*, 102, **2011**, p 163-171.

[15] Johnson II W. L., Fisher G., Toops T.J., *Catal. Today*, 184, **2012**, p 166-177.

[16] Bion N., Saussey J., Hanaeda M., Daturi M., *J. Catal.*, 217, **2003**, p 47-58.

[17] Flura A., Can F., Courtois X., Roger S., Duprez D., *Appl. Catal. B-Environ.*, 126, **2012**, p 275-289.

[18] Kim H.K., Kim P.S., Kwon H.J., *Chem. Eng. J.*, 209, **2012**, p 280-292.

[19] Schill L., Putluru S.S.R., Jacobsen C.F., Hansen C.H., Ferhmann R., Jensen P.D., *Appl. Catal. B : Env.*, 127, **2012**, p 323-329.

[20] He H., Yu Y.B., *Catal. Today*, 100, **2005**, p 37-47.

[21] Yeom Y.H., Li M.J., Sachtler W.M.H., Weitz E., *J. Catal.*, 246, **2007**, p 413-427.

[22] Janas J., Macheg T., Gurgul J., Socha R.P., Che M., Dzwigaj S., *Appl. Catal. B : Env.*, 75, **2007**, p 239-248.

[23] Dzwigaj S., Janas J., Macheg T., Che M., *Catal. Today*, 119, **2007**, p 133-136.

[24] Westermann A., Azambre B., Koch A., *Catal. Today*, 191, **2012**, p 65-74.

[25] Kaucky D., Vondrova A., Dedecek J., Witchterlová B., *J. Catal.*, 194, **2000**, p 318-329.

[26] Lombardo E.A., Sill G.A., D'Itri J.L., Hall W.K., *J. Catal.*, 173, **1998**, p 440-449.

[27] Mesini C., Montanari T., Nappi L., Bagnasco G., Turco M., Busca G., Bregani F., Notaro M., Rocchni G., *J. Catal.*, 214, **2003**, p 179-190.

[28] Rao K.N., Ha H.P., *Appl. Catal. B : Env.*, 433, **2012**, p 162-169.

[29] She X., Flytzani-Stephanopoulos M., *J. Catal.*, 237, **2006**, p 79-93.

[30] Shibata J., HAshimoto M., Shinizu K., Yoshida H., Hattori T., Satsuna A., *J. Phys. Chem. B*, 108, **2008**, p 18327-18335.

[31] Tomira A., Yoshii T., Teranishi S., Nagao M., Hibino T., *J. Catal.*, 247, **2007**, p 137-144.

[32] Itoh M., Motoki K., Takehara M., Saito M., Machida K., *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, **2009**, 1-012029.

[33] Dossier Pollution atmosphérique, *Energie Plus*, 275, **15 novembre 2001**.

[34] Tayyeb Javed M., Naseem Irfan, Gibbs B.M., *J. Env. Manag.*, 83, **2007**, p 251-289.

[35] Guzman Vargas A., *Réduction catalytique des oxydes d'azote (NO_X et N_2O) par NH_3 et le n-décane sur zéolithe-Fe*, Thèse de l'université de Montpellier, **2003**.,

[36] Held W., Koenig A., Richter T., *SAE Technical Paper*, **1990**, 900496.

[37] Birkhold F., Meingast U., Wassermann P., Deutschmann O., *Appl. Catal. B-Environ.*, 70, **2007**, p 119-127.

[38] Yim S.D., Kim S.J., Baik J.H., Nam I.-S., Mok Y.S., Lee J.-H., Cho B.K., Oh S.H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, **2004**, p 4856-4863.

[39] Epling B., Hou P., Luo J., Wijayakoon P., Li W., Scmeig S., *Spatially Resolving the Different SCR Reactions*, CLEERS, **2010**.

[40] Eichelbaum M., Farrauto R.J., Castaldi M.J., *Appl. Catal. B-Environ.*, 97, **2010**, p 90-97.

[41] Madia G., Koebel M., Elsener M., Wolkaun A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, **2002**, p 4008-4015.

[42] Kröcher O., *New Challenges for Urea-SCR Systems : From Vanadia-Based to Zeolite-Based SCR Catalysts*, *MinNO_X*, **2007**.

[43] Kröcher O., Elsener M., *Ind. Eng. Chem.*, 47, **2008**, p 8588-8593.

[44] Nova I., Ciardelli C., Tronconi E., Chatterjee D., Bandl-Konrad B., *Catal. Today*, 114, **2006**, p 3-12.

[45] http://www.iza-structure.org/databases/

[46] http://helios.princeton.edu/zeomics/cgi-bin/list_structures.pl

[47] Mlzunoto M., Yamazoe N., Seiyama T., *J. Catal.*, 55, **1978**, p 119-261.

[48] Arakawa T., Mizmoto M., Takita Y., Yamazoe N., Seiyama T., *B. Chem. Soc. Jpn.*, 50, **1977**, p 1431-1436.

[49] Willlsnson U.B., Lunsford J.H., *J. Phys. Chem.*, 80, **1976**, p 2664-2671.

[50] Mauvezin M., Delahay G., Kißlich F., Coq B., Kieger S., *Catal. Let.*, 62, **1999**, p 41-44.

[51] Coq B., Mauvezin M., Delahay G., Butet J.-B., Kieger S., *Appl. Catal. B-Environ.*, 27, **2000**, p 193-198.

[52] Long R.Q., Yang R.T., *J. Catal.*, 207, **2002**, p 224-231.

[53] Sun Q., Gao Z.-X., Chen H.-Y., Sachtler W.M.H., *J. Catal.*, 201, **2001**, p 89-99.

[54] Colombo M., Nova I., Tronconi E., *Catal. Today* , 151, **2010**, p 223-230.

[55] Brandenberger S., Kröcher O., Tissler A., Althoff R., *Catal. Rev.*, 50, **2008**, 4, p 492-531.

[56] Komatsu T., Nunokawa M., Moon I.S., Takahara T., Namba S., Yashima T., *J. Catal.*, 148, **1994**, p 427-437.

[57] Vanelderen P., Vancauwenberg J., Sels B.F., Schoonheydt R.A., *Coordin. Chem. Rev.*, 257, **2013**, p 487-494.

[58] Williamson W.B., Lunsford J.H., *J. Phys. Chem.*, 80, **1976**, p 2664-2671.

[59] Deka U., Lezcano-Gonzalez I., Warrender S.J., Picone A.L., Wright P.A., Weckhuysen B.M., Beale A.M., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 166, **2013**, p 144-152.

[60] Torre-Abreu C., Henriques C., Ribeiro F.R., Delahay G., Ribeiro M.F., *Catal. Today*, 54, **1999**, p 407-418.

[61] Iwamoto M., Weitkamp J., Karge H.G., Pfeifer H., Holderich W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, **1994**, p 1395-1410.

[62] Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B., *Catal. Today*, 46, **1998**, p 233-316.

[63] Mauvezin M., Delahay G., Coq B., Kieger S., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, p 928-935.

[64] Kamasamudran K., Currier N.W., Chen X., Yezerets A., *Catal. Today*, 151, **2010**, p 212-222.

[65] Sjövall H., Blint R.J., Olsson L., *J. Phys. Chem.*, 113, **2009**, p 1393-1405.

[66] Salker A.V., Weisweiler W., *Appl. Catal. B-Environ.*, 203, **2000**, p 221-229.

[67] Grossale A., Nova I., Tronconi E., Chatterjee D., Weibel M., *J. Catal.*, 256, **2008**, p312-322.

[68] Colombo M, Nova I., Tronconi E., *Catal. Today*, 151, **2010**, p 223–230.

[69] Devadas M., Kröcher O., Elsener M., Wokaun A., Söger N., Pfeifer M., Demel Y., Mussmann L., *Appl. Catal. B-Environ.*, 67, **2006**, p 187-196.

[70] Sjövall H., Fridell E., Blint R.J., Olsson L., *Top. Catal.*, 42-43, **2007**, p 113-117.

[71] Despres J., Koebel M. Kröcher O., Elsener M., Wokaun A., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 58, **2003**, p 175-183.

[72] Delahay G., Valade D., Guzman-Vargas A., Coq B., *Appl. Catal. B-Environ.*, 55, **2005**, p 149-155.

[73] Sjövall H., Olsson L., Fridell E., Blint R.J., *Appl. Catal. B-Environ.*, 64, **2006**, p 180-188.

[74] Ruggeri M.P., Nova I., Tronconi E., *Top. Catal.*, 56, **2013**, p 109-113.

[75] Kamasamudran K., Currier N.W., Saizler T., Yezerets A., *SAE Technical Paper*, **2010**, 2010-01-1182.

[76] Hadjiivanov K.J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42, **2000**, p 71-144.

[77] Szanyi J., Paffett M.T., *J. Catal.*, 164, **1996**, p 232-245.

[78] Corma A., Fornes V., Palomares E., *Appl. Catal. B-Environ.*, 11, **1997**, p 233-242.

[79] Li Y. J., Slager T. L., Armor J. N., *J. Catal.*, 150, **1994**, p 388-399.

[80] Lunsford J., Hutta P., Lin M., Windhorst K., *Inorg. Chem.*, 17, **1978**, p 606-610.

[81] Gòmez S.A., Campero A., Martinez-Hermandez A., Fuentes G.A., *Appl. Catal. B-Environ.*, , 197, **2000**, p 157-164.

[82] Subbiah A., Cho B.K., Blint R.J., Gujar A., Price G.L., Yie J.E., *Appl. Catal. B-Environ.*, 42, **2003**, p 155-178.

[83] Chen H.Y., Sun Q., Wen B., Yeom Y.H., Weitz E., Sachtler W.M.H., *Catal. Today*, 96, **2004**, p 1-10.

[84] Savara A., Li M.-J., Sachtker W.M.H., Weitz E., *Appl. Catal. B-Environ.*, 81, **2008**, p 251-257.

[85] Grossale A., Niva I., Tronconi E., Chatterjee D., Weibel M., *J. Catal.*, 256, **2008**, p 312-322.

[86] Koebel M., Madia G., Elsener M., *Catal. Today*, 73, **2002**, p 239-247.

[87] Grossale A., Nova I., Tronconi E., *Catal. Lett.*, 130, **2009**, p 525–531.

[88] Delahay G., Kieger S., Neveu B., Coq B., *C. R. Acad. Sci. Paris*, t1, Série IIc, **1998**, p 229-235.

[89] Grossale A., Nova I., Tronconi E., *Catal. Today*, 136, **2008**, p 18-27.

[90] Kwak J.H., Tonkyn R.G., Kim D.H., Szanyi J., Peden C.H.F., *J. Catal.*, 275, **2010**, p 187-190.

[91] Kwak H., Tran D., Devarakonda M., Pihl J., Daw S., Lee J., *The effects of hydrothermal aging on a commercial Cu-SCR catalyst*, Directions in Engine-Efficiency and Emissions Research, **2011**.

[92] Fickel D.W., D'Addio E., Lauterbach J.A., Lobo R.F., *Appl. Catal. B-Environ.*, 102, **2011**, p 441-448.

Chapitre 2
Description des moyens et méthodologie mise en œuvre

2 Description des moyens et méthodologie mise en œuvre

Dans ce chapitre seront décrits les différents outils utilisés au cours de mon travail de thèse pour la caractérisation de notre catalyseur commercial et la méthodologie employée.

Dans un premier temps, nous présenterons rapidement les différentes analyses physico-chimiques qui ont été réalisées, ainsi que le but recherché. Elles vont nous permettre d'avoir une vue d'ensemble de notre catalyseur, d'un point de vue morphologie (MEB, isotherme d'adsorption-désorption de N_2), composition (FX, DRX, RMN), état du cuivre (UV-visible, XPS, adsorption CO/NO suivie par IR, TPR-H_2) et acidité (adsorption pyridine/NH_3 suivie par IR). Certains des résultats obtenus pour le catalyseur frais serviront de références pour comprendre l'impact du vieillissement hydrothermal sur le catalyseur (§ 4).

Puis, nous présenterons le Banc Gaz Synthétique (BGS) et les tests catalytiques qui ont été réalisés afin de caractériser les différentes fonctions du catalyseur et d'évaluer son efficacité.

Pour éviter toute ambiguïté, lorsque nous parlerons de monolithe, nous ferons référence au catalyseur complet (support + imprégnation) et, lorsque nous parlerons de washcoat ou de phase active, cela correspondra à la phase d'imprégnation déposée sur le support cordiérite.

2.1 Techniques de caractérisation physico-chimique

Les analyses physico-chimiques réalisées au cours de ce travail ont été effectuées soit sur monolithe (massique ou broyé), soit sur washcoat seul. Dans ce cas, le washcoat a été préalablement séparé du support par un processus de choc thermique (bains successifs dans de l'azote liquide et dans de l'eau permutée). Les détails sont exposés dans l'annexe A.

2.1.1 Microscopie Électronique à Balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une méthode de caractérisation texturale locale qui peut être associée à des analyses chimiques.

Il est possible de réaliser par MEB des cartographies chimiques 2D sans connaître *a priori* la composition du catalyseur. Ces cartographies permettront de nous donner une représentation des différentes phases de notre catalyseur et de la répartition des éléments présents dans chacune de ces phases. Dans notre cas, l'analyse chimique a été faite par dispersion spectroscopique d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy), ce qui nous a permis d'analyser qualitativement les différents éléments en présence dans notre catalyseur. À noter que dans les cas d'éléments présents en faible quantité, l'intensité du faisceau est fortement augmentée, si bien que les contrastes sont fortement accentués sur les cartographies EDS.

Pour cette étude par cartographies EDS, l'analyse a été faite sur section polie d'un échantillon de monolithe après remplissage avec une résine polymère à base de carbone. Plusieurs clichés sont pris à différents endroits pour attester de l'uniformité du catalyseur.

Cette analyse est faite à l'échelle du micron et permet de détecter les éléments du carbone à l'uranium. L'analyse par EDS peut être semi-quantitative avec une limite de détection de 1% massique environ. Cependant, ces résultats ne seront pas présentés ici.

Le catalyseur a également été observé à l'échelle nanométrique sur monolithe fracturé avec analyse de l'état de surface du washcoat et en particulier de la zéolithe afin d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, de leur taille...

Les échantillons de monolithe ont été caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage Supra 40.

2.1.2 Isotherme d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, obtenus à l'aide d'un appareil ASAP 2420 de la marque Micromeritics, permettent d'étudier la porosité du catalyseur. Ils sont réalisés à 77 K sur poudre (washcoat seul et monolithe complet broyé). Notons que la mesure a été faite après prétraitement des échantillons à 150°C sous vide (10^{-4}-10^{-5} Torr), étape de dégazage.

Une approximation du chargement en washcoat sur le monolithe (en g/L) peut également être faite à partir des données de surface BET obtenues grâce à l'analyse faite sur le washcoat seul et sur le monolithe broyé.

2.1.3 Fluorescence X

La Fluorescence X (FX) est une analyse qualitative ou quantitative des espèces chimiques présentes. Elle permet de détecter les éléments à partir du néon.

La caractérisation se fait sur perle (mélange entre la poudre et un fondant à 1000°C pendant 12 heures) plutôt que sur poudre, ce qui permet de limiter l'effet de matrice rencontré en analyse sur poudre et améliorer la précision de la mesure (quelques % dans le cas d'une analyse sur perle, ± 20% sur une analyse sur poudre). En effet, il a été montré à IFPEN que la fusion des échantillons de catalyseur automobile est un pré-requis pour une bonne analyse semi-quantitative. Cette précision reste cependant limitée dans le cas d'éléments présents en faible quantité (moins de 1%).

Afin d'avoir une bonne précision de mesure des éléments présents en plus faible quantité, l'analyse a été réalisée sur le washcoat seul. Une analyse faite sur échantillon complet broyé permet quant à elle de remonter au chargement du washcoat (en g/L). En effet, si le magnésium est présent uniquement dans le support de cordiérite, ce qui peut être mis en évidence par MEB, on peut estimer la quantité de washcoat en éliminant les éléments issus de la cordiérite (de formule $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Pour ce calcul, on considère que les espèces sont sous leur forme oxyde (MgO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2), sauf pour le cuivre présent sous une forme cationique.

Cette caractérisation a été effectuée à l'aide du spectromètre de Fluorescence X Thermo Advant'x ARL.

2.1.4 Diffraction des Rayons X

L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre, réalisé sur un diffractomètre Siemens D5005, est une méthode de choix pour l'identification qualitative des échantillons cristallins comme les zéolithes. En effet, les diffractogrammes obtenus sont fonctions du système cristallin, des paramètres de maille et de la structure, ce qui constitue l'empreinte unique du composé analysé. L'identification des phases du ou des composés présents s'effectue rapidement par superposition du diffractogramme expérimental avec ceux contenus dans une base de données. Notons qu'il est impossible de détecter des phases non cristallines (amorphes) ou des phases de composés présents à moins de 5% environ.

La cordiérite étant un matériau très cristallin, cette analyse a été réalisée sur le washcoat pour éviter que le signal de la zéolithe ou d'autres composés présents dans la phase active de notre catalyseur ne soient masqués par celui de la cordiérite.

2.1.5 Résonnance Magnétique Nucléaire

L'analyse par RMN de ^{29}Si est la seule à pouvoir déterminer simplement la distribution relative des atomes de silicium et aluminium dans le réseau de zéolithes aluminosilicates. Le réseau étant formé de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 reliés par leurs oxygènes, deux tétraèdres d'aluminium ne pouvant être adjacents (loi de Lowenstein), il existe donc 5 environnements chimiques locaux pour les atomes de Si : $Si–(OSi)_{4-n}–(OAl)_n$ avec n variant de 0 à 4. L'environnement de chaque atome de Si va influencer son déplacement chimique. Ainsi, après déconvolution du signal de RMN de ^{29}Si, on peut calculer le rapport Si/Al de la zéolithe directement à partir de la surface (ou de l'intensité) de chaque composante selon la formule suivante [g] :

$$Si/Al = \frac{\sum_{n=0}^{4} S[Si-(OSi)_{4-n}-(OAl)_n]}{\sum_{n=0}^{4} 0.25*n*S[Si-(OSi)_{4-n}-(OAl)_n]}$$

L'analyse par RMN de ^{27}Al permet quant à elle d'étudier la coordinance des atomes d'aluminium présents dans la phase active. On retrouve :

- de 70 à 50 ppm : Al tétra-coordinés Al^{IV}, de charpente zéolithique.
- de 40 à 20 ppm : Al penta-coordinés, Al^{V},
- de 10 à - 20 ppm : Al hexa-coordinés, notés Al^{VI}.

Ces deux analyses ont été réalisées sur le washcoat seul afin d'éviter l'interférence de la cordiérite. En effet, les éléments Si et Al, également présents dans le support, interféreraient avec l'analyse de ces éléments présents dans la matrice zéolithique en RMN.

Les échantillons ont été caractérisés par RMN MAS de ^{27}Al et de ^{29}Si en sonde CPMAS 4 mm sur spectromètre Avance 400.

[g] Thibault-Starzyk F., Groupe Français des Zéolithes, *Les matériaux poreux et mésoporeux – Caractérisation*, EDP Science, **2004**.

2.1.6 Spectroscopie Photo-électronique à rayons X

La Spectroscopie Photo-électronique à rayons X (XPS) est une analyse qualitative de l'extrême surface d'un échantillon (jusqu'à 10 nm de profondeur). Réalisée sous ultravide (10^{-7}-10^{-12} mbar), elle apporte des informations sur l'indentification des espèces présentes et de leur concentration relative dans les premières couches superficielles de l'échantillon analysé, ainsi que sur la nature des ces espèces (degré d'oxydation). Elle permet de détecter tous les éléments à partir du lithium.

Cette analyse, faite sur le washcoat seul pour éviter le phénomène de dilution par la cordiérite, a été réalisée sur le spectromètre ESCA KRATOS Axis Ultra dont les caractéristiques sont les suivantes : monochromateur Al (source X), énergie d'excitation 1486,6 eV, surface d'analyse 700x300 µm, puissance d'excitation de 15kV x 10 mA, énergie de passage 40 eV.

2.1.7 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse sur poudre est utilisée pour étudier la coordination et la valence du cuivre présent dans notre catalyseur. Cette analyse a été réalisée sur le washcoat seul. En raison de nombreux paramètres influant l'intensité du signal (compression de la poudre de catalyseur, broyage, granulométrie, réglages de l'appareil de mesure, ...), nous nous sommes intéressés uniquement à l'analyse qualitative des éléments recherchés. Pour les mêmes raisons, il est difficile d'établir une limite de détection de ces éléments en spectroscopie UV-visible du solide.

2.1.8 Adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie Infrarouge

L'étude d'adsorption de molécules sondes suivie par IR a faite sur spectromètre Nexus (ThermoOptek Nicolet) équipé d'une cellule d'adsorption, en mode transmission ou réflexion diffuse suivant la molécule sonde utilisée.

2.1.8.1 CO/NO

Le cuivre et son état d'oxydation peuvent être analysés par spectroscopie Infrarouge (IR) grâce à l'utilisation de molécules sondes telles que CO et NO. En effet, à température ambiante, le CO interagit principalement avec Cu^{+}, tandis que le NO peut interagir à la fois avec les espèces Cu^{+}, Cu^{2+} et CuO.

La chimisorption de CO a été suivie par spectroscopie IR à réflexion diffuse (DRIFT) à température ambiante sur une pastille de 20 mg de washcoat seul. L'échantillon a été prétraité sous air à 550°C pendant 2 heures afin d'éliminer l'eau présente, puis refroidi à température ambiante sous air. Un mélange CO à 10 %vol dans de l'air a été introduite pendant une heure, afin de maintenir le catalyseur sous sa forme oxydé. Puis un balayage sous air a été réalisé pendant 30 minutes. Quatre spectres IR ont été enregistrés à température ambiante : après prétraitement (spectre de référence), après contact avec le mélange CO/air, après 3 et 30 minutes de balayage sous air.

L'adsorption de NO a été suivie par spectroscopie IR avec ajouts dosés de NO pur à température ambiante sur une pastille de 20 mg de washcoat seul. L'échantillon a été prétraité sous vide à 450°C pendant 2 heures afin d'éliminer l'eau présente, puis refroidi à température ambiante (vide dynamique).

2.1.8.2 Pyridine/NH_3

Paramètre important en NH_3-SCR, l'acidité du catalyseur peut être caractérisée par spectroscopie IR. Elle permet une caractérisation fine de l'acidité ainsi qu'une connaissance de la nature des sites acides, de leur force et de leur densité.

Les sites acides de Brönsted sont directement visibles en IR où les vibrations des liaisons –OH donnent lieu à des bandes caractéristiques à haute fréquence (3500-3800 cm^{-1}). Les sites acides de Lewis ne sont pas directement visibles en IR mais peuvent être mis en évidence grâce à l'utilisation de molécules sondes telles que l'ammoniac et la pyridine.

Largement utilisée pour l'étude de l'acidité des zéolithes, la pyridine permet de connaitre le type de sites présents et leur quantité. C'est une base forte qui va se protoner sur les sites acides de Brönsted pour former l'ion pyridinium, et qui va aussi se coordiner aux sites acides de Lewis. C'est une molécule relativement volumineuse (5,7 Å) ce qui peut donner lieu à des gènes stériques. Pour cela, certains sites ne lui seront pas accessibles (fonction de la taille des pores de la zéolithe).

L'ammoniac est également une base très forte mais de petite taille (2,8 Å) qui pourra accéder à tous les sites acides de la zéolithe. De l'ammoniac protoné NH_4^+ s'adsorbera sur les sites de Brönsted, tandis que NH_3 se coordinera aux sites acides de Lewis. Cependant, l'interprétation des spectres obtenus peut être complexe en raison notamment de l'adsorption dissociative de l'ammoniac.

Les analyses ont été réalisées sur une pastille de 20 mg washcoat seul. L'échantillon a été prétraité sous vide secondaire à 450°C pendant 2 heures afin d'éliminer l'eau présente, puis refroidi à température ambiante (vide dynamique).

L'adsorption de pyridine pure se fait à 150°C, puis la thermo-désorption se fait sous vide dynamique, avec enregistrement de spectres IR après désorption pendant 30 minutes à 200°C, 250°C, 300°C, 350°C et 450°C.

L'adsorption de NH_3 pur se fait à température ambiante, puis la thermo-désorption se fait sous vide dynamique, avec enregistrement de spectres IR après désorption pendant 30 minutes à 25°C, 150°C, 250°C et 350°C.

2.1.9 Réduction en Température Programmée

L'analyse par Réduction en Température Programmée (TPR : Temperature-Programmed Reduction) consiste à passer un échantillon sous un gaz réducteur, ici l'hydrogène, et de suivre sa consommation pendant une montée en température à vitesse constante. Cette analyse nous permet d'obtenir des informations sur la réductibilité des espèces présentes dans notre catalyseur, à savoir sur la quantité de cuivre présente, leur nature (cation isolé, oxocation, oxyde, ...) voire leur positionnement dans la zéolithe.

Cette analyse, faite sur le washcoat, a été réalisée sur un AutoChem II 2920 de Micromeritics. Avant chaque analyse, les échantillons sont prétraités sous 20% O_2/N_2 à 550°C pendant 30 minutes (rampe 10°C/min) afin d'éliminer l'eau présente, puis sont refroidis sous air à 50°C. Les échantillons sont ensuite réduits sous un mélange 3% H_2/Ar et chauffés jusque 550°C à 10°C/min.

2.2 Tests catalytiques

2.2.1 Description des échantillons utilisés

Les essais sont réalisés à l'échelle du laboratoire sur des carottes découpées à partir du pain catalytique de départ (diamètre 1" x longueur 2"[h]). Avant tout essai au BGS, les échantillons sont activés au four à moufle par un traitement hydrothermal : 600°C pendant 2 heures sous un mélange gazeux composé de 10% H_2O + 10% O_2 dans N_2.

L'absence de zone-coating au sein du pain catalytique a été vérifiée par des essais de stockage de NH_3 et de Standard-SCR sur des échantillons prélevés à différents endroits du pain catalytique.

[h] 1" = 2,54 mm.

2.2.2 Description du BGS

Le dispositif expérimental, dont le schéma est présenté sur la Figure 29, est constitué d'un réacteur en quartz entouré d'un matériau réfractaire, disposé dans un four, dans lequel est placé l'échantillon à étudier. Les températures des gaz en amont et en aval du catalyseur sont mesurées par deux thermocouples situés à quelques mm de l'entrée et de la sortie de l'échantillon.

En amont du réacteur, deux rampes de débitmètres massiques permettent de fixer les concentrations des composé gazeux injectés. Pour chacune des deux rampes, l'eau est introduite liquide via une pompe péristaltique avant de passer dans un vaporisateur. Les lignes, après vaporisateurs, sont chauffées afin d'éviter toute condensation d'eau et la formation de nitrate d'ammonium. Le passage d'une rampe à l'autre permet de faire des basculements entre deux mélanges rapidement, par exemple, un gaz neutre (N_2) et un mélange réactionnel (simple ou complet). Ce passage se fait à l'aide d'électrovannes commandées par le système d'acquisition Morphée.

En aval du réacteur, les gaz de sortie sont analysés en continu grâce à une série d'analyseurs pour la mesure de NO/NO_2, NH_3, N_2O, CO_2 et O_2, (acquisition : 1 Hz). Une fraction seulement du débit total est envoyée à l'analyse, le surplus est évacué à l'évent.

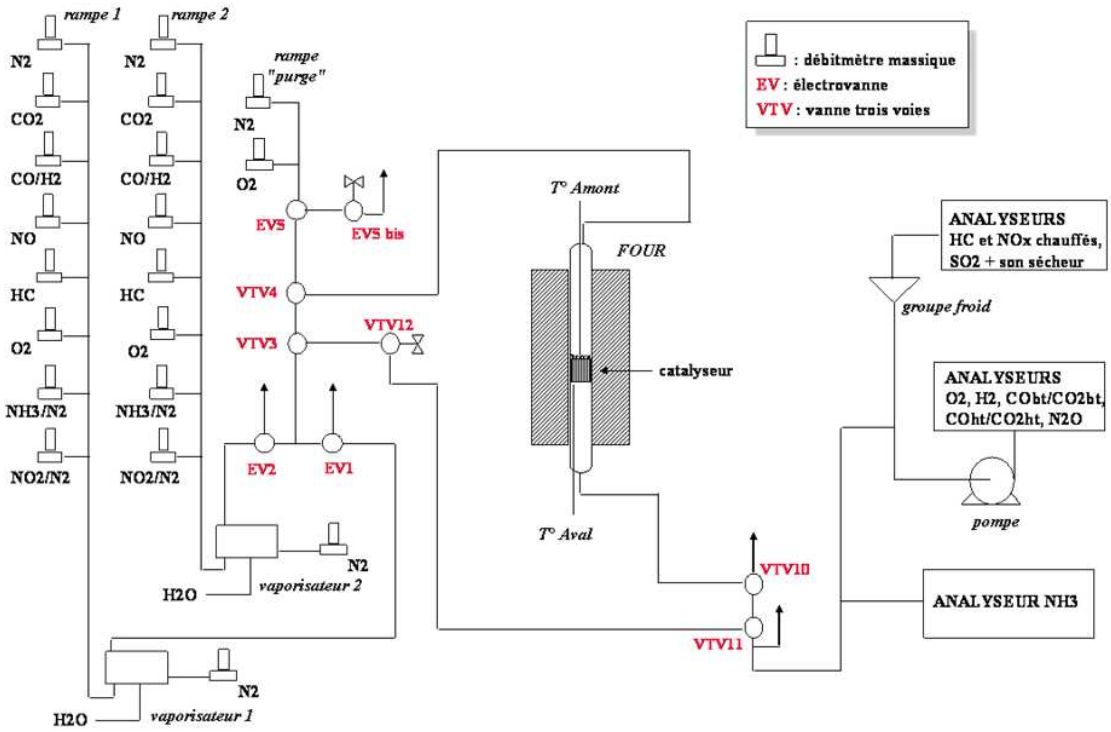


Figure 29 : Schéma du BGS.

2.2.3 Description des tests catalytiques

- **<u>Conditions opératoires</u>**

La composition du gaz utilisé pour les essais au BGS doit être représentative des conditions réelles en sortie d'un moteur Diesel, tout en tenant compte des limites imposées par le montage expérimental. Ainsi, suivant les essais réalisés au BGS, les conditions opératoires seront relativement proches. Les conditions opératoires sont représentées dans le Tableau 3.

<u>Tableau 3</u> : Conditions opératoires des essais au BGS.

Rapport NO_2/NO_X	NO_X	NH_3	CO_2	O_2	H_2O	N_2	Débit total	VVH
0 à 1	440 ppm	440 ppm	9 %	8.5 %	10 %	complément	736 L/h	30 000 h^{-1}

La vitesse volumique horaire (VVH) est définie comme le rapport entre le débit volumique (à température et à pression ambiante) et le volume du catalyseur, ce qui correspond à l'inverse du temps de séjour.

$$VVH = \frac{D}{V_{cat}} = \frac{\rho D}{m_{cat}}$$

VVH : vitesse volumique horaire (h^{-1})

D : débit volumique de gaz ($L.h^{-1}$)

V_{cat} : volume du catalyseur (L)

ρ : masse volumique du catalyseur ($g.L^{-1}$)

m_{cat} : masse de l'échantillon de monolithe (g)

Chaque essai se déroule sur une gamme de température de 50 à 550°C sous différents mélanges de gaz suivant le type de test. Généralement, les essais se déroulent de la façon suivante :

- mise en température du catalyseur sous N_2 et préparation du (des) mélange(s) de gaz;
- début d'acquisition des données via Morphée;
- basculement sous un mélange à 120 secondes;
- test catalytique avec variation de température et de la composition du mélange de gaz;

- reconditionnement du catalyseur sous un mélange 10%O_2 dans N_2 pendant 10 minutes à 550°C.

➢ Adsorption et thermo-désorption des réactifs

Des essais d'adsorption de NH_3 et de NO_X ont été réalisés à plusieurs températures suivis de thermo-désorption sous azote (et eau si présente pendant la phase d'adsorption).

Les essais se déroulent de la manière suivante : l'échantillon, mis à la température désirée sous N_2, est exposé au mélange choisi jusqu'à saturation. Puis, on bascule à nouveau sous mélange inerte (N_2). Après retour au zéro des concentrations en réactifs, on réalise une montée en température à 10 °C/min jusqu'à 550 °C.

Un exemple d'adsorption de NH_3 est visible sur la Figure 30. La quantité totale de NH_3 adsorbée correspond à la zone hachurée de la première phase. La seconde phase correspond à la thermo-désorption (TPD) de NH_3.

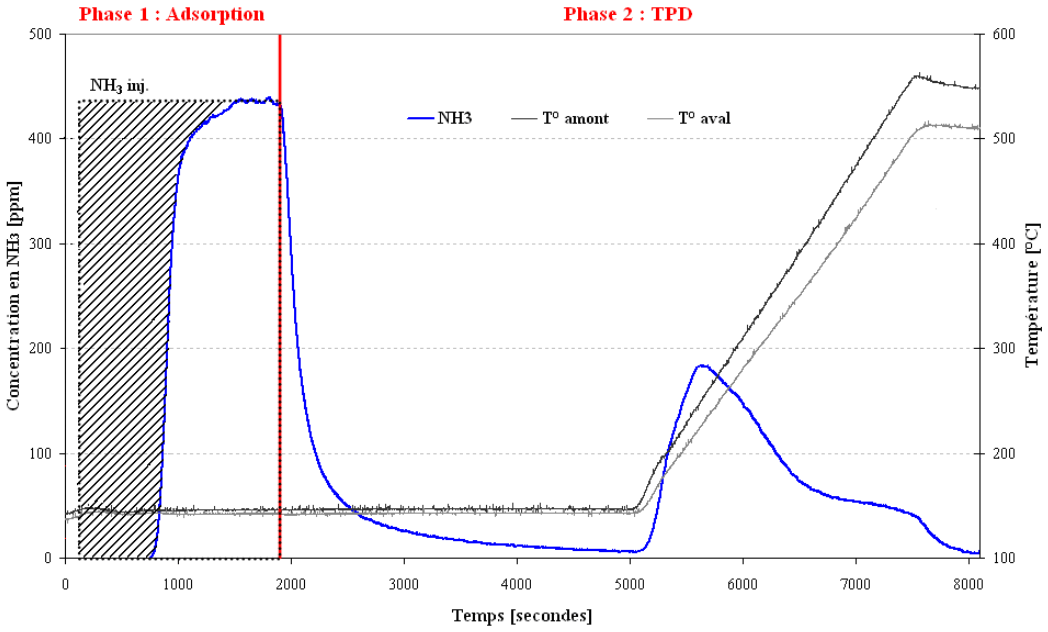


Figure 30 : Exemple d'isotherme d'adsorption de NH_3 seul à 150°C puis TPD sous N_2.

Les essais de stockage de NH_3 ont été réalisés en présence de CO_2, avec ou sans eau, et à différentes températures : 150, 200, 250, 350 et 450°C.

Des essais similaires ont été réalisés pour l'adsorption de NO_X (NO ou NO_2). Toujours en présence de CO_2, les effets de l'eau, de l'O_2 et de la température ont été étudiés avec ce type d'essais.

Les calculs de la capacité d'adsorption en NH_3 – ou NO_X – à une température donnée, exprimées en $\mu mol/g_{phase\ active}$ ou $\mu mol/L_{cat}$, sont déterminés par les formules suivantes. De même pour le calcul de la quantité de NH_3 – ou NO_X – désorbée. Les temps t_0 et t correspondent respectivement au début et à la fin de la phase d'adsorption ou de désorption.

$$NH_{3\,ads} = \frac{D \times (1/V_m) \times \int_{t0}^{t} (NH_{3\,inj} - NH_{3\,out})\, dt}{V_{cat}\ ou\ m_{cat} \times \%WC} \qquad NH_{3\,des} = \frac{D \times (1/V_m) \times \int_{t0}^{t} NH_{3\,out}\, dt}{V_{cat}\ ou\ m_{cat} \times \%WC}$$

$NH_{3\,inj}$: concentration en NH_3 en entrée de catalyseur (ppm)

$NH_{3\,out}$: concentration en NH_3 en sortie de catalyseur (ppm)

D : débit volumique de gaz ($L.sec^{-1}$)

V_m : volume molaire ($mol.L^{-1}$)

V_{cat} : volume du catalyseur (L)

m_{cat} : masse de l'échantillon de monolithe (g)

%WC : degré de chargement en washcoat

- **<u>Test catalytique d'oxydation</u>**

Ces essais sont composés d'une première étape de mise en température de l'échantillon sous N_2 (150°C), suivie du basculement sous le mélange choisi jusqu'à saturation du catalyseur en NH_3 – ou NO, puis par une montée en température avec une pente de 10 °C/min ou par paliers de température successifs jusqu'à 550 °C (cas du NH_3).

L'effet de l'eau a été étudié pour le cas de l'oxydation du NO en NO_2.

Le degré de conversion de NH_3 – ou NO –, exprimé en %, est déterminé par la formule suivante :

$$\%Conv_{NH3} = 100 \times \frac{NH_{3inj} - NH_{3out}}{NH_{3inj}}$$

$NH_{3\,inj}$: concentration en NH_3 en entrée de catalyseur (ppm)

$NH_{3\,out}$: concentration en NH_3 en sortie de catalyseur (ppm)

➢ **Test catalytique de SCR**

Les conditions expérimentales de ces essais sont rapportées dans le Tableau 3.

Ces essais sont composés d'abord de la mise en température de l'échantillon sous N_2 (150°C), suivie d'une première étape de saturation du catalyseur en NH_3. Ensuite, on bascule sous le mélange complet choisi, puis on réalise une montée en température par paliers successifs jusqu'à 550 °C. À la fin des essais, le catalyseur est reconditionné sous un mélange 10% O_2 dans N_2 pendant 10 minutes avant de redescendre en température sous N_2.

Un exemple des résultats que l'on peut obtenir peut être visible sur la Figure 31.

L'effet du rapport NO_2/NO_X a pu être étudié grâce à ces essais. Ils ont également permis de mettre en évidence la formation de nitrate d'ammonium ainsi que sa décomposition en N_2O.

Le degré de conversion des NO_X – ou NH_3 – et la sélectivité en N_2O, exprimés en %, sont déterminés par les formules suivantes, respectivement :

$$\%Conv_{NOx} = 100 \times \frac{NO_{Xinj} - NO_{Xout}}{NO_{Xinj}} \qquad \%Select_{N2O} = 100 \times \frac{N_2O}{NO_{Xinj}}$$

.

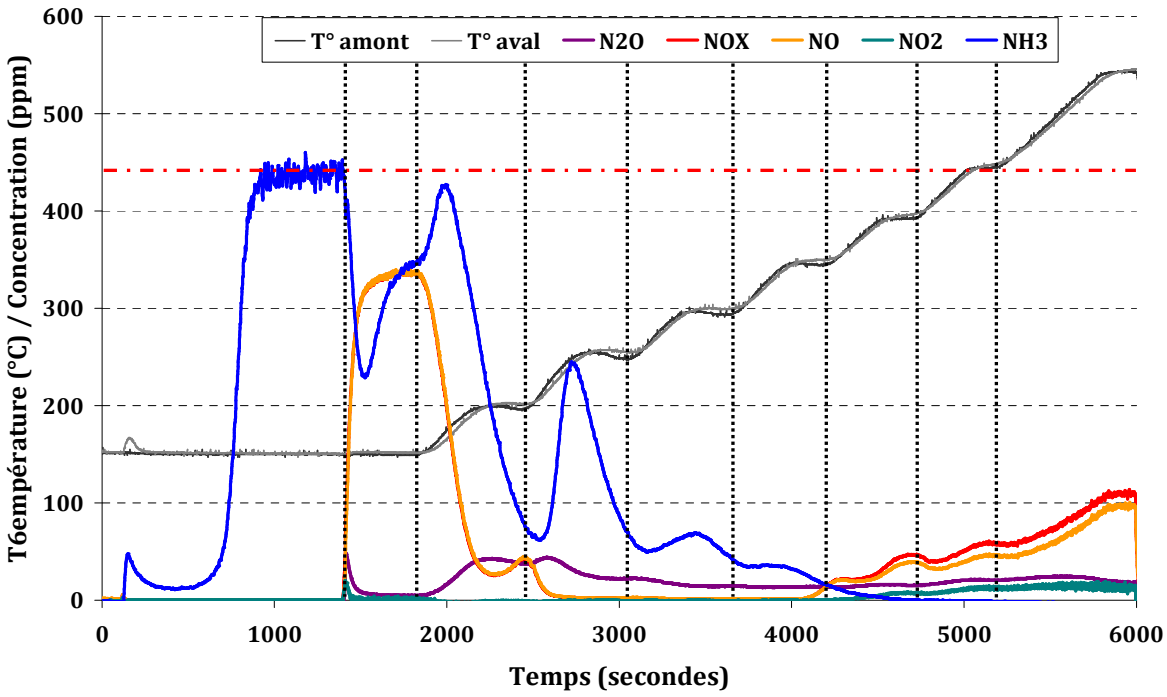


Figure 31 : Essais type de Standard-SCR en points stabilisés (rapport NO_2/NO_X = 0).

Chapitre 3
Caractérisation du catalyseur à l'état frais

3 Caractérisation du catalyseur à l'état frais

Le catalyseur commercial étudié au cours de cette thèse provient d'une ligne d'échappement d'un véhicule présent sur le marché européen en 2010.

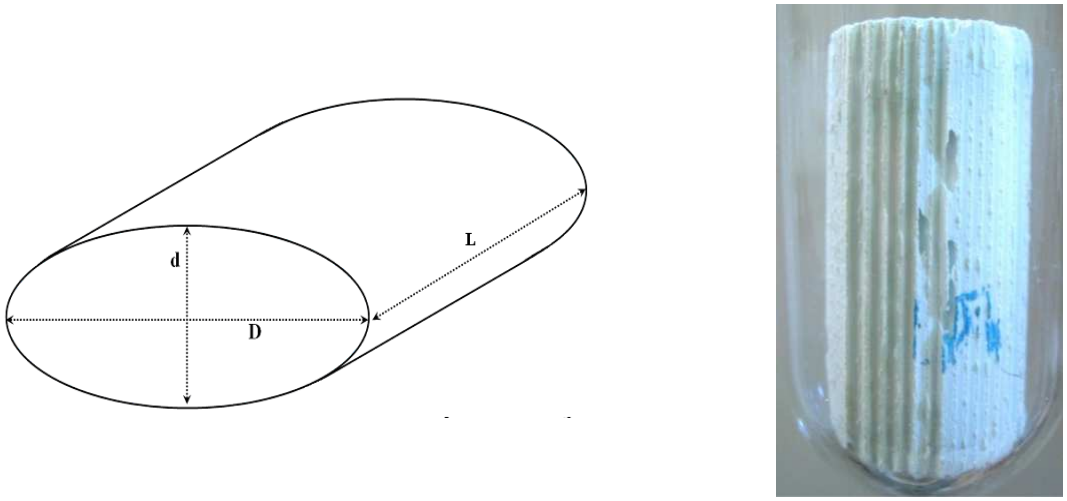


Figure 32 : Représentation schématique d'un pain catalytique et photo d'un échantillon du catalyseur commercial d'urée-SCR.

Il comprend un support de cordiérite recouvert d'une phase active (ou washcoat : WC) essentiellement composée d'une zéolithe échangée au cuivre. Le catalyseur commercial se présente sous la forme de deux pains catalytiques de géométrie elliptique et de dimensions identiques. Les principales caractéristiques physiques sont données dans le Tableau 4. On observe une couleur bleutée du catalyseur due à la présence de cuivre.

Tableau 4 : Caractéristiques physiques d'un pain catalytique.

Longueur L (cm)	12,7
Petit diamètre d (cm)	11,3
Grand diamètre D (cm)	17,8
Volume (L)	2
Épaisseur des parois (µm/mil) [i]	120 / 5
Densité de cellule (cpsi [j]**)** [i]	400
Type de cellule	carré

[i] *Déterminée à partir des clichés de MEB.*
[j] *cpsi : cells per square inch (cellules par pouce au carré).*

3.1 Caractérisation physico-chimique du catalyseur à l'état frais

Les caractérisations ont été faites à la fois sur le monolithe (cordiérite + washcoat) et sur la phase active. Le catalyseur a été caractérisé par diverses techniques d'analyses physico-chimiques, décrites précédemment, à différentes échelles d'observation. À l'échelle globale dans un premier temps, avec l'analyse de la phase d'imprégnation du catalyseur et sa composition, puis à une échelle plus petite avec l'étude de la porosité de la phase active. Des analyses plus précises apportent des informations sur la zéolithe, l'état du cuivre et l'acidité du catalyseur.

3.1.1 Morphologie du catalyseur

3.1.1.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Cette technique d'analyse apporte des informations sur la morphologie du catalyseur, notamment la phase d'imprégnation, à savoir la forme du washcoat (ou phase active), le nombre de couches de la phase active... Couplée à une analyse EDS, elle permet également une analyse qualitative des éléments chimiques présents dans chacune des phases du catalyseur.

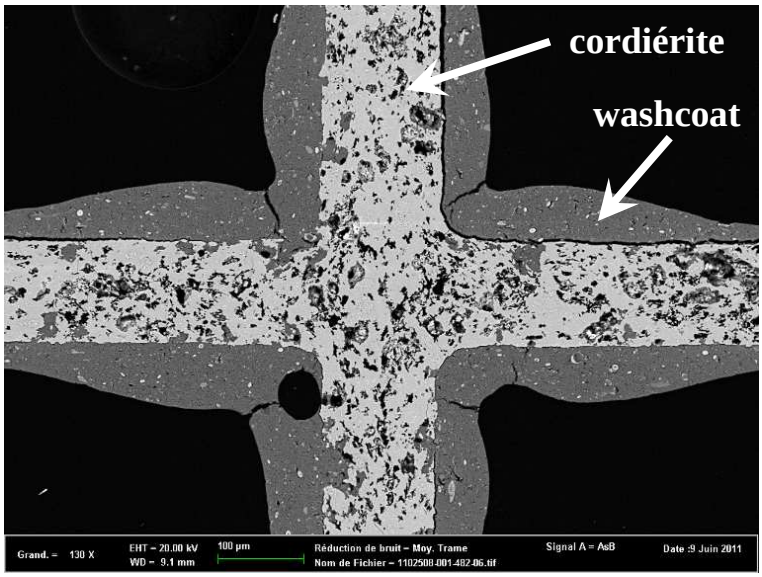


Figure 33 : Coupe transversale sur section polie du catalyseur.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 33, le catalyseur est composé d'une seule couche de phase active de 20 à 80 µm d'épaisseur sur un support de cordiérite. L'épaisseur des parois du monolithe est d'environ 120 µm (soit 5 mil.).

Les analyses EDS nous indiquent que le monolithe est composé des éléments suivants : Mg, Si, Al, Cu et Ti. Comme le montre la Figure 34, le magnésium est présent uniquement dans le support du catalyseur, alors que Si et Al sont présents à la fois dans le support et dans le washcoat. En plus du cuivre présent, on identifie la présence de Ti dans la phase d'imprégnation.

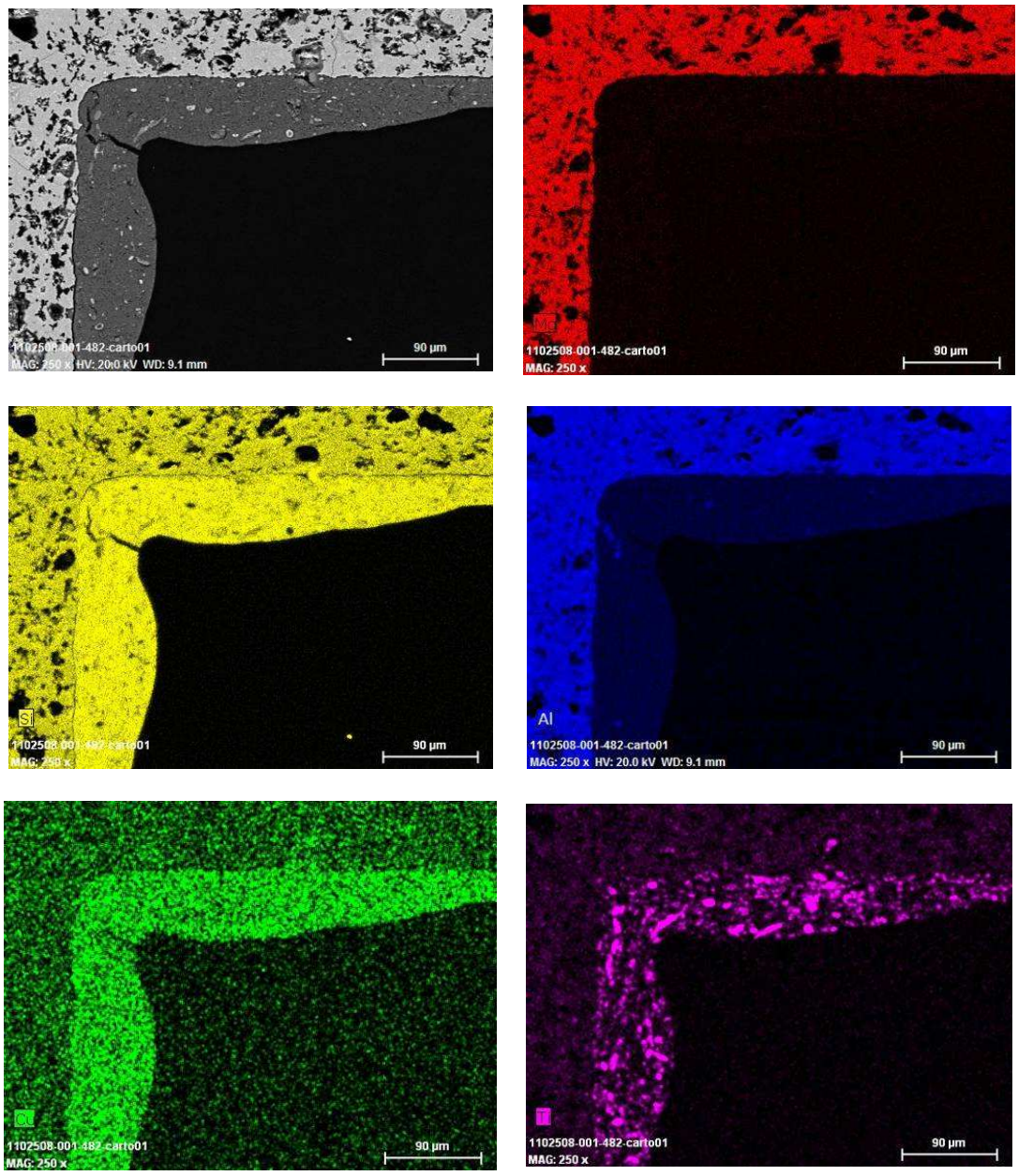


Figure 34 : Clichés MEB d'une coupe transversale sur section polie du catalyseur avec cartographie EDS (Mg en rouge, Si en jaune, Al en bleu, Cu en vert et Ti en violet).

D'après la Figure 35, celui-ci est présent sous la forme de grains de TiO_2 (confirmé par les analyses XPS), généralement sphériques, pouvant atteindre jusqu'à 10 µm de diamètre et répartis uniformément dans le washcoat.

La présence d'oxyde de titane dans le washcoat peut se justifier pour son activité promotrice vis-à-vis de la décomposition de l'urée, et notamment de HNCO, en NH_3 [1-3].

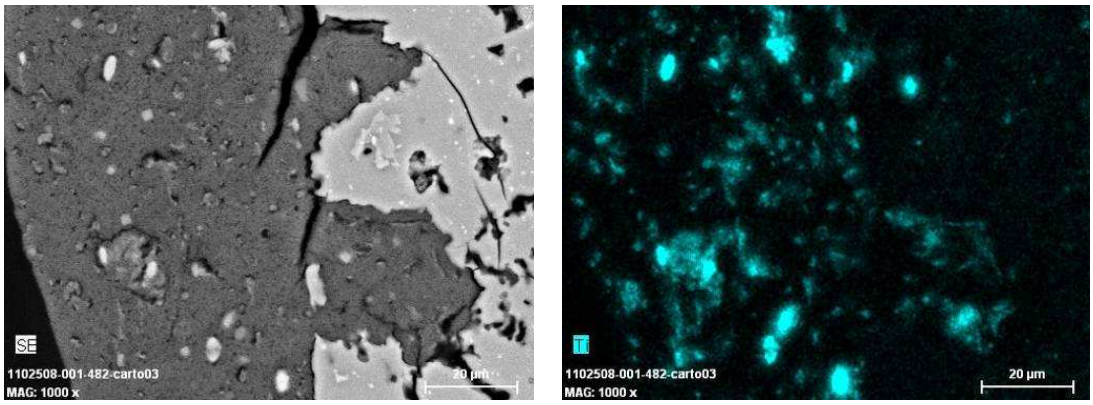


Figure 35 : Cliché MEB d'une coupe transversale sur section polie du catalyseur avec cartographie EDS de Ti.

L'analyse par MEB du washcoat de la Figure 36 indique que la zéolithe est sous forme de cristaux pseudo-cubiques mal définis de taille d'arête variant de 200 à 600 nm.

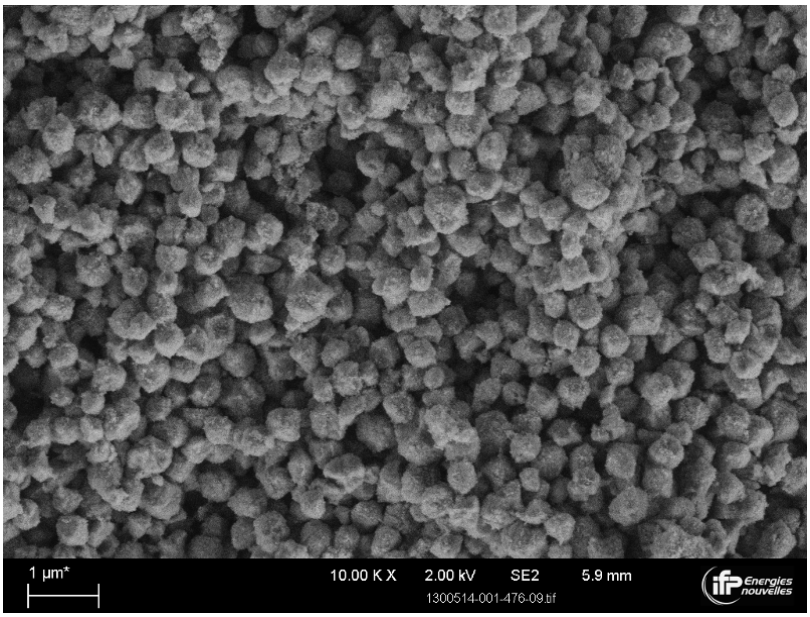


Figure 36 : Cliché de MEB du washcoat sur monolithe fracturé.

3.1.1.2 Isotherme d'adsorption-désorption de N_2

L'isotherme d'adsorption d'azote du washcoat seul présenté sur la Figure 37 est un composite d'un isotherme d'adsorption sur un composé microporeux et d'un composé mésoporeux [4].

En effet, à faible pression relative ($P/P_0 < 0,25$), on retrouve un isotherme de type I caractéristique des matériaux microporeux, typiquement la zéolithe, avec une augmentation rapide de la quantité de N_2 adsorbée. À pression relative plus importante, on se rapproche d'un isotherme d'un solide présentant une mésoporosité qui peut être interparticulaire ou/et être due aux grains d'oxyde de titane présent dans la phase d'imprégnation. À haute pression relative, on observe une augmentation de la quantité de N_2 adsorbée et la présence d'une courbe d'hystérésis pendant la phase de désorption, caractéristique d'une condensation capillaire dans les mésopores et les macropores.

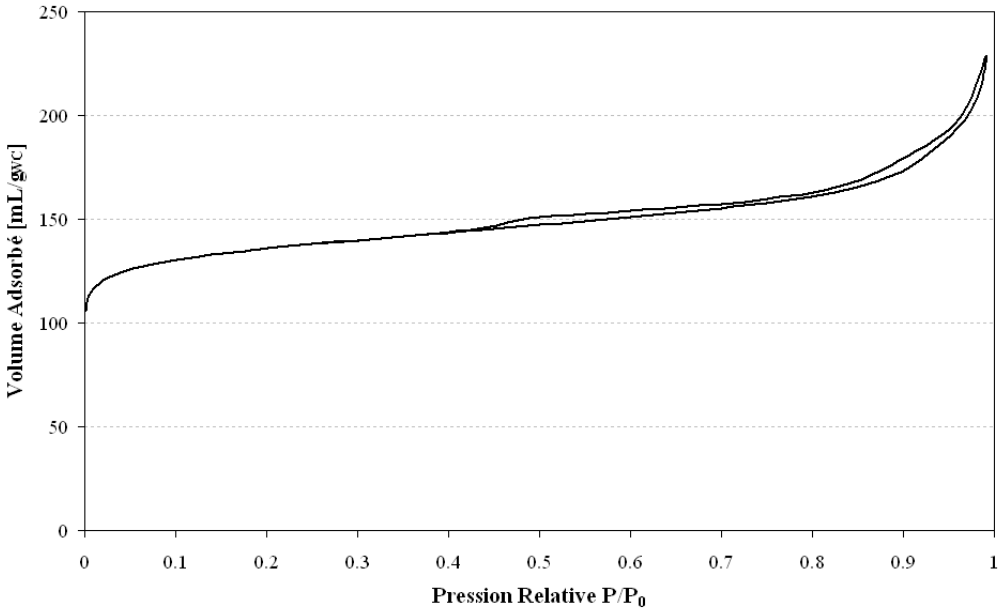


Figure 37 : Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 sur washcoat.

Dans le tableau ci-dessous, les données de surface spécifique (externe et microporeuse), et de volume microporeux obtenus pour le monolithe broyé (support + washcoat) et le washcoat avant et après activation (600°C pendant 2 heures sous 10% O_2 + 10% H_2O + N_2), sont rapportées.

Tableau 5 : Résultats des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur les différents échantillons.

	Monolithe broyé	**Washcoat**	**Washcoat activé**
Surface BET (m^2/g)	144	515	492
Surface µporeuse (m^2/g)	105	383	377
Surface externe (m^2/g)	39	132	115
Volume µporeux (cm^3/g)	0,045	0,162	0,16

Ce tableau montre que la surface spécifique (surface BET) est majoritairement apportée par la zéolithe. En effet, considérant le support de cordiérite peu poreux, la surface microporeuse représente près de 73% de la surface spécifique du monolithe broyé. Le volume microporeux est également apporté par la zéolithe.

Grâce aux données de surface spécifique du Tableau 5 des échantillons "monolithe broyé" et "washcoat seul", il est possible d'estimer un degré de chargement du washcoat du catalyseur. En effet, bien que très cristalline, la cordiérite a une surface spécifique très faible. En approximant la surface spécifique de la cordiérite à 1 m²/g, on peut appliquer la formule suivante :

$$\%WC = 100 \times \frac{S_{tot} - S_{cord.}}{S_{WC} - S_{cord.}}$$

De cette manière, on estime le degré de chargement massique en washcoat à environ 28 %.

Après activation du catalyseur, on constate une faible baisse non significative de la surface spécifique (- 4,5 %) et de la surface microporeuse (- 1,6 %).

3.1.2 Analyse élémentaire

L'analyse par MEB couplée à une analyse par EDS a permis d'identifier les différents éléments présents dans le monolithe, mais une analyse quantitative est nécessaire pour connaitre précisément la composition chimique, en particulier de la phase active.

Les tableaux ci-dessous donnent la composition chimique, obtenue en FX, d'un échantillon de monolithe broyé et sur le washcoat. Les teneurs massiques des différents éléments identifiés, à savoir Mg, Si, Al, Cu et Ti et de leur forme oxyde (sauf pour le cas du cuivre que nous supposons présent uniquement en position d'échange de la zéolithe) y sont rapportées. Le bilan est inférieur à 100% en raison de la non détection d'éléments tels que l'oxygène ou l'hydrogène et d'autres éléments qui peuvent être présents sous forme de traces, ainsi qu'à d'éventuels effets de matrice.

À partir des données acquises sur l'échantillon complet (résultats Tableau 6), et du washcoat seul (résultats Tableau 7), nous pouvons faire une estimation de la part de cordiérite présente. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que le magnésium mesuré est uniquement présent dans le support du catalyseur (comme mis en évidence par MEB-EDS) en soustrayant les quantités d'alumine et de silice correspondantes.

L'analyse faite sur le monolithe indique qu'il est en grande partie composé de Mg, Si et Al. Le titane est présent à environ 1%m, ce qui est équivaut à 1,67% massique de TiO_2. La mesure du cuivre est imprécise en raison de sa faible concentration (moins de 1% massique). Le degré de chargement en washcoat est estimé à 38% massique, soit environ 200 $g_{phase\ active}/L_{monolithe}$.

Tableau 6 : Résultats d'analyse par FX sur échantillon complet broyé (cordiérite + washcoat).

	Mg	Si	Al	Cu	Ti
Masse molaire (g/mol)	**24,34**	**28,09**	**26,98**	**63,55**	**47,86**
%massique	5,15	27,2	14,3	0,4-0,9	1
équivalent oxydes	**MgO**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Cu** [k]	**TiO_2**
Masse molaire (g/mol)	**40,31**	**60,02**	**101,96**	**63,55**	**79,86**
%massique oxydes	8,54	58,26	27,02	0,4-0,9	1,67
%massique oxydes corr. [l]	0	26,48	5,42	0,4-0,9	1,67

Tableau 7 : Résultats d'analyse par FX sur washcoat seul.

	Mg	Si	Al	Cu	Ti
Masse molaire (g/mol)	**24,34**	**28,09**	**26,98**	**63,55**	**47,86**
%massique	0,13	32	2,85	2,85	3
équivalent oxydes	**MgO**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Cu** [k]	**TiO_2**
Masse molaire (g/mol)	**40,31**	**60,02**	**101,96**	**63,55**	**79,86**
%massique oxydes	0,21	68,54	5,39	2,85	5,01
%massique oxydes corr. [l]	0	67,77	4,86	2,85	5,01

L'analyse sur le washcoat indique qu'il est composé de Si, Al, Ti et Cu, en accord avec les résultats de MEB-EDS. Les teneurs en titane et en cuivre sont plus précises avec respectivement 3%m (ou 5%m de TiO_2) et 2,85%m, soit environ 448 $\mu mol_{Cu}/g_{phase\ active}$. On observe également la présence d'une faible quantité de Mg, résidus du support issus du processus de décollement du washcoat (estimation de moins de 2% massique de cordiérite restante).

En supposant que l'aluminium provient uniquement de la zéolithe (Al de charpente) et que le cuivre se trouve uniquement en position d'échange, on obtient un rapport molaire Cu/Al d'environ 0,47, soit un degré d'échange théorique de 94% [m].

[k] On considère que le cuivre est en position d 'échange, donc sous sa forme cationique et non oxyde.
[l] Après soustraction de la part du support avec l'hypothèse que Mg n'est apporté que par la cordiérite ($Al_4Mg_2Si_5O_{18}$).
[m] Défini comme étant un pourcentage de charge apportée par Al, compensée par des ions Cu^{2+}, ce qui correspond à 2 x Cu /Al.

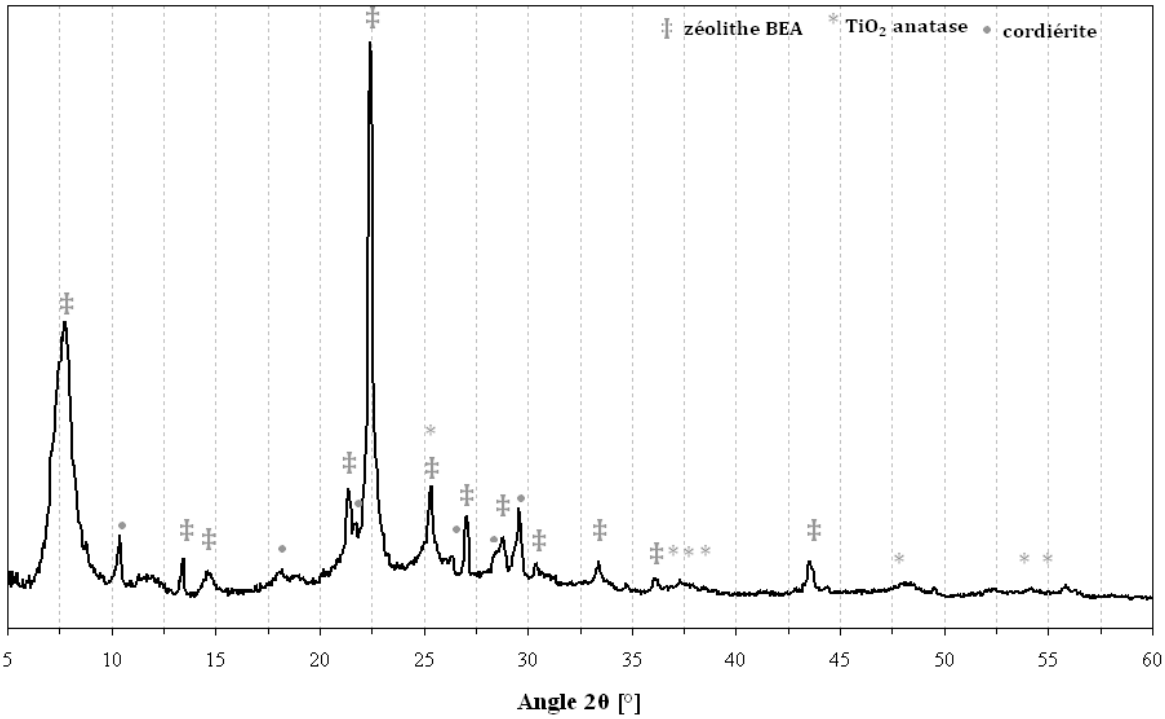
3.1.3 Caractérisation de la zéolithe (DRX, RMN ^{27}Al et ^{29}Si)

- **<u>Diffraction des Rayons X</u> :**

Une première analyse par DRX a été faite sur le washcoat seul afin d'identifier la (ou les) zéolithe(s) présente(s) dans la phase active du catalyseur. Cette analyse a été faite pour les deux pains catalytiques. Dans les deux cas, l'analyse du diffractogramme de la Figure 38 a permis d'identifier la zéolithe BEA, dont les principales raies sont à 2θ = 7,6 - 13,55 - 14,65 - 21,38 - 22,48 - 25,5 - 27,05 - 28,68 - 33,28 et 43,4°.

On note la présence de cordiérite également, mais en très faible quantité, avec la présence des raies à 2θ = 10,4 - 18,1 - 21,75 - 26,48 - 28,38 et 29,63°.

L'oxyde de titane existe sous trois phases appelées triomorphes dont la composition est identique mais la structure diffère : TiO_2 anatase, rutile et brookite. Sur le diffractogramme de notre catalyseur, les phases rutile et brookite n'ont pas pu être détectées. Par contre, TiO_2 peut être présent sous la forme anatase, mais cela n'a pas pu être clairement mis en évidence avec cette analyse puisque la raie principale est confondue avec une des raies principales de la zéolithe à 2θ = 25,5°. Les raies secondaires étant faibles, elles ne permettent pas d'identifier formellement TiO_2 comme étant sous sa forme anatase (2θ = 36,9 - 37,7 - 38,5 - 47,85 - 53,78 et 55°).



<u>Figure 38</u> : Diffractogramme du washcoat seul.

- **RMN de ^{29}Si :**

L'analyse par RMN de ^{29}Si du washcoat nous permet de calculer le rapport Si/Al de la zéolithe. Le spectre visible sur la Figure 39 est formé de plusieurs composantes dont les déplacements chimiques vont dépendre de l'environnement chimique des atomes de silicium dans la charpente zéolithique.

Ainsi, après déconvolution du spectre, on distingue 5 pics correspondant, selon les travaux de Camblor [5], à :

- -114 et -110 ppm : silicium voisin d'atome de silicium uniquement ou Si–$(OSi)_4$;
- -104 ppm : silicium voisin d'un atome d'aluminium ou Si–$(OSi)_3$–OAl;
- -100 ppm : silicium voisin d'un groupement hydroxyle ou Si–$(OSi)_3$–OH;
- -95 ppm : silicium voisin de deux atomes d'aluminium Si–$(OSi)_2$–$(OAl)_2$.

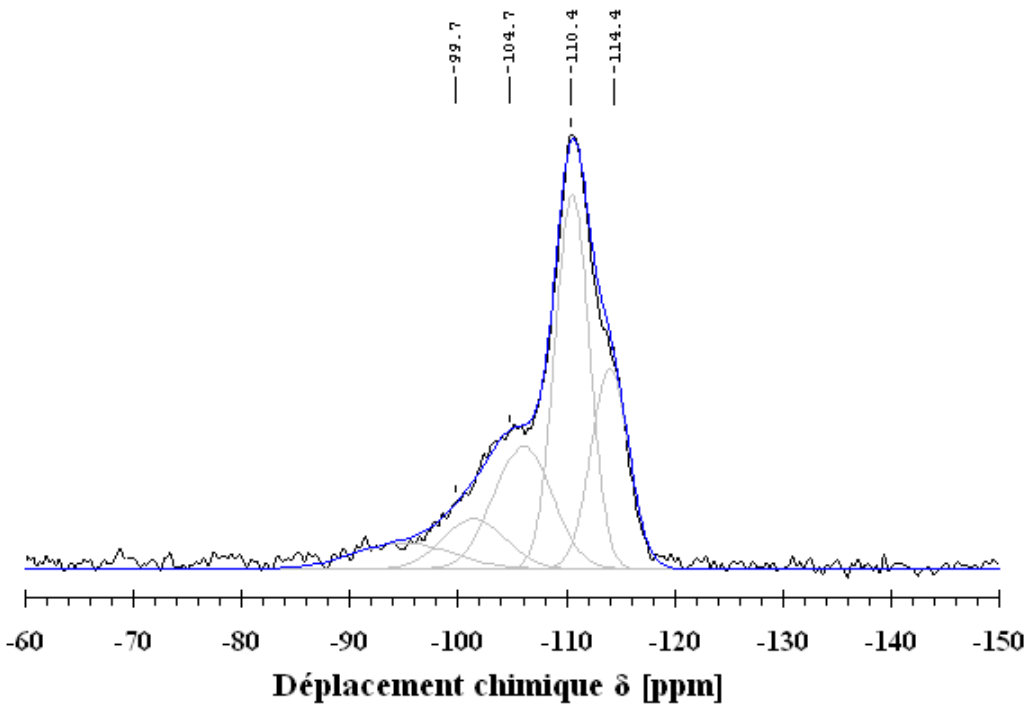


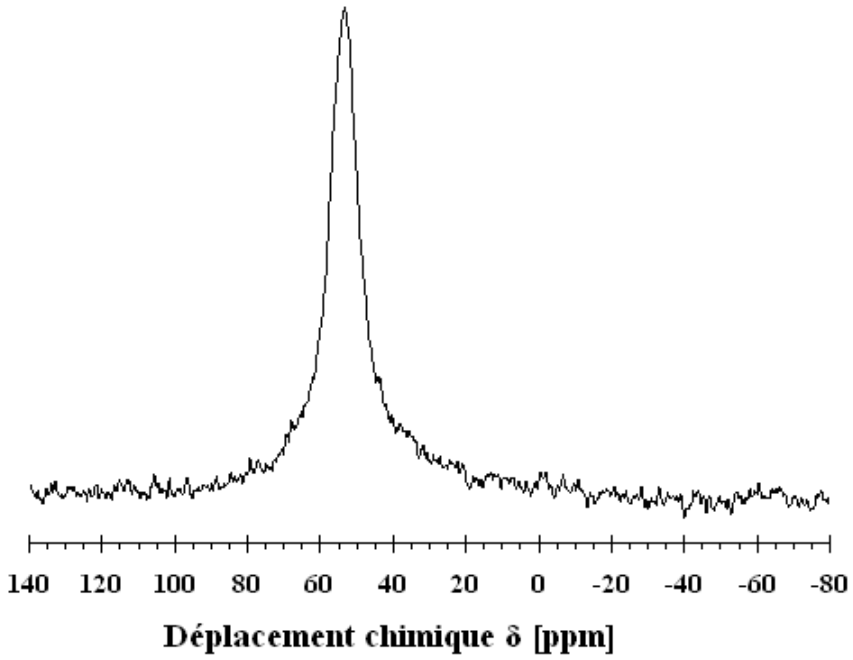
Figure 39 : Spectre RMN de ^{29}Si du washcoat et déconvolution du signal.

Grâce à la formule ci-dessous, le rapport molaire Si/Al de cette zéolithe est estimé à environ 12.

$$Si/Al = \frac{\sum_{n=0}^{4} S[Si-(OSi)_{4-n}-(OAl)_n]}{\sum_{n=0}^{4} 0.25*n*S[Si-(OSi)_{4-n}-(OAl)_n]}$$

- **<u>RMN de ^{27}Al</u> :**

Les analyses de RMN de ^{27}Al du washcoat vont permettent de savoir si l'aluminium présent appartient seulement à la zéolithe (aluminium de charpente) ou si des aluminium extra-réseaux (EFAL) ou de l'alumine (utilisée comme liant pour l'imprégnation par exemple) sont présents.



<u>Figure 40</u> : Spectre RMN de ^{27}Al du washcoat.

Le spectre ne présente qu'un seul signal centré à 55 ppm environ, ce qui correspond aux Al^{IV}, c'est-à-dire à l'aluminium en coordinance 4. Ce signal est attribué à de l'aluminium présent dans la charpente zéolithique. Aucun signal correspondant à de l'aluminium en coordinance 6 (Al^{VI}) n'a été détecté. Tout l'aluminium présent est de l'aluminium de la charpente zéolithique (pas d'EFAL).

3.1.4 Caractérisation du cuivre (XPS, UV-visible, IR, TPR-H_2)

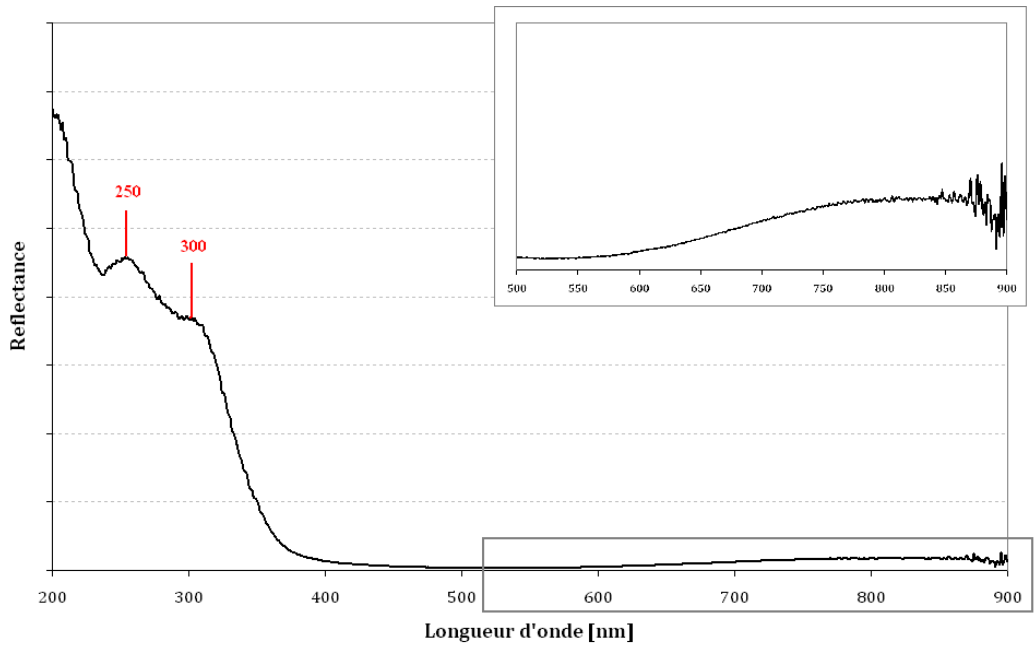
Plusieurs types d'analyses ont été réalisés sur le washcoat pour identifier la nature des espèces cuivre (cation, oxyde) et pour les quantifier dans la mesure du possible.

- **<u>Spectroscopie photo-électronique X</u> :**

Le spectre XPS (non présenté) du washcoat présente deux signaux à 953 et 933 eV. L'absence de pics satellites à 944 et 960 eV, caractéristiques de Cu (II), indique que le cuivre est présent uniquement sous la forme Cu (I). L'analyse étant faite sous vide et sous rayonnement, il peut y avoir réduction *in situ* de Cu (II) en Cu (I), comme mis en évidence dans la littérature [6-7].

Toutefois, ces résultats d'XPS sur washcoat nous permettent d'identifier le titane comme étant présent sous la forme TiO_2 avec une composante principale à 458,3 eV (Ti $2p^{2/3}$) [8].

- **<u>UV-visible</u> :**



<u>Figure 41</u> : Spectre UV-visible du washcoat seul et zoom à haute longueur d'onde (encart).

Le spectre UV-visible du washcoat de la Figure 41 permet de détecter la présence d'ions Cu^{2+} avec deux bandes caractéristiques :

- une large bande de faible intensité située à 600-900 nm (domaine UV-visible – proche IR) attribuable aux transitions d-d des ions Cu^{2+} en environnement octaédrique [9-11];
- un épaulement situé à 300 nm attribué à des transitions de transfert de charge $Cu^{2+} \rightarrow O$ par Sultana et al. [12].

Les mêmes auteurs ont mis en évidence la présence d'ions Cu^{+} grâce à un épaulement situé à 250 nm, attribuable à des transitions de transfert de charge $Cu^{+} \rightarrow O$ [12].

Cette analyse a mis en évidence la présence de Cu^{2+} en position d'échange. La présence d'autres espèces telles que Cu^{+} en position d'échange ou d'agrégats d'oxyde de cuivre n'a pas pu être certifiée par ces premières analyses. Donc il nous est apparu important d'utiliser l'adsorption suivie par spectroscopie IR de molécules sondes telles que CO et NO pour rechercher spécifiquement la présence ou non de ces espèces.

- **<u>Infrarouge</u> :**

À température ambiante, CO va fortement s'adsorber sélectivement les sites Cu^{+} alors que NO s'adsorbera différemment sur les sites Cu^{2+}, Cu^{+} et les agrégats d'oxyde de cuivre.

Sous un mélange CO/air, après 30 minutes d'adsorption à température ambiante, la région IR 2200-2100 cm^{-1} présente 4 bandes IR à 2195, 2179, 2152 et 2130 cm^{-1} (Figure 42 (a)). Après balayage sous air à température constante, les Figure 42 (b) et (c) indiquent une disparition de la bande à 2195 cm^{-1} et la disparition progressive des bandes à 2179 et 2152 cm^{-1} au profit d'une bande qui apparaît à 2158-2160 cm^{-1} après balayage sous air. Notons un décalage du signal initialement présent à 2152 cm^{-1} vers 2154 cm^{-1}, puis 2150 cm^{-1} (épaulement) au fur et à mesure du balayage sous air. On peut voir également une baisse d'intensité de la bande située à 2130 cm^{-1}.

Les signaux à 2179 et 2152 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations symétrique et asymétrique respectives du complexe di-carbonyle Cu^{+}-$(CO)_2$ formé par adsorption de CO sur les cations Cu^{+} en position d'échange (on parlera de Cu^{+} isolé). Le signal à 2158-2160 cm^{-1} des Figure 42 (b) et (c) correspond à son équivalent mono-carbonyle Cu^{+}-CO qui se forme après dégazage selon la réaction suivant (désorption de CO) [13-17].

$$Cu^{+}\text{-}(CO)_2 \leftrightarrow Cu^{+}\text{-}CO + CO \qquad (III\text{-}1)$$

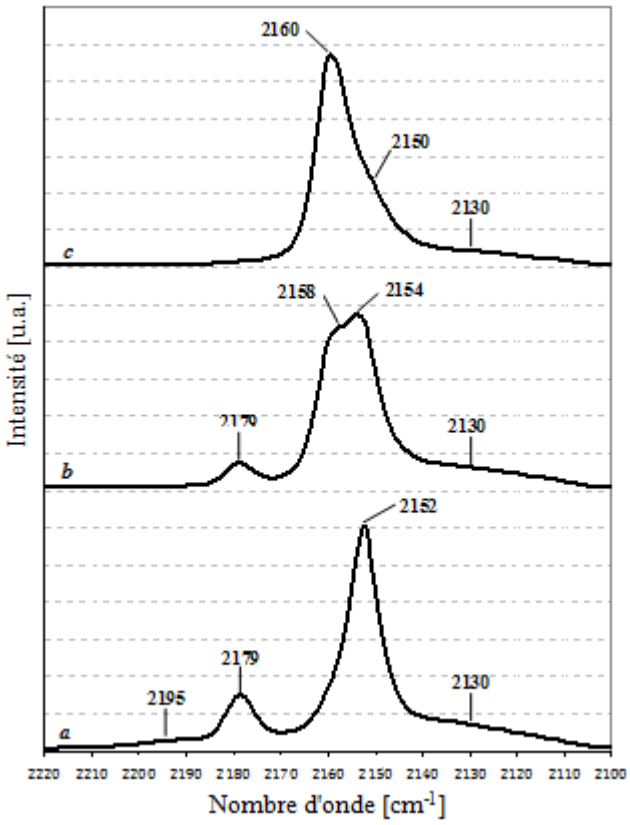


Figure 42 : Spectre IR du washcoat seul après 30 minutes de contact avec un mélange 10% CO/air à température ambiante (a), puis après 3 minutes (b) et 30 minutes (c) de balayage sous air.

D'après la littérature, les bandes situées à plus basse longueur d'onde sont généralement attribuées à CO adsorbé sur les sites Cu^+ présents à la surface d'agrégats de cuivre métallique [17-19] ou d'agrégats d'oxyde de cuivre supportés [16-18, 20] (on parlera de Cu^+ associé). Ces complexes sont moins stables que leurs homologues sur zéolithe. Le signal à 2130 cm^{-1} peut donc être attribué aux complexes Cu^+-CO présents à la surface d'agrégats de CuO initialement présents dans la zéolithe.

Tableau 8 : Bandes caractéristiques de l'adsorption de CO sur zéolithe-Cu.

cm^{-1}	Attribution	Commentaires	Stabilité
2130	Cu^+-CO	Ion Cu^+ associé	Assez stable à température ambiante
2152	Cu^+-$(CO)_2$ vibration asymétrique	Ion Cu^+ isolé	Stable sous pression de CO
2160	Cu^+-CO	Ion Cu^+ isolé	Stable à température ambiante
2179	Cu^+-$(CO)_2$ vibration symétrique	Ion Cu^+ isolé	Stable sous pression de CO
2195	Cu^+-$(CO)_3$	Ion Cu^+ isolé	Visible à forte concentration de CO

Sous flux de CO, on peut voir la formation de complexe tri-carbonyle Cu^{+}-$(CO)_3$ avec l'apparition d'un signal à 2195 cm^{-1}. C'est une espèce instable qui est rapidement transformée en son équivalent mono- ou di-carbonyle après passage sous air [14-15].

Le Tableau 8 ci-dessus résume les différents signaux détectés en adsorption de CO suivi par IR à température ambiante et l'attribution qui a été faite.

La Figure 43 présente les spectres IR après adsorption à température ambiante de doses croissantes de NO pur. À faible dose de NO, on voit l'apparition de signaux à 1967, 1902, 1813, et 1804 cm^{-1}. Ces deux derniers atteignent un maximum à faible concentration de NO, puis disparaissent progressivement à plus forte dose de NO. Avec l'augmentation de la concentration en NO, on voit l'apparition d'une large bande dans la région 2200-2100 cm^{-1}, et de plusieurs bandes dans la région 1650-1450 cm^{-1}, ainsi que l'augmentation des signaux à 1967 et 1902 cm^{-1}.

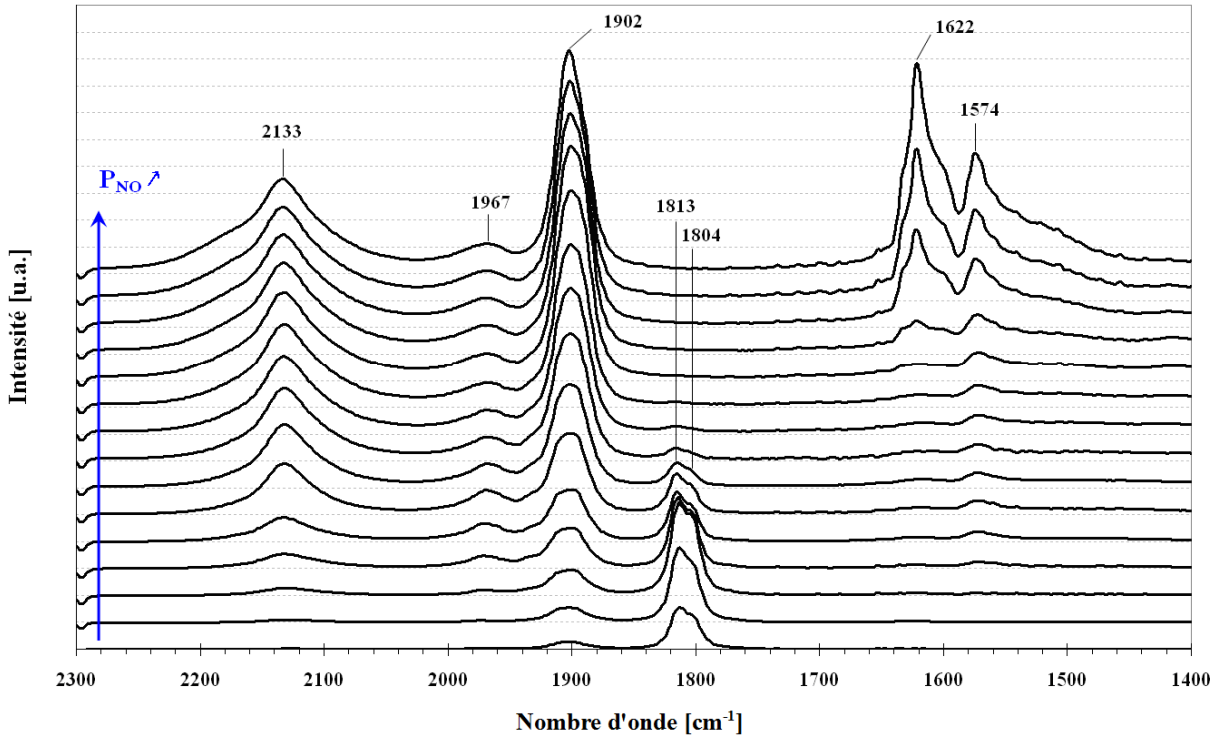


Figure 43 : Spectre IR du washcoat seul à dose croissante de NO pur à température ambiante.

Il est admis que les bandes situées dans la région 1830-1730 cm^{-1} correspondent au NO adsorbé sur Cu^{+} dans le cas de zéolithes échangées au cuivre [15, 21-25]. Sous flux de NO, la formation de complexes di-nitrosyle Cu^{+}-$(NO)_2$ pourra être observée avec la présence de deux bandes correspondant aux vibrations symétrique (région 1835-1825 cm^{-1}) et asymétrique (région 1740-1725 cm^{-1}) [21, 24-25],

ce qui n'est pas le cas avec notre échantillon. L'équivalent mono-nitrosyle Cu^{+}-NO, est mis en évidence par la présence d'une seule bande dans la région 1820-1800 cm^{-1} [15, 21-27]. Celles que l'on observe à 1813 et 1804 cm^{-1} peuvent donc correspondre au NO adsorbé sur deux types de Cu^{+}, comme le suggère Kefirov et al. [15]. À plus forte dose de NO, il y a oxydation de Cu^{+} en Cu^{2+}, ce qui est traduite par l'apparition d'une large bande centrée à 2133 cm^{-1}, correspondant à NO^{+} [20], ainsi que l'augmentation de celles situées à 1967 et 1902 cm^{-1}, caractéristiques du NO adsorbé sur Cu^{2+} [14-15, 21-27].

L'analyse spécifique de la région d'interaction de NO avec Cu^{2+} (2010-1850 cm^{-1}) indique la présence de 4 à 5 composantes. En effet, la Figure 44 met en évidence la présence de 4 composantes aux faibles concentrations de NO avec une large bande à 1967 cm^{-1}, une plus faible à 1934 cm^{-1} et deux autres composantes à 1911 et 1897 cm^{-1}. D'après la littérature, celle à 1911 cm^{-1} correspond à des ions Cu^{2+} isolés en géométrie pyramidale carrée [23, 26], tandis que celle à 1897 cm^{-1} correspond à des ions cuivre présentant un oxygène extra-réseau ($Cu^{2+}O^{-}$), comme les espèces dimères de cuivre $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ [22, 24-27].

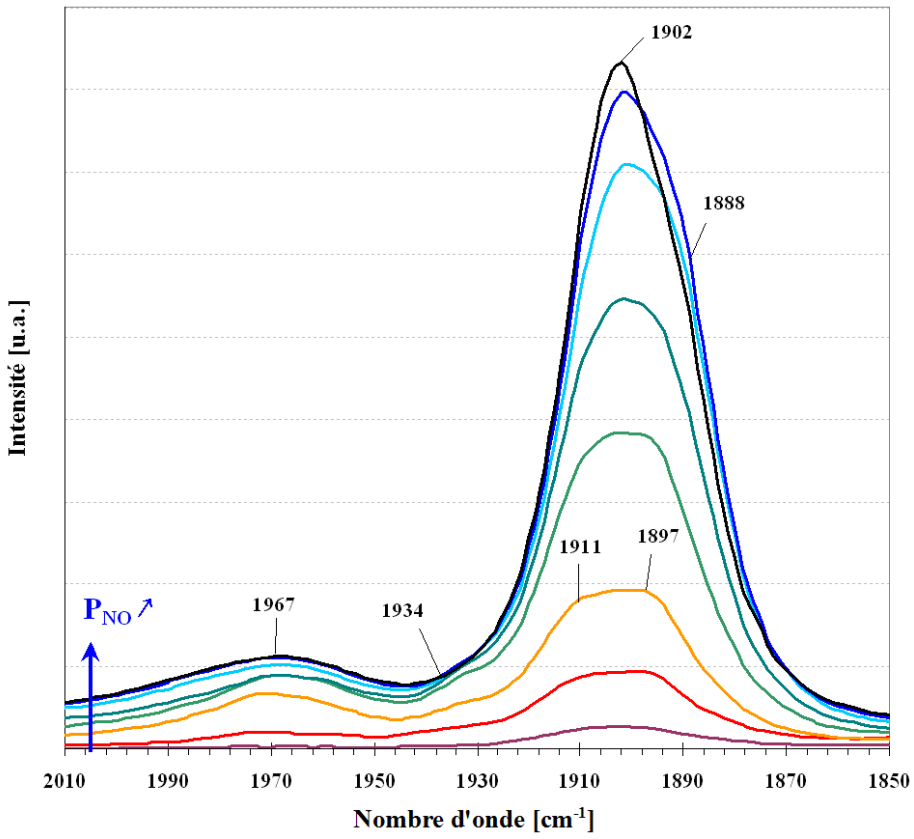


Figure 44 : Spectre IR du washcoat à dose croissante de NO pur à température ambiante dans la zone d'interaction Cu^{2+}-NO (2000-1850 cm^{-1}).

À haute concentration en NO, on retrouve une bande principale à 1902 cm^{-1} avec un épaulement à 1888 cm^{-1}. Cette dernière peut être due à un décalage de la bande initialement à 1897 cm^{-1}, ou peut correspondre au complexe Cu^{2+}-NO présent sur une phase oxyde de cuivre CuO. En effet, selon la littérature, le positionnement d'une telle bande varie de 1888 à 1855 cm^{-1} [21-23] en fonction de la taille des particules de CuO. Plus elles sont petites, plus cette bande sera positionnée à haute longueur d'onde [22]. La bande située à 1902 cm^{-1} peut correspondre à celle à 1911 cm^{-1} décalée à plus basse longueur d'onde.

Peu d'information sont disponibles sur les bandes identifiées à plus haute longueur d'onde (1967 et 1934 cm^{-1}). Hadjiivanov et al. [14-15] les attribuent aux espèces nitrosyles adsorbées sur des sites Cu^{2+} associés. Les bandes dans la région 1650-1450 cm^{-1} correspondent aux espèces nitrates et nitrites formées à haute concentration de NO [21].

Le tableau ci-dessous résume les différentes attributions des bandes IR après adsorption de NO à température ambiante.

Tableau 9 : Bandes caractéristiques de l'adsorption de NO sur zéolithe-Cu.

cm^{-1}	Attribution	Commentaires
2200-2100	NO^+	
1967	Cu^{2+}-NO	Ion Cu^{2+} associé
1934	Cu^{2+}-NO	Ion Cu^{2+} associé
1911-1902	Cu^{2+}-NO	Ion Cu^{2+} isolés en géométrie pyramidale carrée
1897	Cu^{2+}-NO	Ion $Cu^{2+}O^-$
1888	Cu^{2+}-NO	Cu^{2+} sur phase CuO ou $Cu^{2+}O^-$
1813-1804	Cu^+-NO	2 types d'ions Cu^+ non spécifiés
1650-1450	Nitrites-nitrates	

Les adsorptions de NO et CO suivies par IR ont mis en évidence la présence d'ions Cu^+ et Cu^{2+} en position d'échange de la zéolithe, voire d'une faible quantité de CuO qui n'a pas pu être certifiée.

- **TPR-H_2 :**

En TPR-H_2, les différentes espèces de cuivre présentes (Cu^{2+}, Cu^+, oxydes, ...) vont se réduire à des températures différentes [15]. Pour une même espèce, la réductibilité peut dépendre aussi de son positionnement dans la zéolithe ou de sa taille dans le cas des particules d'oxyde.

L'analyse par TPR d'hydrogène a été réalisée sur le washcoat seul, frais et après activation à 600°C pendant 2 heures (10% O_2 + 10% H_2O dans N_2) afin d'observer une éventuelle modification du cuivre après un traitement hydrothermal.

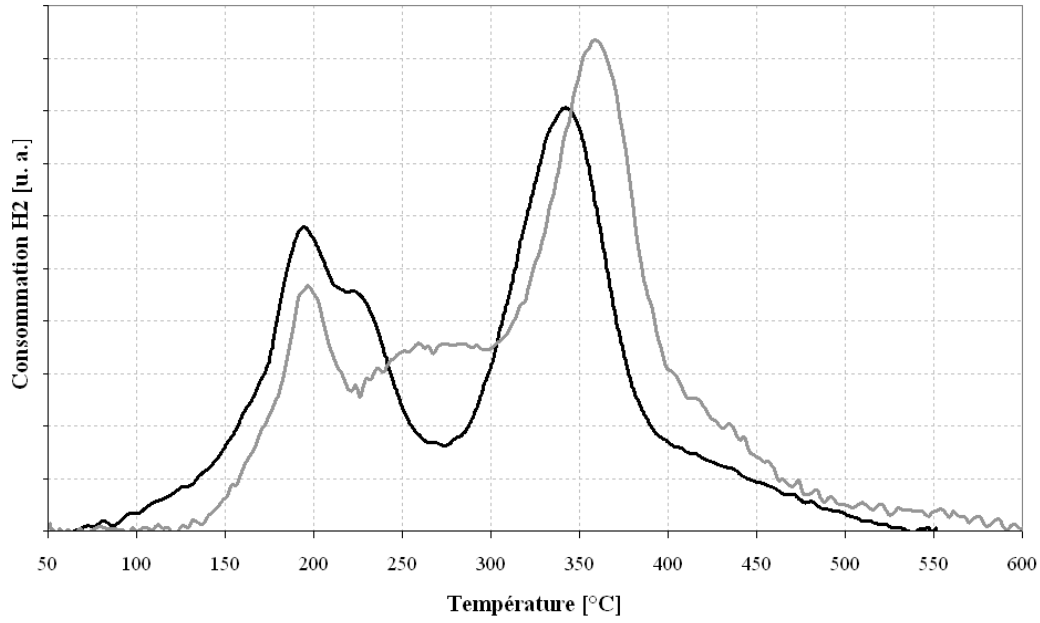


Figure 45 : TPR-H_2 du washcoat avant (—) et après activation (—).

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 45, la TPR-H_2 du catalyseur frais (avant activation) peut être divisée en deux zones de température : 50-270°C et 270-530°C. D'après la littérature [10-11, 15, 22, 28-32], la zone basse température est attribuée à la réduction de Cu^{2+} (isolé ou oxocation) en Cu^+ (III-2), tandis que la zone haute température est attribuée à la réduction de Cu^+ en Cu^0 (III-3).

$$Z\text{-}Cu^{2+}\text{-}Z + ½\ H_2 \rightarrow Z\text{-}Cu^{+} + Z\text{-}H^{+} \qquad (III\text{-}2)$$

$$Z\text{-}Cu^{+} + ½\ H_2 \rightarrow Cu^{0} + Z\text{-}H^{+} \qquad (III\text{-}3)$$

En TPR-H_2, le profil de réduction de CuO massique est caractérisé par la présence d'un seul pic de consommation d'hydrogène centré à environ 250°C [15, 33-35]. Après une seconde TPR-H_2 faite sur l'échantillon frais ayant subit une première TPR-H_2, puis réoxydé sous air à 550 °C, le profil de TPR-H_2 présente également un seul signal centré à 250°C (non présenté). Donc si une partie du cuivre est sous forme CuO, sa réduction se fera probablement dans la zone basse température selon la réaction (III-4).

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^{0} + H_2O \qquad (III\text{-}4)$$

La consommation totale d'hydrogène au cours de la TPR du washcoat seul (avant activation) est de 358 $\mu mol_{H2}/g_{phase\ active}$, soit une consommation de 0,8 mole de H_2 par mole de cuivre ($H_2/Cu = 0,80$). La première zone de température (T < 270 °C) représente environ 41 % de la consommation totale d'hydrogène, la seconde 59 %. Ces données indiquent que le cuivre du catalyseur frais est présent à la fois sous son degré d'oxydation I, sous la forme Cu^+, et sous son degré d'oxydation II, sous la forme d'ion Cu^{2+} ou de CuO.

Tableau 10 : Analyse des profils de TPR-H_2 sur le washcoat avant et après activation.

	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$		**$Cu^+ \rightarrow Cu^0$**		**Cu^{II} ($CuAl_2O_4$) $\rightarrow Cu^0$**		**H_2/Cu**
	température	conso. H_2	température	conso. H_2	température	conso. H_2	
Cu-BEA	50-270°C	41%	270-530°C	59%	-	-	0,80
Cu-BEA activé	50-300°C	*n.d.* [n]	300-530°C	*n.d.* [n]	540°C	2%	0,93

Après activation du catalyseur, on observe sur la Figure 45 un faible décalage du spectre vers les plus hautes températures. Nous pouvons noter également l'apparition d'un pic à haute température centré à 540 °C. Ceci peut nous indiquer une modification du cuivre avec la formation de nouvelles espèces (signal haute température), ou la modification de la nature des espèces présentes (Cu^{2+} isolé, oxocations, Cu^+, CuO) et de leur réductibilité.

Dans ce cas, il est plus difficile de déterminer les zones de températures correspondant à la réduction des espèces Cu^{2+} (III-2) et Cu^+ (III-3) étant donné la forme du signal. Cependant, on peut observer des similitudes entre les zones hautes températures pour les deux échantillons. On peut donc considérer la zone de réduction basse température se situe entre 50 et 300°C et celle haute température entre 300 et 530°C.

Le signal à 540°C peut être attribué à la réduction de l'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$ [32, 36] formé pendant l'activation dont sa surface correspond à environ 2% de la consommation totale d'hydrogène.

La consommation totale d'hydrogène durant cette TPR est de 418 $\mu mol_{H2}/g_{phase\ active}$, soit une consommation de 0,93 mole de H_2 par mole de cuivre ($H_2/Cu = 0,93$). Le cuivre du catalyseur après activation est donc majoritairement présent sous son degré d'oxydation II, soit sous la forme d'ion Cu^{2+} échangé (isolé ou oxocation) ou d'oxyde (CuO, $CuAl_2O_4$).

Le Tableau 10 résume les données obtenues dans le cas du catalyseur frais et activé.

[n] *n.d. : non défini puisque la répartition du signal de TPR-H_2 pour la réduction de Cu^{2+} et de Cu^+ n'a pas pu être clairement établie.*

3.1.5 Caractérisation de l'acidité du catalyseur

L'acidité du catalyseur peut être caractérisée par spectroscopie IR par adsorption de molécules sondes telles que la pyridine et l'ammoniac. Cependant, préalablement à l'adsorption, le spectre IR du washcoat permet d'observer, à haute longueur d'onde, les groupements hydroxyles présents sur le matériau (Figure 46).

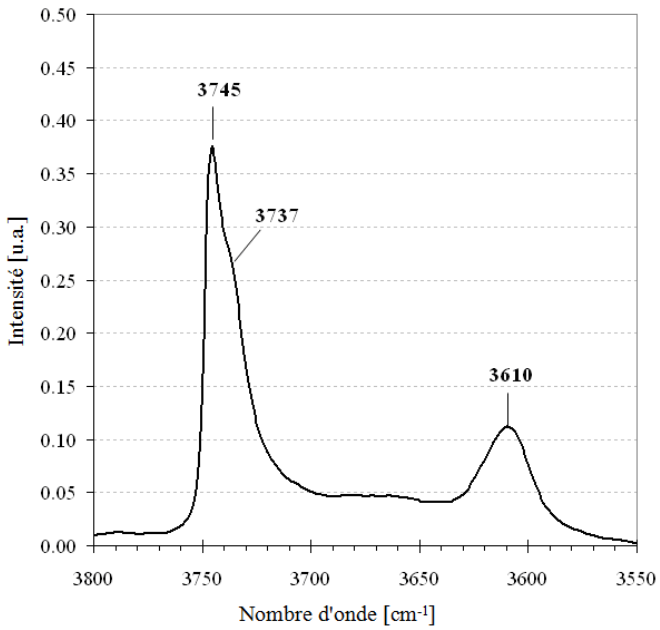


Figure 46 : Spectre IR dans la région des hydroxyles (3800-3550 cm^{-1}) du washcoat.

Dans cette région IR (3800-3550 cm^{-1}), on retrouve les signaux caractéristiques d'une zéolithe avec deux types de signaux. Le premier à 3745 cm^{-1} avec un épaulement à 3737 cm^{-1}, correspondant aux groupements SiOH terminaux, respectivement isolés et géminés ($Si-(OH)_2$), similaires à ceux de la silice et très peu acides. Le second signal à 3610 cm^{-1} est caractéristique des groupements hydroxyles pontés de la zéolithe (SiOHAl) et porteur de l'acidité de Brönsted de la zéolithe. [37-38]

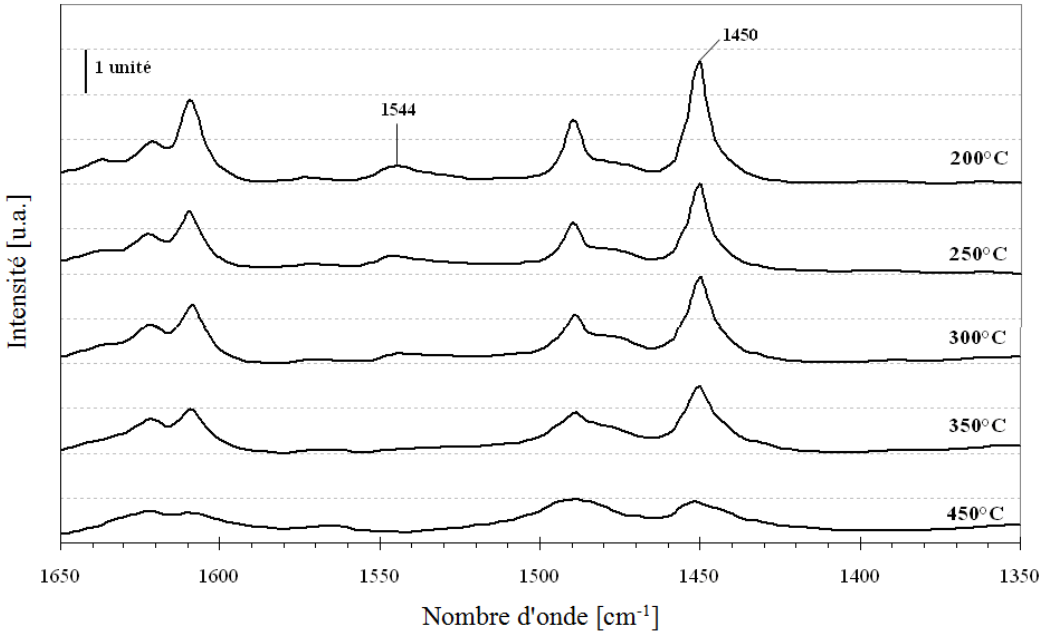


Figure 47 : Spectre IR dans la région 1750-1350 cm^{-1} du washcoat en fonction de la température de désorption de pyridine.

La molécule sonde la plus utilisée pour caractériser l'acidité d'une zéolithe est la pyridine. La Figure 47 présente les spectres IR dans la zone d'interaction de la pyridine avec la surface de la zéolithe pour les différentes températures de désorption. Dans la région 1350-1750 cm^{-1}, deux signaux sont caractéristiques de l'adsorption de pyridine sur les sites acides de Brönsted et de Lewis de la zéolithe. Celui à 1544 cm^{-1}, correspondant à l'ion pyridinium $Py\text{-}H^{+}$ et associé à l'adsorption de pyridine sur les sites acides de Brönsted . Celui à 1450 cm^{-1} correspondant à de la pyridine coordiné aux sites acides de Lewis, identifiés comme étant principalement le cuivre en position d'échange. [6, 12, 37-41]

La force acide des sites peut être évaluée par thermo-désorption. On peut considérer que plus le site acide est fort, plus la liaison établie entre le site acide et la molécule de pyridine sera forte, et donc plus la température nécessaire pour rompre cette liaison sera élevée. Il en va de même pour d'autres molécules telles que l'ammoniac.

Comme nous pouvons voir sur la Figure 47 et la Figure 48, la pyridine se désorbe plus rapidement des sites acides de Brönsted que des sites acides de Lewis. À partir de 350°C, la disparition du signal à 1544 cm^{-1} indique qu'il n'y a plus de pyridine adsorbée sur les sites acides de Brönsted. En revanche, elle reste fortement adsorbée sur les sites acides de Lewis (jusqu'à plus de 450°C).

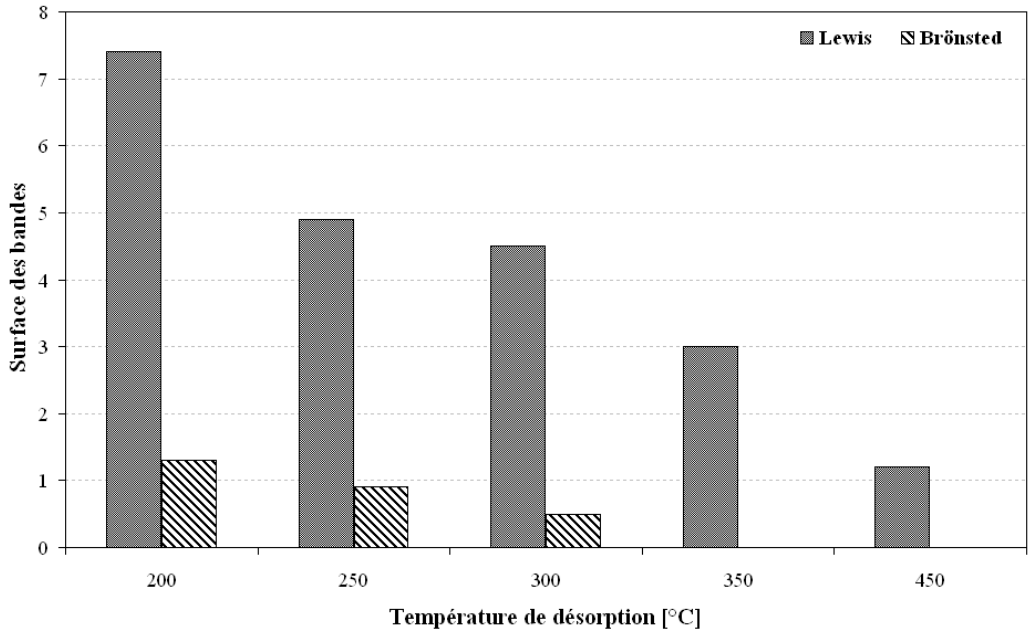


Figure 48 : Aire des signaux attribués aux sites acides de Brönsted (1544 cm^{-1}) et de Lewis (1450 cm^{-1}) en fonction de la température de désorption.

Nous pouvons voir également que l'aire de la bande correspondant aux sites acides de Lewis est plus importante que celle correspondant aux sites acides de Brönsted (rapport 5,7 à 200°C). L'aire de chaque bande est proportionnelle à la quantité de pyridine adsorbée et peut être déterminée, pour chaque bande, par la formule suivante [38] :

$$[py]_{BAS/LAS} = \frac{A \times S}{\varepsilon_{1450/1544\,cm-1} \times m}$$

[py] : concentration de pyridine adsorbée sur les sites acides de Brönsted (BAS) ou de Lewis (LAS) (µmol/g)

A : aire de la bande à 1450 ou 1544 cm^{-1} (cm^{-1})

S : surface de la pastille (cm^2)

$\varepsilon_{1450/1544\ cm-1}$: coefficient d'extinction molaire de l'espèce adsorbée pour la bande située à 1450 ou 1544 cm^{-1} ($cm.\mu mol^{-1}$)

m : masse de la pastille (g)

Pourtant, il est difficile de déterminer le coefficient d'extinction molaire de l'espèce adsorbée pour chaque bande et les valeurs disponibles dans la littérature sont très variables (généralement entre 1 et 2 µmol.cm^{-1} pour $\varepsilon_{Py\text{-}H}$ pour la bande à 1544 cm^{-1}) [37-38]. Il est donc difficile de quantifier la part Brönsted/Lewis en fonction de la température.

L'ammoniac étant un des réactifs de la SCR, nous avons également étudié l'acidité de la phase active par adsorption de NH_3 suivie par IR pour être plus proche des conditions réelles. Dans la région IR 1800-1400 cm^{-1}, deux bandes sont caractéristiques de l'adsorption d'ammoniac sur les sites acides de Lewis (principalement Cu en position d'échange) et de Brönsted : 1628 et 1485 cm^{-1} respectivement (Figure 49) [42-44].

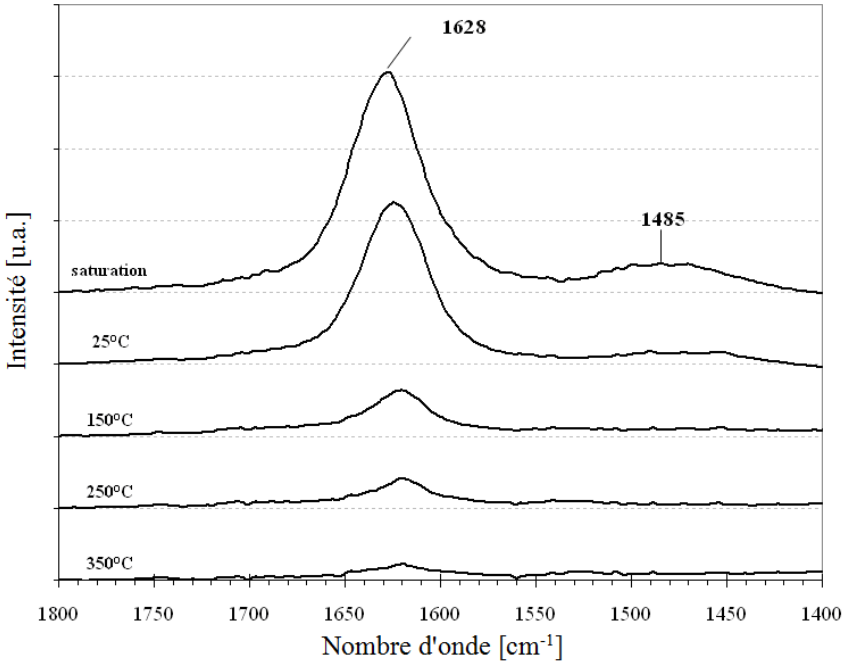


Figure 49 : Spectre IR dans la région 1800-1400 cm^{-1} du washcoat après saturation en NH_3 et après thermo-désorption.

À saturation en NH_3 à température ambiante, le signal correspondant aux sites acides de Lewis est beaucoup plus intense que celle attribuée aux sites acides de Brönsted (rapport de 6,5).

L'augmentation de la température entraîne une diminution importante du signal à 1485 cm^{-1}, jusqu'à disparition à 150°C, comme nous pouvons le voir sur la Figure 49 et Figure 50. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus avec la pyridine comme molécule sonde. En effet, l'ammoniac étant une base plus forte et une molécule de plus petite taille que la pyridine, le nombre de sites acides (Brönsted et Lewis) accessibles devrait être plus important, ce qui se traduirait par la présence de signaux à 1485 cm^{-1} en température. Cependant, selon la littérature, NH_3 peut se dissocier à ces températures pour former des groupements NH_2 à la place des groupements hydroxyles OH des sites acides de Brönsted [45-46].

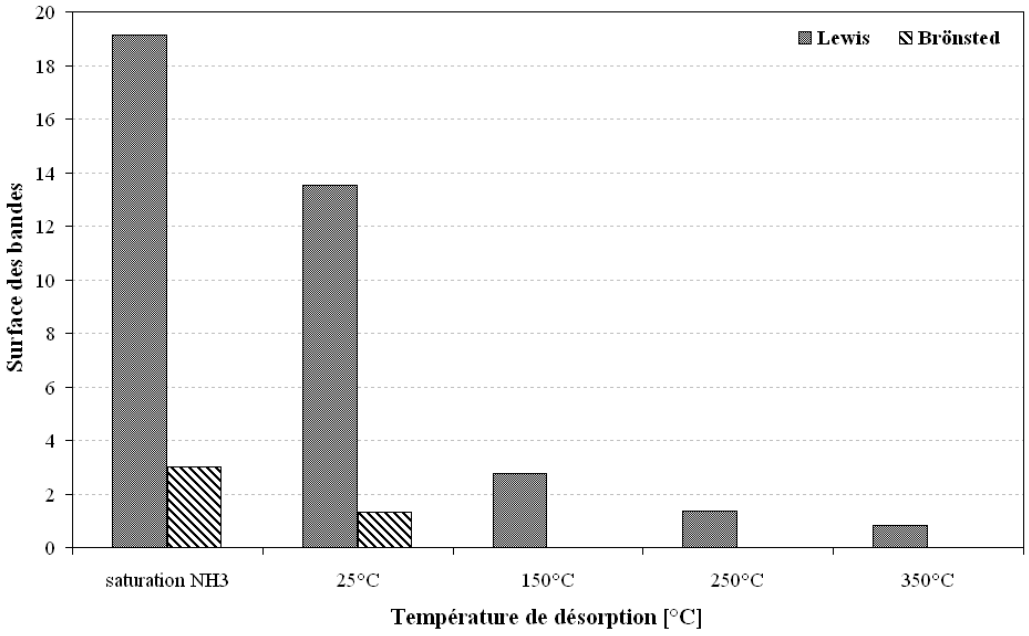


Figure 50 : Aire des signaux attribués aux sites acides de Brönsted (1485 cm^{-1}) et de Lewis (1628 cm^{-1}) après saturation en NH_3 et en fonction de la température de désorption.

3.1.6 Conclusion

Le catalyseur commercial se présente sous la forme d'un monolithe de cordiérite sur lequel une monocouche de washcoat a été imprégnée. Cette phase active est composée principalement d'une zéolithe BEA échangée au cuivre, dénommée Cu-BEA, possédant un rapport Si/Al de 12. La quantité de cuivre présent est d'environ 448 $\mu mol/g_{phase\ active}$. Le degré d'échange théorique est de 94% (rapport molaire Cu/Al de 0,47). On a pu mettre en évidence la présence de 3% massique de TiO_2 dans la phase active, *a priori* sous la forme anatase.

Les différentes analyses consacrées à la nature des espèces cuivre ont montré que celui-ci est principalement présent sous forme de cations échangés avec la détection d'ions Cu^+/Cu^{2+} isolés et d'oxocations Cu^{2+} (ou dimère de cuivre $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$). Il est possible qu'une faible quantité de cuivre soit présente sous la forme d'oxyde de cuivre CuO. L'activation hydrothermale du catalyseur entraîne la formation d'une faible quantité de $CuAl_2O_4$.

L'étude de l'acidité du catalyseur a mis en évidence la présence de deux types de sites acides : Brönsted apportés par les protons en position d'échange de la zéolithe, les silanols étant considérés comme des sites acides faibles, et Lewis apportés principalement par le cuivre en position d'échange. D'un point de vue force acide, NH_3 est plus faiblement lié aux protons qu'au cuivre en position d'échange.

3.2 Réactivité du catalyseur

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus au BGS pour la caractérisation catalytique de notre catalyseur à l'état frais.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'adsorption-désorption des réactifs (NH_3 et NO_X) et l'influence des conditions opératoires : température, compétition avec l'eau, impact de l'O_2.

3.2.1 Adsorption-désorption des réactifs

3.2.1.1 Adsorption-désorption de NH_3

Les essais d'adsorption-désorption de NH_3 ont été réalisés à différentes températures pour évaluer la capacité de stockage en ammoniac du catalyseur en fonction de la température.

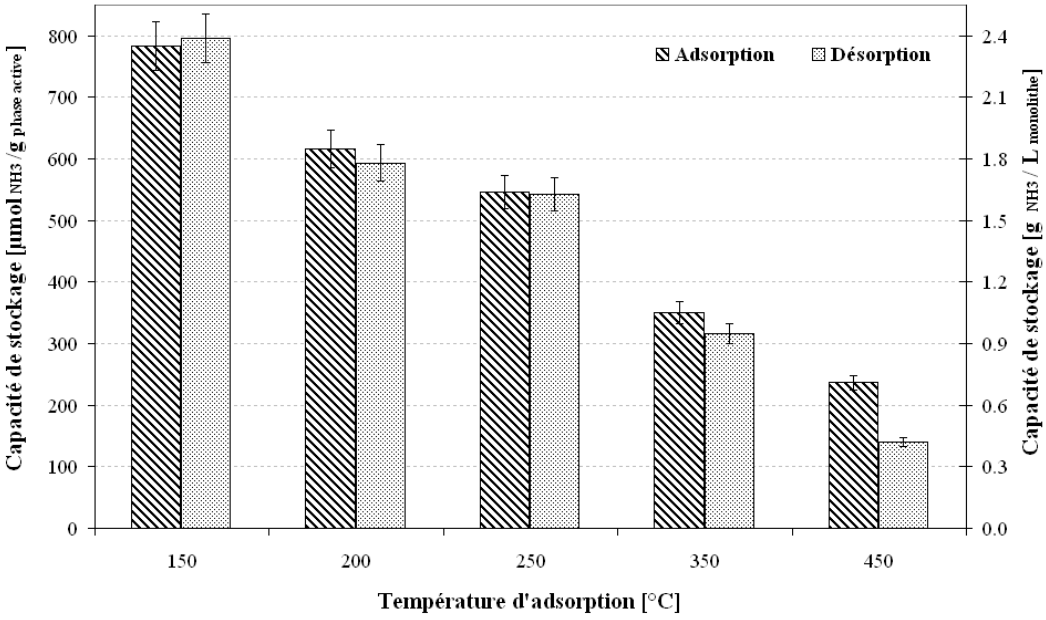


Figure 51 : Capacité de stockage en ammoniac (en $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$ et $g_{NH3}/L_{\ monolithe}$) mesurée pendant les phases d'adsorption et de désorption.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 51, la quantité de NH_3 adsorbée à 150°C est d'environ 782 $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$, ce qui est équivalent à 2,35 $g_{NH3}/L_{monolithe}$. À titre de comparaison, le monolithe commercial à base de zéolithe-Cu testé par Colombo et al. [47] présente une capacité de stockage plus

importante avec près de 1300 $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$ à 200°C. Les différences observées entre les catalyseurs dépendent d'un bon nombre de paramètres ayant une influence sur l'adsorption de NH_3 : rapport Si/Al, degré d'échange ou Cu/Al, type de prétraitement...

L'augmentation de la température d'adsorption entraîne une diminution importante de la capacité de stockage en ammoniac. Les quantités mesurées en NH_3 pendant les phases d'adsorption et de désorption sont similaires, jusqu'à 350°C où on observe une quantité désorbée moins importante que la quantité adsorbée. Ceci semble être dû à une réaction secondaire entraînant une consommation de NH_3 à haute température et inhibée par la présence d'eau dans le mélange de gaz.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 52, le profil de la thermo-désorption de NH_3 après adsorption à 150°C indique deux pics de désorption : à basse température (T < 350°C) qui est attribué à l'ammoniac adsorbé sur les sites acides faibles, et à plus haute température aux sites acides forts.

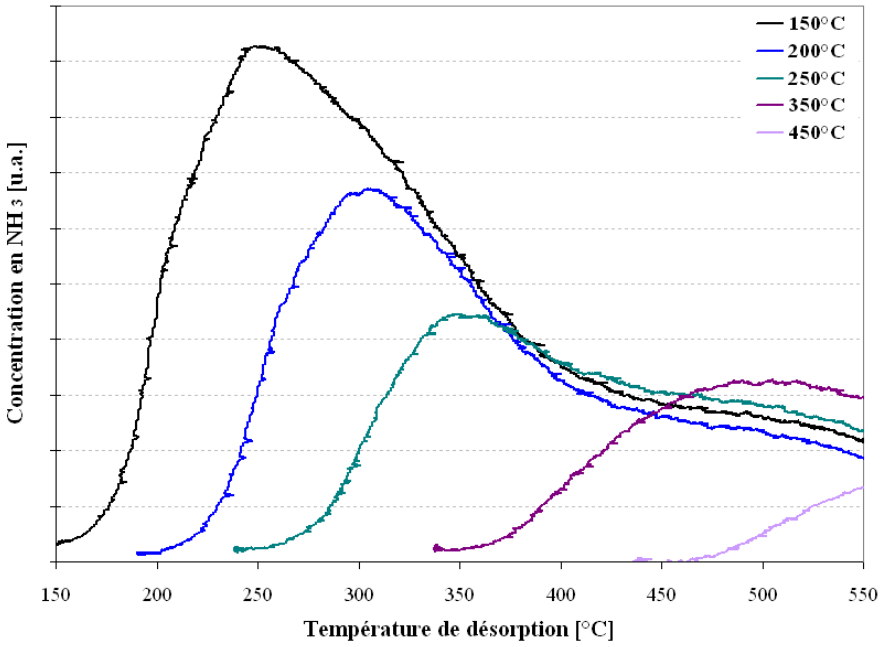


Figure 52 : Thermo-désorption de NH_3 après adsorption à différentes températures. Conditions d'adsorption : NH_3 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

3.2.1.1.1 Identification et quantification des sites d'adsorption de NH_3

Il est important de bien comprendre et décrire le phénomène d'adsorption de NH_3, ce qui permettra par la suite, avec l'optimisation de l'injection de réducteur dans la ligne d'échappement, de

minimiser le relargage d'ammoniac en sortie de catalyseur (ou *NH_3-slip*). Ceci est d'autant plus important pour les zéolithes-Cu étant donné leur capacité de stockage élevée.

Pour cela, nous devons identifier les différents sites d'adsorption de NH_3, ainsi que leur force acide et les quantifier. Les analyses par adsorption de molécules sondes (pyridine et NH_3) suivies par IR nous ont déjà permis de préciser les zones de température où l'acidité de Brönsted (T < 350°C) et l'acidité de Lewis (toute la zone de température testée) interviennent. Cependant, une analyse quantitative reste difficile étant donné les limites rencontrées avec cette méthode : taille des molécules sondes par rapport aux réactifs utilisés en SCR et taille des pores de la zéolithe, différence de force des bases utilisées, conditions expérimentales avec traitement sous vide pouvant entraîner une réduction de Cu^{2+} en Cu^{+}...

Il devient donc intéressant de coupler ces analyses aux résultats de TPD de NH_3 pour mesurer l'acidité du catalyseur. En effet, la quantité de NH_3 désorbée à une température donnée est fonction de la concentration en sites acides pouvant la retenir à cette température, tandis que la température de désorption donne une indication supplémentaire qui est la force acide de ces sites.

Malgré des conditions opératoires différentes, un lien peut être fait entre les résultats obtenus en adsorption de pyridine suivie par IR et les TPD-NH_3. Ainsi, on peut considérer que l'adsorption de NH_3 se fait sur les sites acides de Brönsted relativement faibles de la zéolithe dans la zone 150-350°C, et plus largement sur les sites acides de Lewis sur l'ensemble de la zone de température testée.

En supposant que la zéolithe ne présente pas de défauts (EFAL, Al en coordinance 3), on peut faire l'hypothèse que les sites acides de Lewis en présence sont le cuivre en position d'échange, sous la forme Cu^{2+}, Cu^{+} ou d'oxocations. Quant aux sites acides de Brönsted, ils sont uniquement composés des protons en position d'échange de la zéolithe, les silanols étant considérés comme des sites faibles.

Avec un taux d'échange théorique de 94%, une grande partie de la quantité de NH_3 est adsorbée sur les sites métalliques.

Un essai d'adsorption-désorption de NH_3 a également été réalisé après pré-réduction du catalyseur par NH_3. Ce traitement a pour but de réduire Cu^{2+} en position d'échange de la zéolithe en Cu^{+} [10, 48-49] selon la réaction (III-5) . Il a été réalisé à 500°C pendant 1 heure sous 8%NH_3/N_2.

$$3Z\text{-}Cu^{2+}\text{-}Z + NH_3 \rightarrow 3Z\text{-}Cu^{+} + 3Z\text{-}H^{+} + \tfrac{1}{2}N_2 \qquad \text{(III-5)}$$

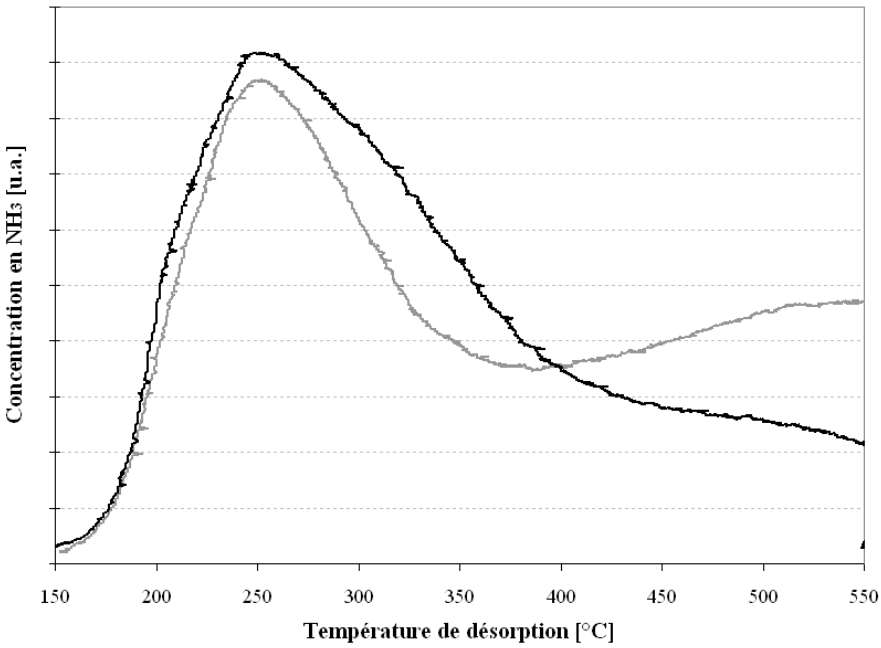


Figure 53 : Thermo-désorption de NH_3 après adsorption à 150°C sur catalyseur frais (—) et pré-réduit sous NH_3 (—). Conditions d'adsorption : NH_3 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

Les profils de thermo-désorption de NH_3 sur le catalyseur frais et pré-réduit après adsorption à 150°C sont reportés sur la Figure 53. On observe une baisse de la concentration en ammoniac adsorbée dans la zone de température 250-400°C (environ - 49 $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$) après réduction du catalyseur. Par contre, le phénomène inverse se produit aux plus hautes températures avec une augmentation de la concentration en ammoniac adsorbée à plus de 400°C (environ + 90 $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$), ce qui peut correspondre à une augmentation du nombre de sites acides forts.

Ces observations sont imputées à la modification de la nature du cuivre. En effet, un nombre plus important de molécules d'ammoniac peut être adsorbé sur Cu^{2+} que Cu^{+} [10], d'où la baisse de concentration en NH_3 adsorbée dans la première zone de température après réduction. En revanche, le traitement conduit à la formation d'une quantité plus importante de Cu^{+} par rapport au catalyseur à l'état frais, ce qui peut expliquer l'augmentation de la concentration de NH_3 adsorbée aux plus hautes températures. On peut donc en déduire que les sites acides forts de notre catalyseur, déjà identifiés comme étant des sites acides de Lewis, correspondent au Cu^{+} en position d'échange.

3.2.1.1.2 Compétition d'adsorption NH_3/H_2O

L'ajout d'eau dans le mélange de gaz pendant la phase d'adsorption entraîne, selon la température, une diminution de 22 à 35% de la quantité de NH_3 adsorbée. Ceci est dû à une compétition pour les

mêmes sites d'adsorption pour ces deux molécules. En effet, l'eau va également s'adsorber sur les sites acides de Brönsted pour former l'ion hydronium H_3O^+ et sur les cations Cu^{n+}, diminuant ainsi le nombre de sites disponibles pour NH_3. La concentration en eau ne semble pas avoir d'influence sur le stockage de NH_3 lorsqu'elle est en forte concentration par rapport à l'ammoniac (résultats identiques pour 3, 7 et 10% d'eau).

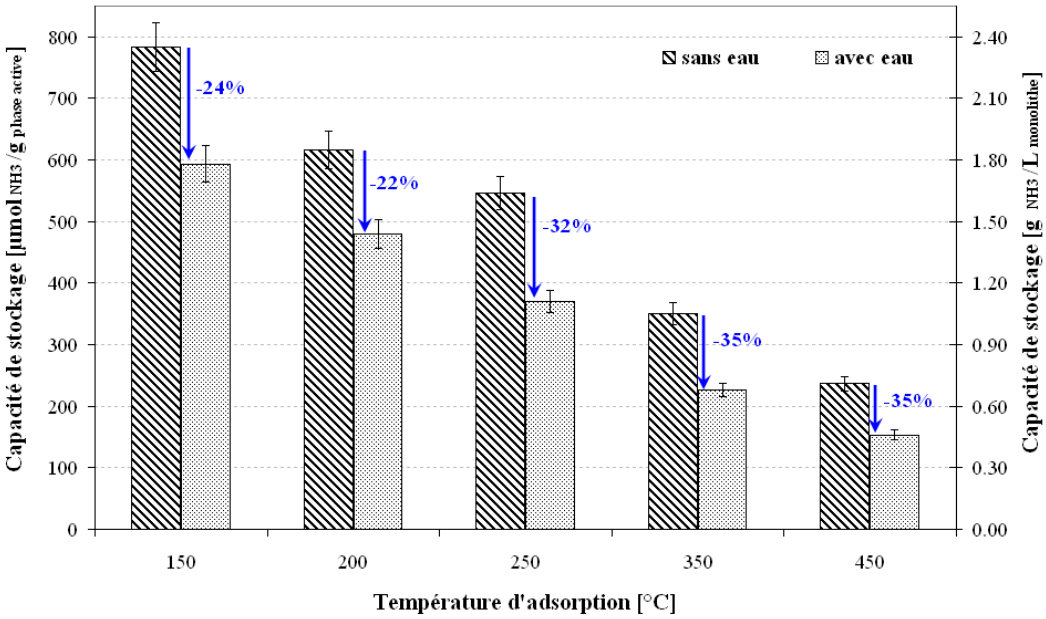


Figure 54 : Influence de la présence d'eau (10 %) sur la capacité de stockage en ammoniac (en $\mu mol_{NH3}/g_{\text{ phase active}}$ et $g_{NH3}/L_{\text{ monolithe}}$) mesurée pendant la phase d'adsorption.

La baisse de la capacité de stockage est plus importante à haute température où seul les sites acides de Lewis sont impactés, comme nous pouvons le voir sur la Figure 55. En effet, le profil de la thermo-désorption de NH_3 en présence d'eau indique une diminution importante de la quantité de NH_3 adsorbée sur les sites acides forts, attribués précédemment au cuivre en position d'échange (sites métalliques Cu^+).

À plus basse température, on observe une diminution de la quantité de NH_3 adsorbée ainsi qu'un décalage du maximum de désorption aux plus hautes températures. Ceci peut également être attribué à un blocage de certains sites d'adsorption (Brönsted et/ou Lewis).

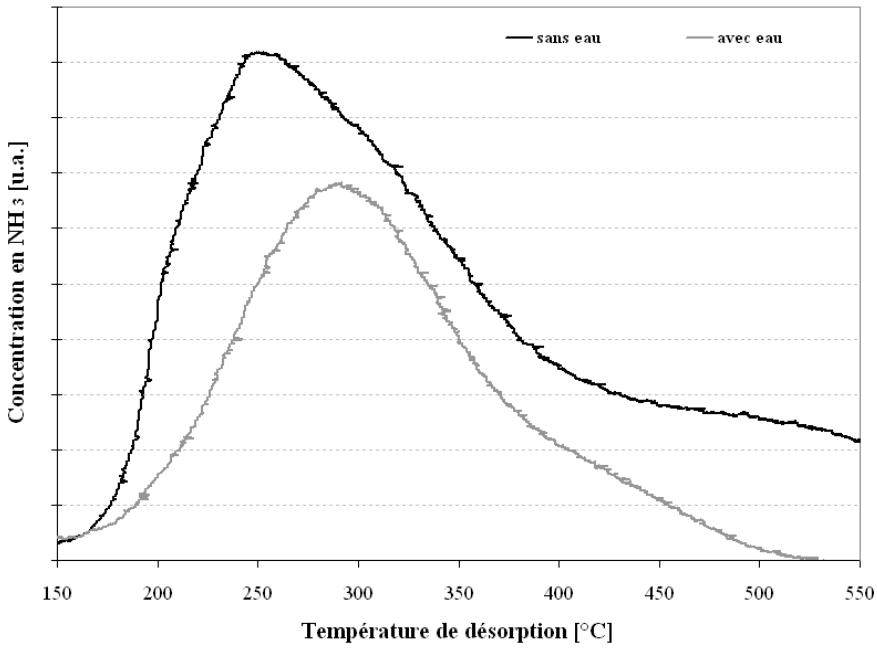


Figure 55 : Influence de l'eau sur la thermo-désorption de NH_3 après adsorption à 150°C. Conditions d'adsorption : NH_3 = 440 ppm, H_2O = 0-10%, CO_2 9%, N_2

3.2.1.2 Adsorption-désorption des NO_X

Dans cette partie, l'adsorption de NO_2 et de NO en présence d'oxygène a été étudiée. Nous avons également effectué des tests d'oxydation de NO. L'effet de la présence d'eau a été abordé dans les deux cas.

3.2.1.2.1 Adsorption-désorption de NO_2

L'adsorption de NO_2 a été réalisée à 150°C pour différents mélanges : NO_2 seul, ajout d'oxygène et d'eau. La Figure 56 présente les résultats obtenus au BGS pour l'adsorption-désorption du NO_2 dans différentes conditions opératoires. Les données quantitatives obtenues pour les différents mélanges testés sont rapportées dans le Tableau 11.

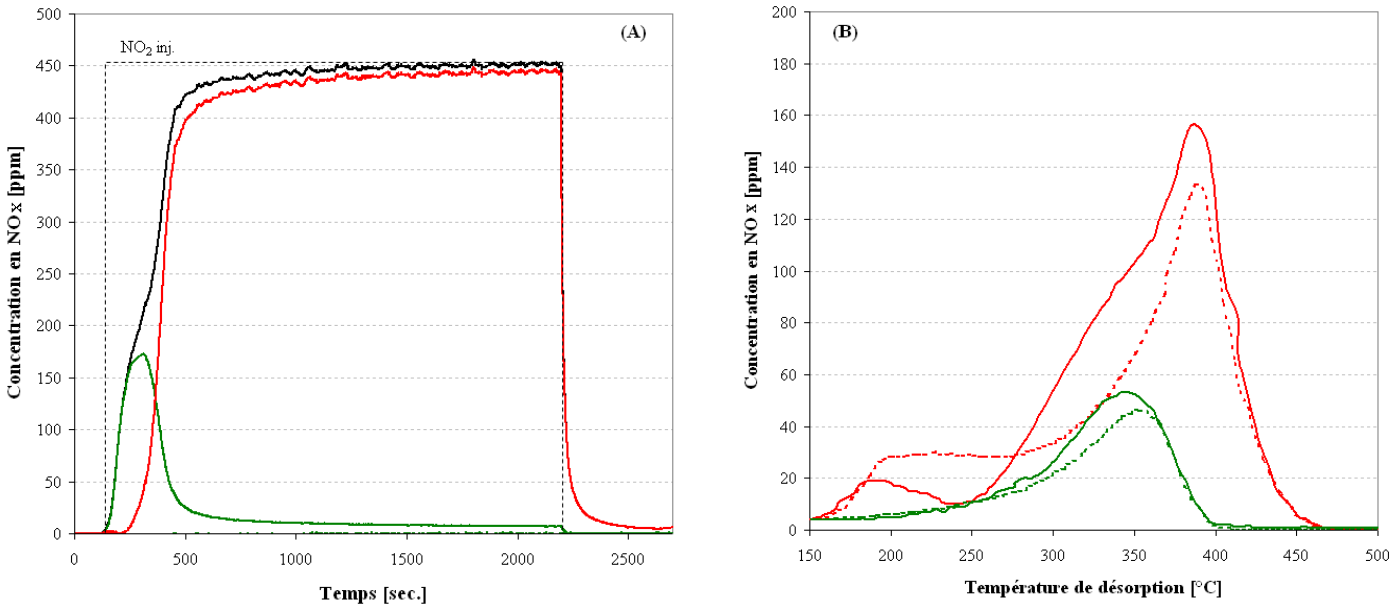


Figure 56 : (A) Mesure de NO (—), NO_2 (—) et NO_X (—) pendant la phase d'adsorption de NO_2 à 150°C ; (B) TPD-NO_X après adsorption à 150°C de NO_2 seul (– –), NO_2 + O_2 (—), NO_2 + H_2O (– –) et NO_2 + O_2 + H_2O (—). Conditions adsorption : NO_2 = 440 ppm, O_2 = 0-8,5%, H_2O = 0-10%, CO_2 = 9%,, N_2.

Pour tous les mélanges testés, l'adsorption de NO_2 est accompagnée d'une formation de NO pendant les premières minutes, comme nous pouvons le voir sur la Figure 56 (A). Le rapport entre la quantité de NO_2 consommée et de NO formée est de 3 environ, ce qui est en accord avec le mécanisme de dismutation décrit par les étapes 1 à 3 du Schéma 3 ci-dessous, et menant à la formation de nitrates [47, 50-52].

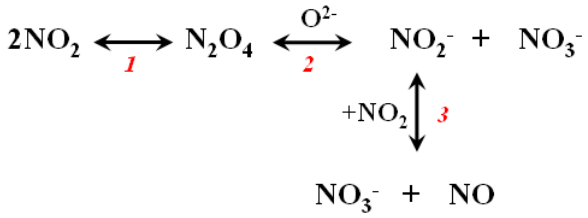


Schéma 3 : Adsorption de NO_2 suivant le mécanisme de dismutation.

Les TPD après adsorption de NO_2 seul et de NO_2 + O_2 sont assez proches (Figure 56 (B)). La principale espèce formée est le NO_2 (non visible sur la figure). À partir de 350°C une partie du NO_2 est transformée en NO du fait de l'équilibre thermodynamique (réaction III-6). Plusieurs maximas de température de désorption peuvent être observés : un faible signal proche de 200°C, un maximum à 390°C et un épaulement à 325°C. Chacun de ces pics peut être différencié selon le mode d'adsorption des nitrates (monodenté, bidenté, ponté), et/ou sur le type de sites (sites acides de Lewis Al, Cu^+/Cu^{2+}).

Cependant, il n'a pas été possible de les déterminer dans notre cas. Pour cela, une étude plus appronfie des mécanismes d'adsorption des NO_X est nécessaire, grâce à une analyse *in situ* telle que la spectroscopie FTIR *Operando*, sur le modèle des travaux de Skarlis [53].

La quantité de NO_X adsorbée est largement inférieure à la quantité de NH_3 dans des conditions similaires. On constate un rapport 4 entre ces deux composés avec seulement 197 $\mu mol_{NOx}/g_{phase\ active}$ à 150°C, soit moins d'une mole de NO_X adsorbée pour 2 moles de cuivre (448 $\mu mol_{Cu}/g_{phase\ active}$).

Tableau 11 : Données quantitatives des essais d'adsorption-désorption de NO_2 à 150°C suivant les conditions opératoires d'adsorption.

Phase d'adsorption							**Phase de désorption**	
NO_2 inj.	O_2 inj.	H_2O inj.	NO_2 cons.[1]	NO prod.[1]	NO_2/NO	NO_X ads.[1]	NO_X dés.[1]	$NO_{X\ des.}/NO_{X\ ads}$
440 ppm	-	-	294	97	3,03	197	191	0,97
440 ppm	8,5%	-	326	106	3,08	220	233	1,06
440 ppm	-	10%	158	60	2,63	98	94	0,96
440 ppm	8,5%	10%	102	34	3,00	68	72	1,06

1 : en $\mu mol/g_{phase\ active}$.

La présence d'oxygène semble avoir un faible effet promoteur pour le stockage des NO_X avec une augmentation de près de 20% de la quantité adsorbée.

La présence de 10% d'eau pendant la phase d'adsorption et de désorption du NO_2 entraîne une diminution importante de la capacité de stockage en NO_X : -50%, en absence d'O_2. Tout comme pour l'ammoniac, ceci est dû à un phénomène de compétition pour les mêmes sites d'adsorption pour les espèces nitrites/nitrates et l'eau, à savoir les sites métalliques. La thermo-désorption des NO_X présente dans ce cas un seul signal centré à 350°C. Les NO_X sont donc moins fortement adsorbés à la surface du catalyseur en présence d'eau.

3.2.1.2.2 Oxydation de NO et adsorption-désorption de $NO+O_2$

Selon la littérature, la première étape de la SCR de NO par NH_3 est la réaction d'oxydation de NO en NO_2 (III-6), identifiée comme étant l'étape limitante de la Standard-SCR [54-57] :

$$NO + ½O_2 \leftrightarrow NO_2 \qquad (III\text{-}6)$$

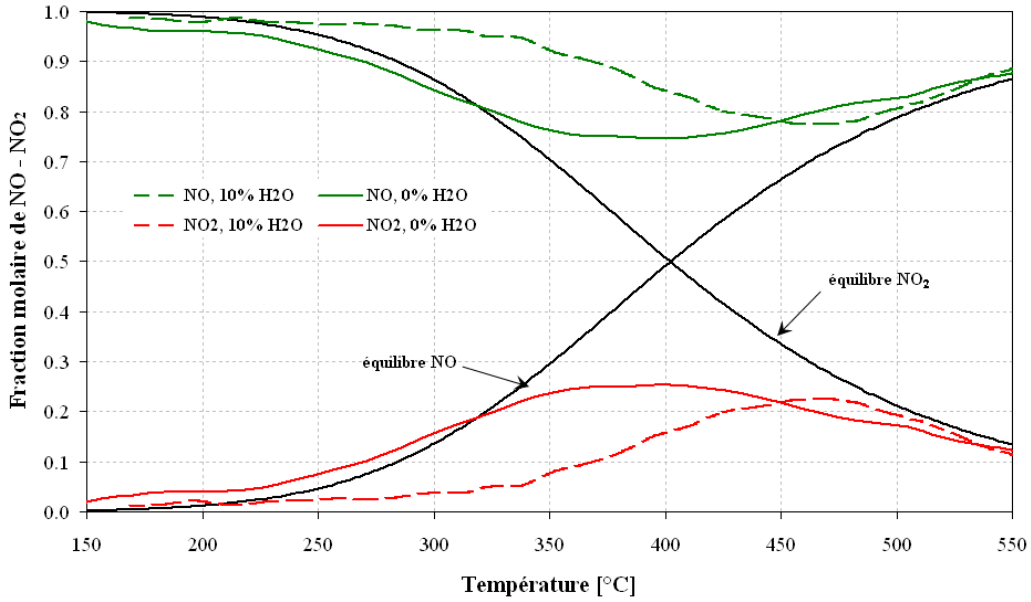


Figure 57 : Fraction molaire de NO (en vert) et de NO_2 (en rouge) en fonction de la température suivant les conditions opératoires : NO/O_2 (trait continu), $NO/O_2/H_2O$ (trait discontinu). Conditions : NO = 440 ppm, O_2 = 8,5%, H_2O = 0-10%, CO_2 = 9%, N_2 , pente 10°C/min.

Sur la Figure 57 sont présentés les résultats d'oxydation de NO en présence de 8,5% d'oxygène. Comme ce qui a pu être vu dans la littérature [58-61], le catalyseur possède, à première vue, une faible capacité d'oxydation de NO. En effet, à 150-200°C, une très faible quantité de NO est convertie en NO_2 (moins de 5%), et le maximum de conversion est atteint à environ 400°C avec seulement 25% de conversion. À plus haute température, la courbe rejoint l'équilibre thermodynamique de la réaction.

L'ajout de 10% d'eau dans le mélange de gaz entraîne une baisse de la conversion de NO et un décalage du maximum de conversion vers les plus hautes températures (environ 20% à 470°C) [58-60].

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow NO_{2ads} \overset{NO}{\longleftrightarrow} N_2O_{3ads} \overset{O^{2-}}{\longleftrightarrow} 2NO_2^-$$

Schéma 4 : Adsorption de NO en présence d'oxygène.

Cependant, les résultats d'adsorption-désorption d'un mélange $NO+O_2$, réalisées à 50 et 150°C, ainsi que les résultats d'adsorption de NO suivie par IR présentés au § 3.1.4, indiquent qu'il y a adsorption de NO sous la forme de nitrates/nitrites à basse température. Pour cela, le NO doit dans un premier temps être oxydé en NO_2, comme le décrit le Schéma 4, soit par l'O_2 présent en phase gaz, soit par les atomes d'oxygène extra-réseaux présents dans le catalyseur (dimère de cuivre $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ par

exemple). Ces espèces nitrites/nitrates bloquent donc les sites métalliques responsables de l'oxydation de NO en NO_2, d'où une apparente faible capacité d'oxydation du catalyseur [59-60].

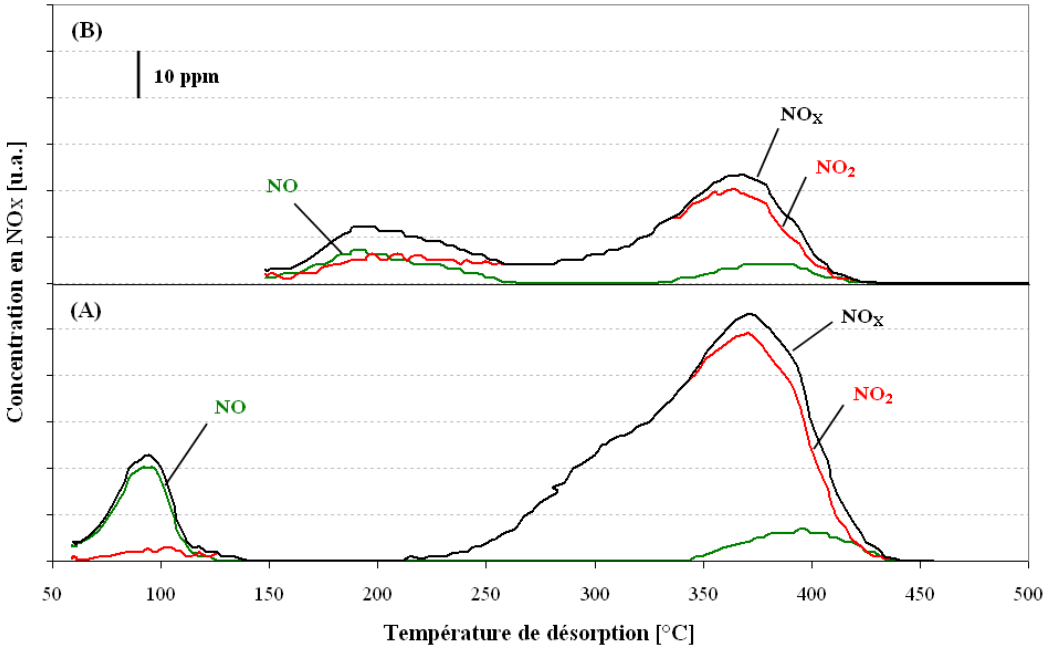


Figure 58 : Résultats de thermo-désorption de NO (—), NO_2 (—) et NO_X (—) après adsorption de $NO+O_2$ à 50°C (A) et 150°C (B). Conditions d'adsorption : NO = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, N_2 .

La thermo-désorption de la Figure 58 (A), après adsorption de $NO+O_2$ à 50°C, présente un pic de NO peu intense à basse température, caractéristique des espèces nitrosyles faiblement adsorbées à la surface du catalyseur [63]. À plus haute température, les espèces désorbées sont principalement composées de NO_2, le NO formé à haute température étant dû à l'équilibre thermodynamique de la réaction (III-6). Dans la région 200-450°C, on observe deux pics de désorption de NO_2 centrés à 310 et 375°C. Ces températures de désorption coïncident avec celles observées en TPD de NO_2. Nous pouvons donc attribuer ces signaux à des espèces nitrates/nitrites adsorbées sur les sites acides de Lewis.

Après une adsorption à 150°C, on observe une diminution de la quantité de NO_X adsorbée par rapport à 50°C : 45 et 85 $\mu mol_{NOx}/g_{phase\ active}$ respectivement. La thermo-désorption de la Figure 58 (B) présente un pic composé de NO et NO_2 centré à 200°C et un second composé principalement de NO_2 centré à 370°C. Comme précédemment, le premier est, en partie, attribué aux espèces nitrosyles faiblement adsorbées et le second aux espèces nitrates/nitrites, plus stables.

Cette plus faible quantité de NO_X adsorbée à plus haute température peut être attribuée à la faible stabilité de N_2O_3, intermédiaire réactionnel à l'adsorption de NO en présence d'oxygène, comme on peut le voir sur le Schéma 4 [21].

L'ajout d'eau dans le mélange de gaz entraîne un blocage des sites responsables de l'oxydation du NO (cations métalliques), inhibant par là même, sa conversion en NO_2 et donc l'adsorption des NO_X [61].

3.2.2 Oxydation de NH_3

Une des réactions secondaires importantes en NH_3-SCR sur zéolithe-Cu est la réaction d'oxydation de NH_3 qui va entrer en compétition avec les réactions de SCR. Pour cette étude, nous avons testé la réactivité de l'ammoniac en milieu oxydant dans des conditions similaires aux tests de SCR : présence d'O_2, CO_2, H_2O, mesure par paliers de température.

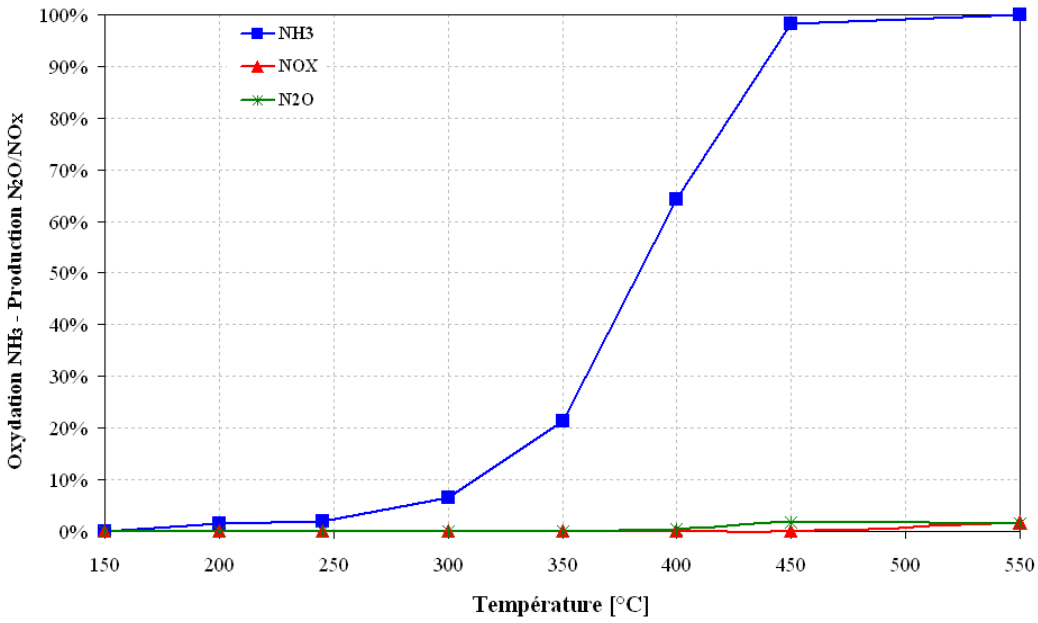


Figure 59 : Oxydation de NH_3 en points stabilisés en fonction de la température. Conditions : NH_3 = 440 ppm, O_2 = 8,5%, H_2O = 10%, CO_2 = 9%, N_2 .

Les résultats en points stabilisés sont présentés sur la Figure 59.

À basse température, on note une faible conversion, non significative, de NH_3 de l'ordre de 2%. Ce n'est qu'à partir de 300°C qu'on observe une oxydation importante de NH_3 qui atteint 20% de conversion à 350°C et une conversion quasi totale dès 450°C.

À haute température (T > 400°C), il y a une faible production de NO_X et de N_2O (moins de 2%). Il est possible que l'oxydation de NH_3 entraîne la formation d'une quantité plus importante de NO_X mais que ceux-ci soient réduits par NH_3 en N_2 selon les réactions de NH_3-SCR [47]. De même pour le N_2O formé qui peut résulter des réactions secondaires de la NH_3-SCR. Au vu de ces résultats, on peut en déduire que la réaction d'oxydation de NH_3 est majoritairement sélective envers N_2.

3.2.3 Conversion des NO_X

L'efficacité du catalyseur en NH_3-SCR a été étudiée dans les conditions de la Standard-SCR (rapport $NO_2/NO_X = 0$), Fast-SCR (rapport $NO_2/NO_X = 0,5$) et NO_2-SCR (rapport $NO_2/NO_X = 1$). Les essais ont été réalisés en mélange complet avec un rapport NH_3/NO_X proche de 1.

Cette partie se réfère au schéma réactionnel de NH_3-SCR présenté en annexe D, se basant sur les données de la littérature et les résultats présentés ici, avec la mise en évidence des voies nitrite et nitrate de réduction des NO_X.

3.2.3.1 Conditions Standard-SCR

À basse température, le catalyseur montre une très faible activité en conditions Standard-SCR avec environ 22% de conversion de NO à 150°C. Dans la littérature, cette faible conversion des NO_X est attribuée à la réaction d'oxydation de NO en NO_2, identifiée comme étant l'étape limitante de la réaction de Standard-SCR (III-7) [58-62]. Cependant, comme nous avons pu le voir précédemment au § 3.2.1.2.2, dans des conditions similaires aux essais de NH_3-SCR, le catalyseur montre une apparente faible capacité d'oxydation de NO en NO_2 avec moins de 5% du NO convertis à 150°C, contrairement aux 22% observés en présence de NH_3. De même aux plus hautes températures, jusqu'à la totalité des NO_X est convertie en conditions Standard-SCR, alors qu'un maximum de conversion de NO en NO_2 de 25% est observé.

$$2NO + 2NH_3 + ½\ O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \qquad (III\text{-}7)$$

Il y existe donc deux réactions limitantes pour les deux conditions testées. Dans le cas de l'oxydation de NO en NO_2, la réaction identifiée comme étant limitante est la désorption des espèces nitrates/nitrites formées à la surface du catalyseur [59-60]. En présence de NH_3 en phase gaz, ces espèces sont transformées en nitrates et nitrites d'ammonium respectivement, et sont consommées au fur et à mesure de leur formation via les réactions présentées sur le schéma de l'annexe D. Dans ce cas, la

faible conversion des NO_X aux basses températures peut être attribuée à la faible oxydation de NO en NO_2 [59].

Avec l'augmentation de la température, on observe une forte augmentation de la conversion de NO qui devient totale à 250°C, avant de voir une diminution progressive à partir de 350°C malgré une conversion totale de NH_3. Cette augmentation de l'efficacité du catalyseur s'accompagne également de la formation de N_2O, avec un maximum de 26 ppm de N_2O formé à 200°C, soit une sélectivité de 7%.

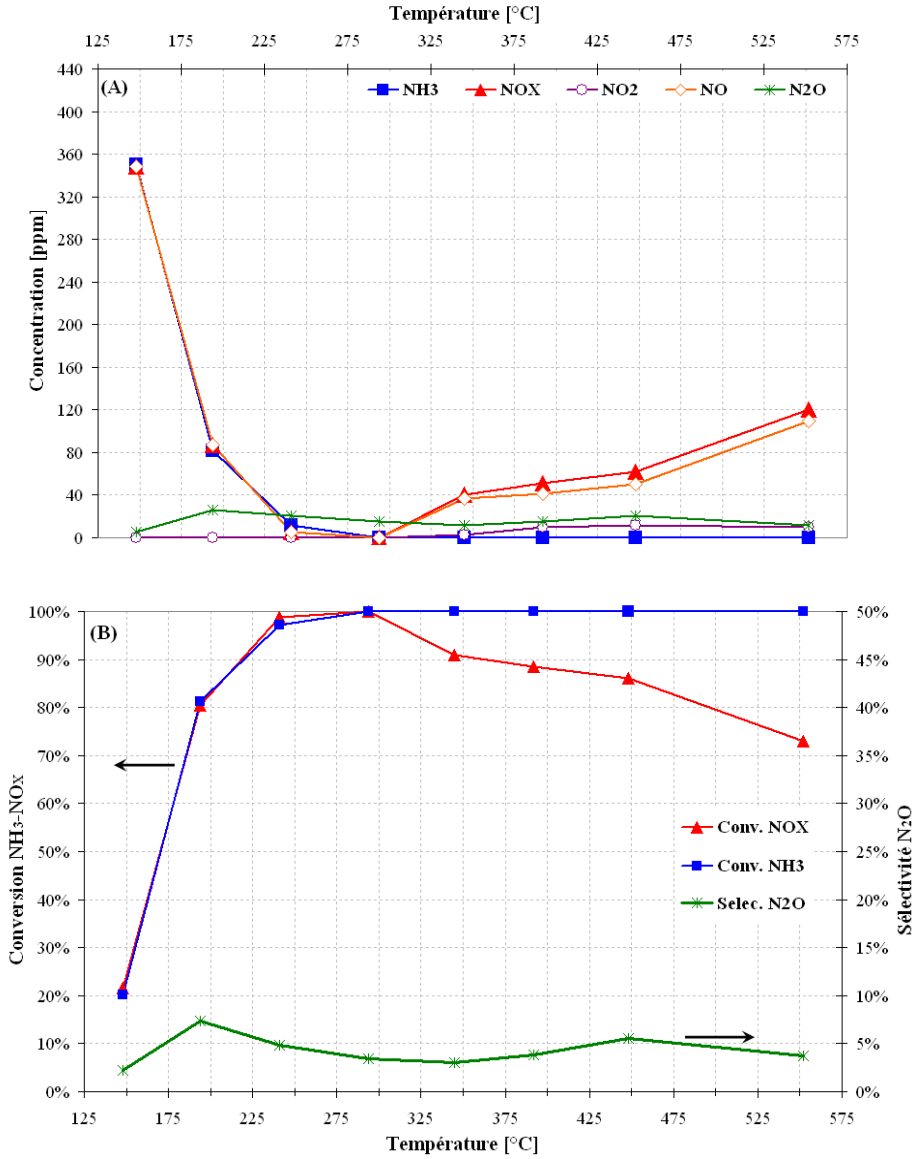


Figure 60 : (A) Réactivité dans les conditions de Standard-SCR et (B) conversion NO_X-NH_3, sélectivité envers N_2O en fonction de la température. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

Sur l'ensemble de la gamme de température, la majorité des NO_X réagis selon la voie nitrite présentée sur le schéma de l'annexe D, avec une forte sélectivité envers N_2. Cependant, la présence de N_2O à partir de 200°C (Figure 60 (A)) indique la formation d'une faible quantité de nitrate d'ammonium via la voie nitrate et qui se décompose en N_2O selon la réaction (III-8) [64]. Dans les conditions de Standard-SCR, une partie du NO est donc réduite en N_2O selon la voie nitrate du mécanisme de NH_3-SCR.

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O \qquad (III\text{-}8)$$

La baisse d'efficacité observée à haute température est due à la réaction d'oxydation de NH_3 [10, 47, 58, 64-65]. Il y a compétition entre la réaction d'oxydation du réducteur, et les réactions de réduction des NO_X par NH_3. En effet, on observe une baisse de conversion des NO_X de près de 30% à 550°C en conditions de SCR (voir § 3.2.2). En revanche, en absence de NO_X, la totalité de l'ammoniac est oxydée à cette température.

À haute température (T > 350°C), une partie du NO en sortie du catalyseur est convertie en NO_2 selon l'équilibre thermodynamique de la réaction (III-6).

3.2.3.2 Conditions Fast-SCR

Avec l'ajout de NO_2 dans le mélange de gaz, on observe une augmentation de l'activité du catalyseur à basse température. En effet, dans les conditions de la Fast-SCR, 66% des NO_X sont convertis à 150°C, contre 22% en conditions Standard-SCR. D'après les résultats d'adsorption des NO_X du § 3.2.1.2, on peut supposer que la présence de NO_2 dans le mélange de gaz facilite l'adsorption des NO_X sous la forme nitrates/nitrites à la surface du catalyseur à basse température, d'où une meilleure activité.

De plus, comme nous pouvons le voir sur la Figure 61 (A), tout le NO_2 est converti et on ne mesure que du NO en sortie du catalyseur. Il n'y a donc pas de consommation équimolaire de NO et NO_2 à basse température (150-200°C), comme le suggère la réaction de Fast-SCR (III-9).

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \qquad (III\text{-}9)$$

$$2Cu^+ + NO_2 \leftrightarrow [Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+} + NO \qquad (III\text{-}10)$$

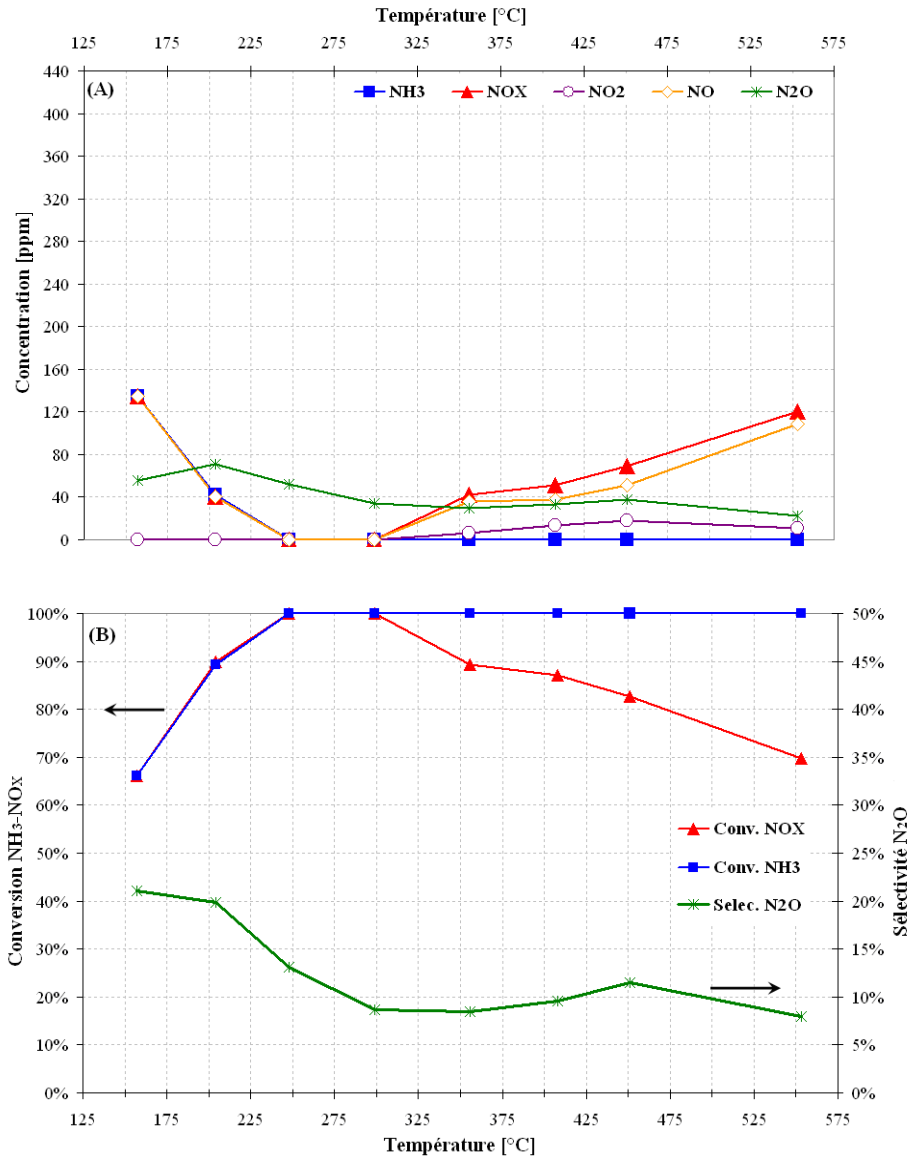


Figure 61 : (A) Réactivité dans les conditions de Fast-SCR et (B) conversion NO_X-NH_3, sélectivité envers N_2O en fonction de la température. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO = NO_2 = 220 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

Une partie seulement du mélange NO/NO_2 semble être consommée selon cette réaction. Le NO_2 restant peut réagir selon la réaction de formation du nitrate d'ammonium (étape 9 du schéma de l'annexe D), ou être utilisé pour la réoxydation de Cu^I en Cu^{II} (réaction (III-10)). Cette première hypothèse semble valide puisque, dans cette même zone de température (150-200°C), près de 20% des NO_X sont convertis en N_2O, ce qui implique un passage par la voie nitrate avec formation de nitrate d'ammonium à la surface du catalyseur.

Le NO quant à lui réagit en partie selon la réaction de Fast-SCR, mais peut également réagir selon la réaction de Standard-SCR. Il peut également être produit selon la réaction (III-10).

Comme précédemment, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'efficacité du catalyseur avec 100% de conversion des NO_X atteint à 250°C, avant d'observer à nouveau une baisse d'efficacité à partir de 350°C. Cette dernière est dans des proportions similaires aux conditions de Standard-SCR et est également due à l'oxydation de NH_3 qui entre en compétition avec la deNO_X [10, 47, 58, 64-65].

L'augmentation de l'efficacité du catalyseur s'accompagne également d'une formation plus importante de N_2O par rapport aux conditions de Standard-SCR, avec une sélectivité variant de 8 à 13%. Par conséquent, avec la présence de NO_2 dans le mélange de gaz, il y a une formation plus importante de nitrate d'ammonium [47, 55, 58, 64] et les NO_X sont davantage convertis selon la voie nitrate, comme nous pourrons le voir en conditions NO_2-SCR.

3.2.3.3 Conditions NO_2-SCR

En présence uniquement de NO_2 dans le mélange de gaz, l'efficacité du catalyseur est proche de celle de la Fast-SCR aux basses températures avec près de 60% de NO_2 convertis à 150°C. En sortie du catalyseur, les NO_X sont uniquement composés de NO_2. Si la réaction (III-10) a lieu, tout le NO formé réagit probablement selon la réaction de Fast-SCR (III-9), favorisée dans cette zone de température. En effet, en absence d'oxygène, on obtient des résultats identiques d'un point de vue conversion de NO_X-NH_3 et de sélectivité envers N_2O (non présentés). La réaction de Standard-SCR, nécessitant la présence d'oxygène, n'intervient donc pas dans les conditions de NO_2.SCR.

$$8NO_2 + 6NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \qquad \textit{(III-11)}$$

On note également une consommation de NH_3-NO_2 quasi équimolaire à basse température (Figure 62 (A)), ce qui ne correspond pas à la réaction de la NO_2-SCR (III-11). La formation et l'accumulation de nitrate d'ammonium (étape 9 du schéma de l'annexe D) à la surface du catalyseur est également mis en évidence à basse température. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 63 (A), le temps de stabilisation à 150°C en conditions NO_2-SCR est relativement long, phénomène caractéristique de l'accumulation du nitrate d'ammonium à la surface du catalyseur. Ceci entraîne un blocage des sites actifs, limitant ainsi la réduction des NO_X.

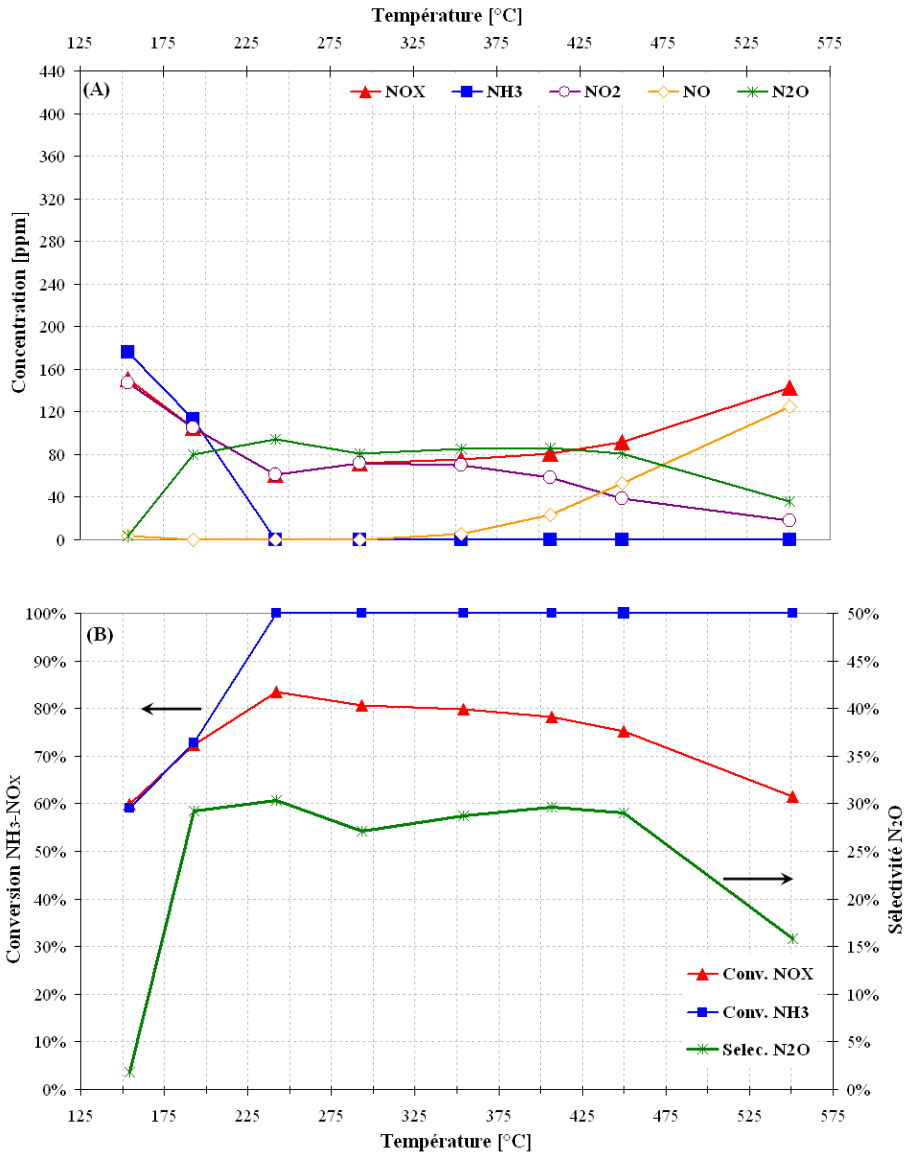


Figure 62 : (A) Réactivité dans les conditions de NO_2-SCR et (B) conversion NO_X-NH_3, sélectivité envers N_2O en fonction de la température. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO_2 = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

À basse température, on assiste donc principalement à la réaction globale (III-12). Elle correspond à l'adsorption de NO_2 sous la forme de nitrate/nitrite (étape 1 et 2 schéma de l'annexe D), puis au passage à la forme NH_4NO_3 et NH_4NO_2 respectivement, ce dernier étant réduit en azote et en eau (étape 7 à 9).

$$2NO_2 + 2NH_3 \leftrightarrow NH_4NO_3 + N_2 + H_2O \qquad (III\text{-}12)$$

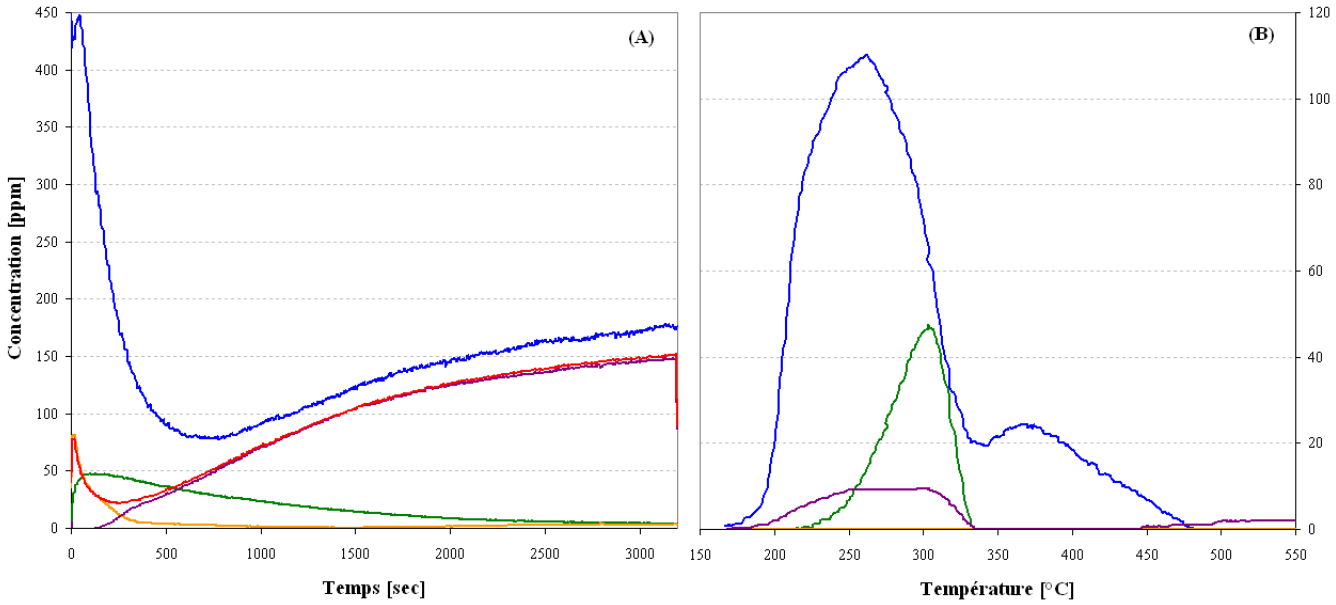


Figure 63 : (A) Réactivité NH_3-NO_2 à 150°C en fonction du temps puis (B) thermo-désorption sous N_2 avec NH_3 (—), NO (—), NO_2 (—), NO_X (—), et N_2O (—). Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO_2 = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

La formation de nitrate d'ammonium à basse température est mise en évidence pendant la TPD rapportée sur la Figure 63 (B). En effet, on observe la formation de N_2O à partir de 210°C, produit de décomposition de NH_4NO_3, mais également de NO_2 entre 200 et 330°C, pouvant provenir de la dissociation du nitrate d'ammonium en ammoniac et nitrate (étape 9 du Schéma 3), ce dernier se désorbant en température sous la forme de NO_2.

Nous pouvons voir également sur la Figure 62 que, avec l'augmentation de la température, la totalité du NH_3 est convertie dès 250-300°C, alors qu'un maximum de 84% de conversion des NO_X est atteint à 200°C. Dans cette zone de température, la réaction (III-13) intervient et permet la réduction du nitrate d'ammonium, formé pendant la réaction (III-12), par l'ammoniac en azote et en eau (étape 11 du Schéma 3), d'où la réaction globale de NO_2-SCR (III-11), où 4 moles de NH_3 sont consommées pour réduire 3 moles de NO_2 [66]. Cependant, cette réaction est également en compétition avec la réaction de décomposition de NH_4NO_3 en N_2O (III-8) dans cette zone de température (étape 10). En effet, on observe également une production importante de N_2O avec une sélectivité variant de 25 à 30% entre 200 et 450°C.

$$NH_4NO_3 + \tfrac{2}{3}NH_3 \rightarrow 4/3N_2 + 3H_2O \qquad (III\text{-}13)$$

Tout comme précédemment, dans cette même zone de température intervient l'oxydation de NH_3, entraînant une surconsommation du réducteur et donc une baisse de conversion des NO_X observée à haute température sur la Figure 62, où seulement 60% des NO_X sont convertis à 550°C, contre 70% en conditions Fast-SCR.

3.2.3.4 Synthèse

La caractérisation catalytique du catalyseur à l'état frais nous a permis d'évaluer ses performances d'un point de vue réactivité et sélectivité.

Malgré une capacité d'oxydation apparente de NO très faible, le catalyseur montre une très bonne efficacité en réduction des NO_X entre 200 et 350°C dans les conditions de la Standard-SCR. L'ajout de NO_2 dans le mélange de gaz permet de favoriser l'adsorption des NO_X et par conséquent d'améliorer l'efficacité du catalyseur à basse température. Néanmoins, pour un rapport NO_2/NO_X élevé, il y a formation et accumulation de nitrate d'ammonium à la surface du catalyseur à basse température, ce qui entraîne une désactivation temporaire du catalyseur par blocage des sites actifs de la zéolithe.

Quelles que soient les conditions opératoires, on a pu observer la formation d'une quantité non négligeable de N_2O, identifié comme étant le produit de décomposition du nitrate d'ammonium. En effet, un lien direct peut être établi entre la concentration en NO_2 dans le mélange de gaz et la sélectivité en N_2O du catalyseur. On privilégie donc la voie nitrate de réduction des NO_X avec l'augmentation de la concentration en NO_2 dans le mélange de gaz.

Aux plus hautes températures intervient la réaction d'oxydation de NH_3 qui entre en compétition avec les réactions de NH_3-SCR.

3.3 Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques réalisées sur notre catalyseur commercial à l'état frais nous ont permis de caractériser précisément notre matériau. Il se présente sous la forme d'une zéolithe échangée au cuivre, imprégnée sur un monolithe de cordiérite. L'étude de la phase active a montré que celle-ci est composée d'une zéolithe BEA échangée au cuivre, dénommée Cu-BEA, possédant un rapport Si/Al de 12 et une surface spécifique de près de 500 $m^2/g_{phase\ active}$. Le taux d'échange théorique est de 94% (rapport molaire Cu/Al de 0,47). On a également pu mettre en évidence

la présence de TiO_2 anatase dans la phase active, dont le rôle est probablement de faciliter la décomposition de l'urée en ammoniac.

Des analyses spécifiques au cuivre, comme l'adsorption de molécules sondes (CO/NO) suivie par IR, ont montré que celui-ci est principalement présent sous la forme de cations en position d'échange, à savoir d'ions Cu^+/Cu^{2+} isolés et d'oxocations Cu^{2+} – ou dimère de cuivre $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$. L'absence de particules de CuO n'a pas pu être certifiée. Par contre, les analyses de TPR-H_2 ont montré que l'activation hydrothermale du catalyseur entraîne la formation d'une faible quantité de $CuAl_2O_4$.

Les études d'adsorption de molécules sondes (NH_3/pyridine) suivie par IR couplée aux TPD-NH_3 ont permis de caractériser l'acidité du catalyseur. Deux types de sites acides ont été identifiés : les sites acides de Brönsted, de force plus faible et correspondant aux protons en position d'échange de la zéolithe et les sites acides de Lewis apportés principalement par le cuivre en position d'échange (et notamment par Cu^+ qui retient NH_3 à haute température).

D'un point de vue efficacité, le catalyseur montre une très bonne conversion des NO_X sur une large gamme de température, avec plus de 80% des NO_X convertis entre 250 et 400°C quelles que soient les conditions opératoires (rapport NO_2/NO_X).

Des réactions secondaires peuvent avoir lieu, telle que la formation et la décomposition du nitrate d'ammonium et l'oxydation de NH_3. Selon la composition des NO_X et la température, ces réactions secondaires prennent plus ou moins d'ampleur.

Ainsi, à basse température et pour un rapport NO_2/NO_X faible, la conversion des NO_X est limitée par la réaction d'oxydation de NO en NO_2, première étape de la réaction de Standard-SCR. En revanche, pour un rapport NO_2/NO_X élevé, la réaction de formation du nitrate d'ammonium est favorisée à basse température entraînant une désactivation temporaire du catalyseur par blocage des sites actifs.

À haute température, la réaction d'oxydation de NH_3 entre en compétition avec la réduction des NO_X, entraînant de ce fait une baisse d'efficacité du catalyseur.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre 3 servira de référence pour l'étude du vieillissement sur ce type de catalyseur dans le chapitre 4.

Pour cette partie, nous avons, dans un premier temps, évalué l'impact d'un tel traitement sur le matériau grâce aux techniques de caractérisation réalisées sur le catalyseur à l'état frais et identifiées comme étant les plus pertinentes. Les plus simples et rapides à mettre en œuvre sont l'isotherme d'adsorption de N_2 pour la mise en évidence des modifications au niveau des propriétés texturales de la

zéolithe, la TPR-H_2 pour les modifications de la nature des espèces cuivre, et la TPD-NH_3 pour les modifications de l'acidité de la phase active.

Enfin, l'impact du vieillissement et de sa sévérité sur l'activité et la sélectivité du catalyseur a été étudié grâce aux essais BGS.

Références bibliographiques

[1] Kleemann M., Elsener M., Koebel M., Wokaun A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, **2000**, p 4120-4126.

[2] Piazzesi G., Kröcher O., Wokaun A., *Appl. Catal. B-Environ.*, 65, **2006**, p 55-61.

[3] Lundstrom A., Snelling T., Morsing P., Grabrielson P., Senar E., Olsson L., *Appl. Catal. B-Environ.*, 106, **2011**, p 273-279.

[4] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemienwska T., *Pure Appl. Chem.*, 57, **1985**, p 603-619.

[5] Camblor M.A., Corma A., Valencia S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 25, **1998**, p 59-74.

[6] Liese T., Grünert W., *J. Catal.*, 172**, 1997**, p 34–45.

[7] Meda L., Ranghino G., Moretti G., Cerofolini G.F., *Surf. Interface Anal.*, 33, **2002**, p 516–521.

[8] Biesingera M.C., Laua L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C. *Appl. Surf. Science*, 257, **2010**, p 887–898.

[9] Schoonheydt R. A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35, **1993**, p 129-155.

[10] Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B., *J. Catal.*, 183, **1999**, p 267-280.

[11] Arous W., Tounsi H., Djenel S., Ghorbel A., Delahay G., *Top. Catal.*, 42-43, **2007**, p 51-54.

[12] Sultana A., Nanba T., Haneda M., Sasaki M., Hamada H., *Appl. Catal. B-Environ.*, 101, **2010**, p 61–67.

[13] Turnes Palomino G., Bordiga S., Zecchina A., Marra G.L., Lamberti C., *J. Phys. Chem. B*, 104, **2000**, p 8641-8651.

[14] Chakarova K., Petrova G., Dimitrov M., Vayssilov G., Tsoncheva T., Hadjiivanov K., *Appl. Catal. B-Environ.*, 106, **2006**, p 186-194.

[15] Kefirov R., Penkova A., Hadjiivanov K., Dzwigaj S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 116, **2008**, p 180-187.

[16] Hadjiivanov K., Kantcheva M., Klissurski D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, **1996**, p 4595-4600.

[17] Bulànek R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, **2004**, p 4208-4214.

[18] Hadjiivanov K., Knösinger H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, **2001**, p 1132-1137.

[19] Davydov A., Budneva A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 25, **1984**, p 121-124.

[20] Fu Y., Tian Y., Peiyan L., *J. Catal.*, 132, **1991**, p 85-91.

[21] Hadjiivanov K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42, **2000**, p 71-144.

[22] Beutel T., Sàrkàny J., Lei G.D., Ya, J.Y., Sachtler W.M.H., *J. Phys. Chem. B*, 100, **1996**, p 845-851.

[23] Henriques C., Ribeiro M.F., Abreu C., Murphy D.M., Poignat F., Saussy J., Lavalley J.C., *Appl. Catal. B-Environ.*, 16, **1998**, p 79-95.

[24] Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B., *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, p 6933-6942.

[25] Aylor A.W., Larsen S.C., Reimer J.A., Bell A.T., *J. Catal.*, 157, **1995**, p 592-600.

[26] Iwamoto M., Yahiro H., Mizuno N., Zhang W.X., Mine Y., Furukawa H., Kagawa S., *J. Phys. Chem.*, 96, **1992**, p 9360-9366.

[27] Vaylon J., Hall W.K., *J. Phys. Chem. B*, 97, **1993**, p 1204-1212.

[28] Takamitsu Y., Ito Y., Ogawa H., Sano T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 55, **2012**, p 57-66.

[29] Urquieta-Gonzalez E.A., Martins L., Peguin R.P.S., Batista M.S., *Mater. Res.*, 5, **2002**, p 321-327.

[30] Arous W., Tounsi H., Djenel S., Ghorbel A., Delahay G., *Catal. Comm.*, 6, **2005**, p 281-285.

[31] Torre-Abreu C., Henriques C., Ribeiro F.R., Delahay G., Ribeiro M.F., *Catal. Today*, 54, **1999**, p 407-418.

[32] Kwak J.H., Tran D., Burton S.D., Szanyi J., Lee J.H., Peden C.H.F., *J. Catal.*, 287, **2012**, p 203-209.

[33] Zhang Y., Drake I.J., Bell A.T., *Chem. Mater.*, 18, **2006**, p 2347-2356.

[34] Scotti N., Monticelli D., Zaccheria F., *Inorg. Chem.*, 380, **2012**, p 194-200.

[35] Mai H. Mengfei L., Ping F., *J. Rare Earths*, 24, **2006**, p 188-192.

[36] Cavataio G., Jen H.W., Warner J.R., Girard J.W.., Kim J.Y., Lambert C.K., *Int. J. Fuels. Lubr.*, 1, **2008**, p 477-487.

[37] Thibault-Starzyk F., Groupe Français des Zéolithes, *Les matériaux poreux et mésoporeux – Caractérisation*, EDP Science, **2004**.

[38] Laforge S., *Caractérisation des catalyseurs solides – Adsorption de molécules-sondes suivie par spectroscopie infrarouge*, École Doctorale Gay-Lussac, Techniques de caractérisation, LACCO, UMR 6503 CNRS, Université de Poitiers, **2009-2010**.

[39] Connerton J., Joyner R.W., Padley M.B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, **1995**, p 1841-1844.

[40] Nieminen V., Kumar N., Datka J., Päivärinta J., Hotokka M., Laine E., Salmi T., Murzin D.Yu., *Micropor. Mesopor. Mat.*60, **2003**, p 159-171.

[41] Benaliouche F., Boucheffa Y., Ayrault P., Mignard S., Magnoux P., *Micropor. Mesopor. Mat.*111, **2008**, p 80-88.

[42] Sjövall H., Fridell E., Blint R.J., Olsson L., *Top. Catal.*, 42-43, **2007**, p 113-117.

[43] Hadjiivanov K., Klissurski D., Ramis G., Busca G., *Appl. Catal. B-Environ.*, 7, **1996**, p 251-267.

[44] Wang D., Zhang L., Kamasamudram K., Epling W.S., *ACS Catal.*, 3, **2013**, p 871−881.

[45] Lercher J.A., Gründling C., Eder-Mirth G., *Catal. Today*, 27, **1996**, p 353-376.

[46] Fink P., Datka J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 85, **1989**, p 3079-3086.

[47] Colombo M, Nova I., Tronconi E., *Catal. Today*, 151, **2010**, p 223–230.

[48] Maxwell I.E., Drent E., *J. Catal.*, 41, **1976**, p. 412-419.

[49] Tanabe S., Matsumoto H., *Chem. Letters*, **1985**, p. 1425-1428.

[50] Grossale A., Nova I., Tronconi E., Chatterjee D., Weibel M., *J. Catal.*, 256, **2008**, p 312-322.

[51] Brandenberger S., Kröcher O., Tissler A., Althoff R., *Catal. Rev.*, 50, **2008**, 4, p 492-531.

[52] Devadas M., Kröcher O., Elsener M., Wokaun A., Söger N., Pfeifer M., Demel Y., Mussmann L., *Appl. Catal. B-Environ.*, 67, **2006**, p 187-196.

[53] Stavros S., *IR spectroscopy based kinetic modeling of NH_3-SCR on Fe-zeolites: Application for diesel engines after-treatment system simulation*, Thèse de l'université de Lille 1, **2013**.

[54] Iwasaki M., Yamazaki K., Shinjoh H., *Appl. Catal. A-Gen.*, 366, **2009**, p 84-92.

[55] Iwasaki M., Shinjoh H., *Appl. Catal. A-Gen.*, 390, **2010**, p 71-77.

[56] Sjövall H., Blint R.J., Olsson. L., *Appl. Catal. B-Environ.*, 92, **2009**, p 138–153.

[57] Wallin M., Karlsson C.J., Skoglundh M., Palmqvist A., *J. Catal.*, 218, **2003**, p 354-364.

[58] Sjövall H., Olsson L., Fridell E., Blint R.J., *Appl. Catal. B-Environ.*, 64, **2006**, p 180-188.

[59] Ruggeri M.P., Nova I., Tronconi E., *Top. Catal.*, 56, **2013**, p 109-113.

[60] Delahay G., Valade D., Guzman-Vargas A., Coq B., *Appl. Catal. B-Environ.*, 55, **2005**, p 149-155.

[61] Despres J., Koebel M. Kröcher O., Elsener M., Wokaun A., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 58, **2003**, p 175-183.

[62] Kamasamudran K., Currier N.W., Saizler T., Yezerets A., *SAE Technical Paper*, **2010**, 2010-01-1182.

[63] Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., Delahay G., *Appl. Catal. B-Environ.*, 13, **1997**, p 249-262.

[64] Kamasamudran K., Currier N.W., Chen X., Yezerets A., *Catal. Today*, 151, **2010**, p 212-222.

[65] Komatsu T., Nunokawa M., Moon I.S., Takahara T., Namba S., Yashima T., *J. Catal.*, 148, **1994**, p 427-437.

[66] Grossale A., Nova I., Tronconi E., *Catal. Lett.*, 130, **2009**, p 525–531.

Chapitre 4
Étude de la stabilité du catalyseur

4 Étude de la stabilité du catalyseur

Nous avons pu voir, dans les chapitres précédents, que les nouvelles normes d'émissions des NO_X pouvaient être facilement respectées pour un catalyseur type zéolithe-Cu à l'état frais. En revanche, après un certain temps, l'efficacité de ces catalyseurs peut rapidement chuter en raison, entre autres, d'une désactivation thermique à haute température. Ce type de désactivation est irréversible. Or, ces hautes températures sont requises pour la régénération du Filtre à Particules (FàP), placé en amont ou en aval du catalyseur de SCR. De plus, les technologies récentes tendent vers la combinaison du FàP avec le catalyseur de SCR, on parlera alors de Filtre SCR (SCRF®). Dans ces conditions, le catalyseur est soumis à des températures encore plus fortes puisque la phase active est en contact direct avec les suies et subit donc plus fortement l'exotherme. Il est donc important d'étudier la stabilité thermique de ces catalyseurs, afin d'une part de renforcer leur stabilité au cours du temps, et d'autre part de prendre en compte ces phénomènes de désactivation dans les stratégies de contrôle et de diagnostic.

En plus de problèmes de désactivation thermique, en conditions réelles, ce type de catalyseur est également soumis à des problèmes d'empoisonnement par des composés tels que les hydrocarbures ou les composés soufrés, présents dans la ligne d'échappement d'un véhicule Diesel. Cette problématique ne sera pas étudiée ici.

4.1 Étude bibliographique

Dans la littérature, afin de simuler un vieillissement, les catalyseurs subissent généralement un traitement hydrothermal, en présence d'eau et d'oxygène, à des températures pouvant varier de 600 à plus de 1000°C [1-15].

L'analyse de la littérature montre que des efforts ont déjà été apportés afin d'améliorer la stabilité hydrothermale des catalyseurs zéolithes-Cu. En effet, des études réalisées par Ford [1] sur une zéolithe échangée au cuivre ont montré que les formulations des catalyseurs zéolithes-Cu étaient de plus en plus efficaces, comme nous pouvons le voir sur la Figure 64, notamment dans la zone basse température.

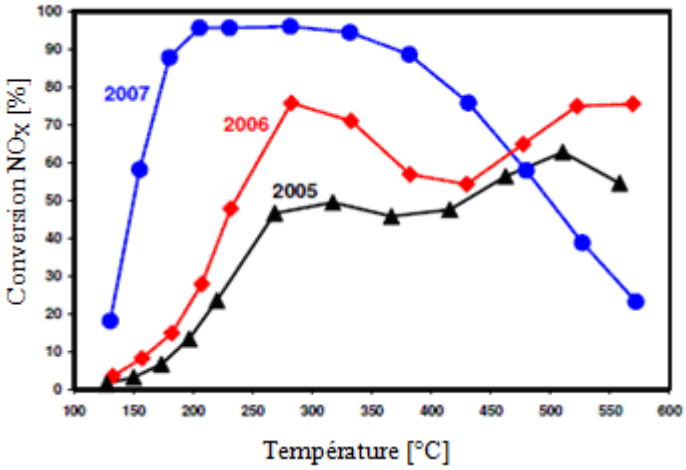


Figure 64 : Conversion des NO_X en conditions de Standard-SCR pour différentes formulations de zéolithe-Cu après vieillissement hydrothermal à 900°C pendant 1 heure sous 14%O_2 + 5%H_2O + 5%CO_2 + N_2. Conditions : NO = 350 ppm, NH_3 = 350 ppm, O_2 = 14%,H_2O = 5%, CO_2 = 5%, N_2. [1]

Des études menées par la même équipe montrent qu'un vieillissement à faible température (< 800°C) ne semble pas entraîner de baisse d'efficacité du catalyseur [1-2]. En revanche, pour des températures plus importantes, une baisse radicale de l'activité en réduction des NO_X est observée, comme nous pouvons le voir sur la Figure 65.

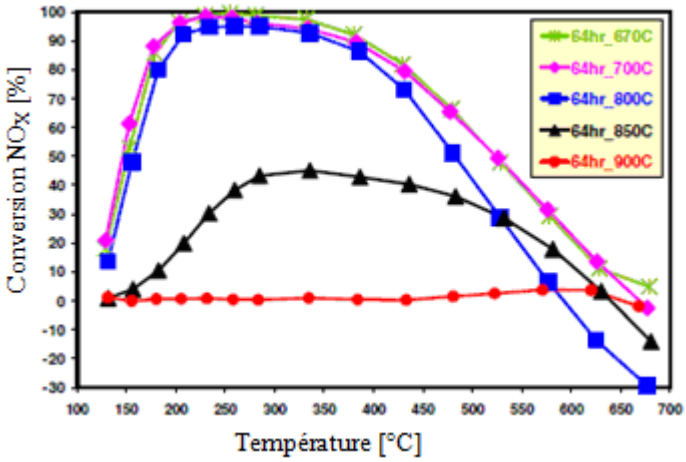


Figure 65 : Conversion des NO_X en conditions de Standard-SCR sur zéolithe-Cu après vieillissement hydrothermal sous 14%O_2 + 5%H_2O + 5%CO_2 + N_2. Conditions : NO = 350 ppm, NH_3 = 350 ppm, O_2 = 14%,H_2O = 5%, CO_2 = 5%, N_2. [1]

La stabilité du catalyseur va dépendre également du type de zéolithe hôte [3]. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 66, une zéolithe de type CHA ne montre pas de perte d'efficacité, ni de perte de sélectivité notable après un vieillissement à 800°C pendant 16h. Par contre, les catalyseurs

Cu-ZSM-5 et Cu-BEA présentent une baisse d'efficacité aux basses températures ainsi qu'une sélectivité plus importante envers N_2O, tandis que le catalyseur Cu-Y n'est plus actif en SCR.

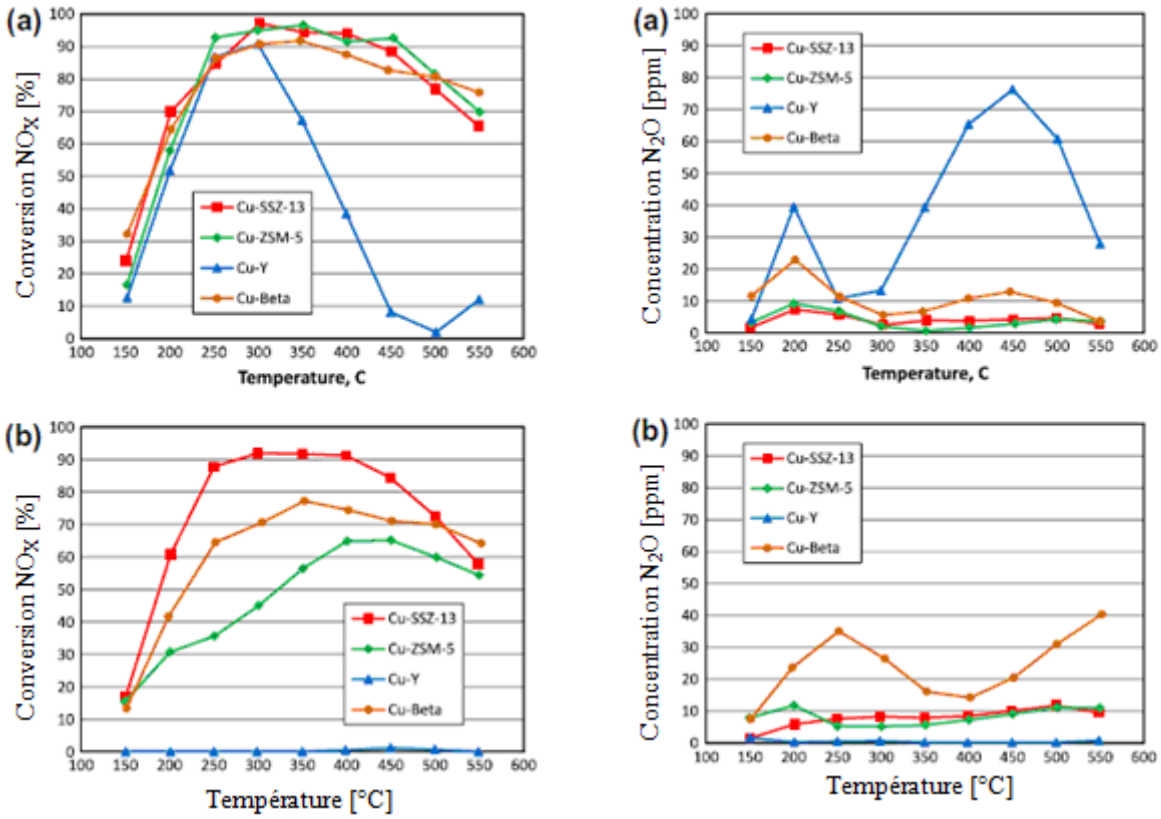


Figure 66 : Conversion des NO_X envers N_2 et formation de N_2O sur différents catalyseurs zéolithes-Cu avant (a) et après vieillissement hydrothermal à 800°C pendant 16 heures sous 10%H_2O + 20%O_2 + N_2 (b). Conditions : NO = 350 ppm, NH_3 = 350 ppm, O_2 = 14%,H_2O = 10%, N_2. [3]

Les observations faites d'un point de vue efficacité et sélectivité peuvent être corrélées aux modifications subies par le catalyseur au cours du vieillissement hydrothermal. Les modifications structurales peuvent être mises en évidence par certaines analyses matériaux, notamment par la RMN de ^{27}Al [3-5], où l'on observe la présence d'aluminium en coordination octaédrique (aluminium extra-réseau). Une désalumination de la zéolithe aura un effet sur le nombre de sites d'échange, donc modifiera la nature des espèces cuivre, initialement en position d'échange, ce qui entraînera certainement une modification de l'activité deNO_X. Une forte désalumination entraînera une perte importante des propriétés texturales (surface BET) [1], comme nous pouvons le voir sur la Figure 67, et un effondrement de la structure de la zéolithe : perte de cristallinité (DRX) [3-5].

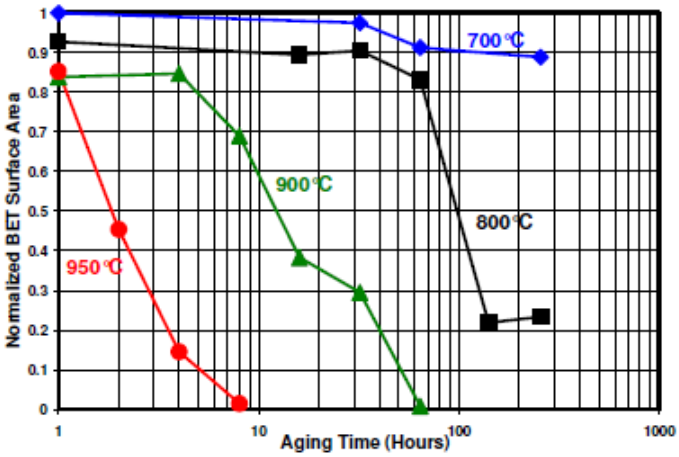


Figure 67 : Surface BET relative d'une zéolithe-Cu en fonction de la durée du vieillissement à différentes températures [1].

Le vieillissement hydrothermal peut également mener à une modification de la nature des espèces cuivre, mise en évidence par TPR-H_2 (Figure 68), avec la formation d'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$ et d'oxyde de cuivre CuO [4-5]. Ces espèces sont toutefois performantes en NH_3-SCR mais peuvent favoriser l'oxydation de NH_3 en NO_X ou N_2O. Elles peuvent également boucher les pores de la zéolithe, bloquant ainsi l'accès aux sites actifs.

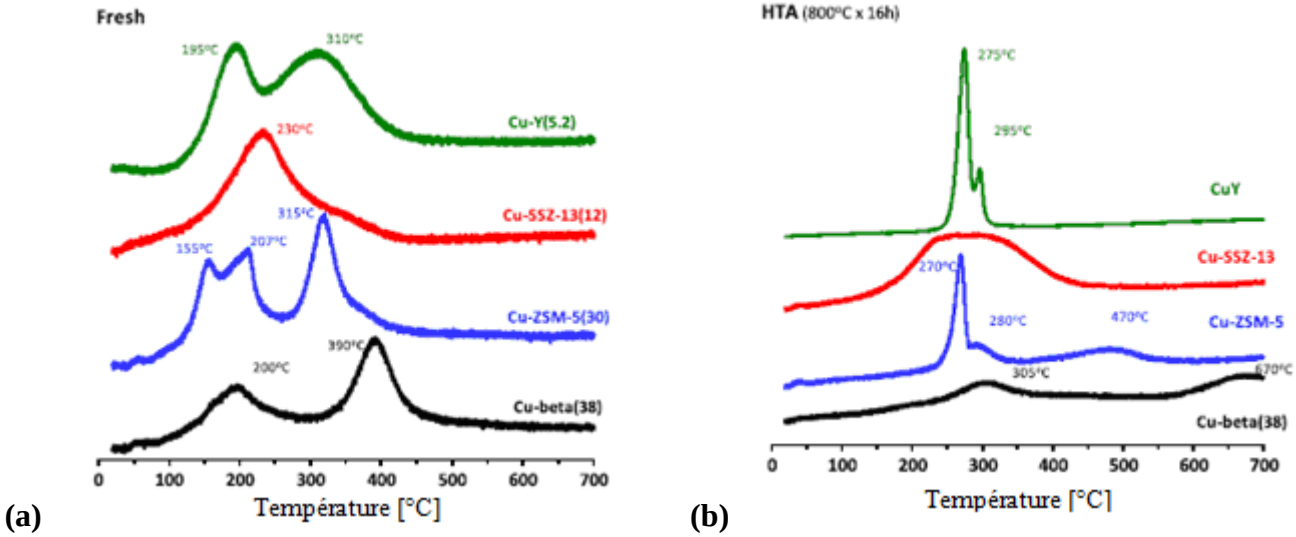


Figure 68 : TPR-H_2 sur différents catalyseurs zéolithes-Cu avant (a) et après vieillissement hydrothermal à 800°C pendant 16 heures sous 10%H_2O + 20%O_2 + N_2 (b) [3].

L'analyse de la littérature montre que le vieillissement hydrothermal peut engendrer une désalumination plus ou moins forte de la zéolithe, pouvant entraîner une perte de structure, un bouchage

des pores, une modification de la nature des espèces cuivre, ce qui aura pour conséquence une modification de l'efficacité du catalyseur et de sa sélectivité notamment.

Cependant, il est difficile de séparer ces phénomènes afin de mettre en évidence l'impact de la modification de la nature du cuivre ou de la zéolithe sur l'efficacité du catalyseur à partir des études sur le vieillissement hydrothermal de ce type de catalyseur.

Pour cette étude, nous avons dans un premier temps étudié l'impact d'une modification du cuivre seul sur notre catalyseur commercial, grâce à un traitement rédox permettant de transformer les ions cuivre initialement en position d'échange de la zéolithe en agrégats de CuO, sans endommager la structure de la zéolithe. Puis nous avons étudié l'impact d'un vieillissement hydrothermal sur le catalyseur.

Pour cela, l'impact de ces traitements a été évalué sur le matériau, grâce aux analyses physico-chimiques, notamment sur la structure du catalyseur (isotherme d'adsorption de N_2, RMN ^{27}Al, DRX), la nature du cuivre (adsorption de CO/NO suivie par IR, TPR-H_2) et sur l'acidité du catalyseur (adsorption de pyridine suivie par IR, TPD-NH_3). L'impact sur l'activité et la sélectivité du catalyseur a été étudié grâce aux essais BGS.

4.2 Impact de la nature du cuivre

4.2.1 Protocole expérimental

Afin d'étudier l'impact de la nature du cuivre sur l'activité et la sélectivité du catalyseur, un échantillon de monolithe (diamètre 1" x longueur 2") a subi le traitement rédox suivant, réalisé en deux étapes :

- réduction sous H_2 pur à 540°C pendant 4 heures : réduction de Cu^{2+}, Cu^+ par H_2 selon les réactions (IV-1) et (IV-2), menant à la formation de Cu^0 et à des sites acides de Brönsted ($Z\text{-}H^+$);

$$Z\text{-}Cu^{2+}\text{-}Z + ½\, H_2 \rightarrow Z\text{-}Cu^+ + Z\text{-}H^+ \qquad (IV\text{-}1)$$

$$Z\text{-}Cu^+ + ½\, H_2 \rightarrow Cu^0 + Z\text{-}H^+ \qquad (IV\text{-}2)$$

- oxydation sous air à 540°C pendant 5 heures : oxydation de Cu^0 en CuO selon la réaction (IV-3).

$$Cu^0 + ½O_2 \rightarrow CuO \qquad (IV\text{-}3)$$

Ce monolithe a ensuite été utilisé pour une série d'essais au BGS, afin d'évaluer l'impact du traitement sur le stockage de NH_3 et des NO_X, sur sa réactivité et sur sa sélectivité en conditions de NH_3-SCR.

Après décollement par choc thermique, le washcoat a été caractérisé selon les mêmes techniques d'analyses physico-chimiques que le catalyseur frais, afin d'évaluer l'impact du traitement sur la structure du catalyseur (isotherme d'adsorption-désorption de N_2, RMN ^{27}Al), son acidité (adsorption de pyridine/NH_3 suivie par IR) et la nature du cuivre (adsorption de CO/NO suivie par IR, TPR-H_2).

Par soucis d'interprétation des résultats, nous présenterons dans un premier temps les résultats des analyses matériaux, puis ceux obtenus au BGS. Les données obtenues pour le catalyseur à l'état frais serviront de référence, les conditions d'analyses et d'essais étant identiques.

4.2.2 Traitement rédox

Après la première étape de réduction, le monolithe initialement bleu (Figure 69 (a)), caractéristique de Cu^{2+}, prend une coloration rouge (b) caractéristique du cuivre métallique Cu^0, puis grise après oxydation sous air (c), caractéristique de CuO [16].

Un dépôt rouge en sortie du réacteur, probablement composé de cuivre, a été observé après réduction.

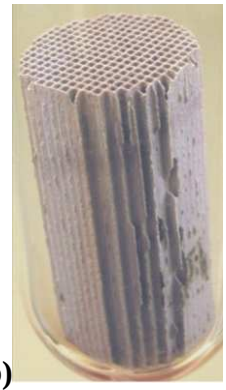
(a) **(b)**  **(c)**

Figure 69 : Monolithe à l'état frais (a), après réduction sous hydrogène pur (b) et après réoxydation sous air (c).

4.2.3 Caractérisations physico-chimiques

4.2.3.1 Structure de la zéolithe (Isotherme d'adsorption-désorption de N_2, RMN ^{27}Al)

Une première analyse par isotherme d'adsorption-désorption de N_2 a été réalisée sur le washcoat afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu de modifications de la structure de la zéolithe après traitement rédox et la série d'essais au BGS.

Tableau 12 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de N_2 sur différents échantillons.

	Frais	Activé	CuO-BEA
Surface BET (m^2/g)	515	492	502
Surface µporeuse (m^2/g)	383	377	384
Surface externe (m^2/g)	132	115	118
Volume µporeux (cm^3/g)	0,162	0,16	0,163

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 5, les résultats obtenus en termes de surface et de volume microporeux sont similaires à ceux obtenus pour l'échantillon frais et activé. Il n'y a donc pas eu de modification de la structure et de la texture de la zéolithe après traitement rédox (effondrement), ou de bouchage des pores de la zéolithe.

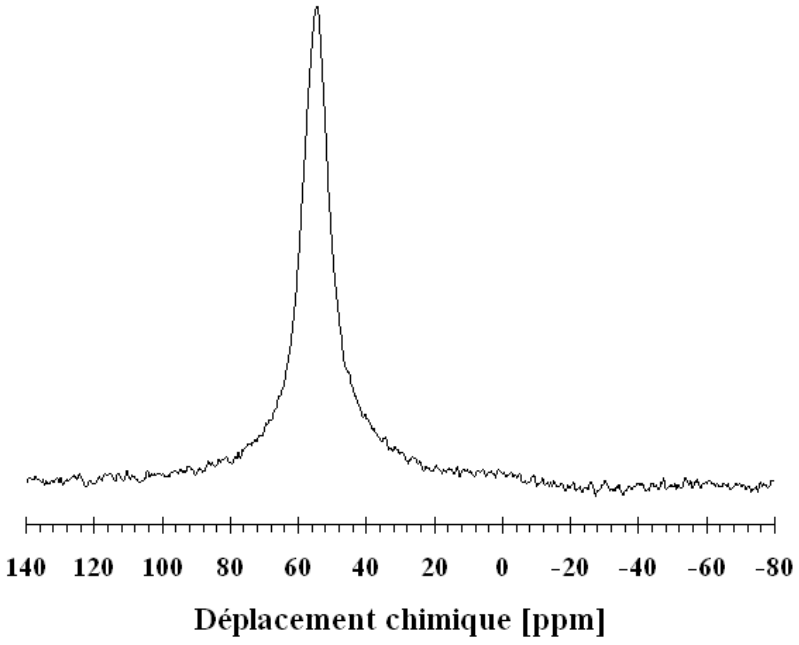


Figure 70 : Spectre RMN de ^{27}Al du washcoat après traitement rédox.

En revanche, le traitement rédox a entraîné la formation de défauts de structure. En effet, le spectre par RMN de ^{27}Al de la Figure 70 présente un faible signal centré à 0 ppm, ce qui indique la présence d'une faible quantité d'aluminium extra-réseau (EFAL), estimée à environ 2% molaire.

4.2.3.2 Caractérisation du cuivre

Le washcoat a été caractérisé par adsorption de CO/NO suivie par IR et par TPR-H_2 afin d'analyser le cuivre et d'identifier sous quelle forme celui-ci est présent après le traitement rédox et les essais au BGS.

4.2.3.2.1 Adsorption de CO suivie par IR

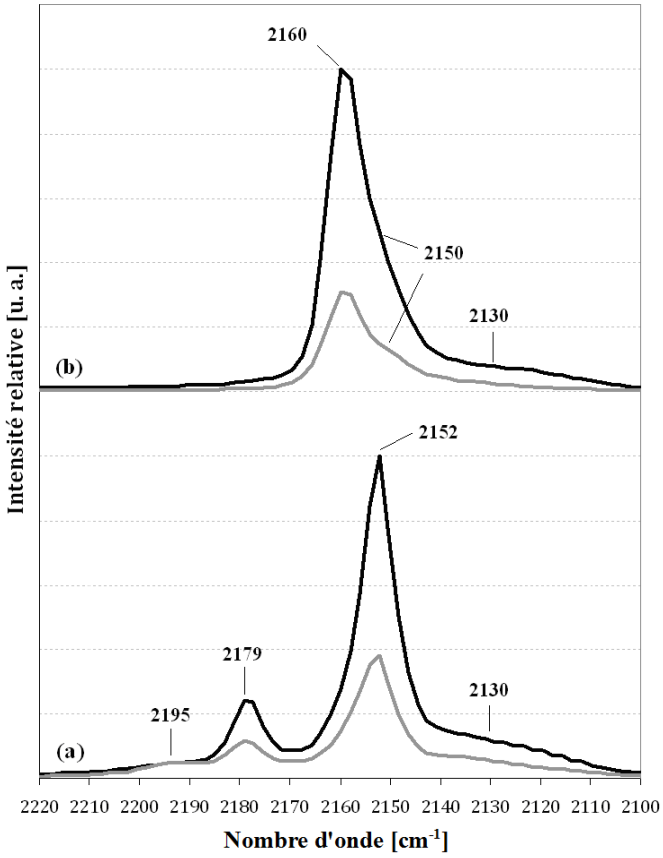


Figure 71 : Spectre IR du washcoat du catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—), après 30 minutes de contact avec un mélange 10% CO/air à température ambiante (a), puis après 30 minutes de balayage sous air (b).

La comparaison des spectres obtenus après adsorption de CO à température ambiante pour le catalyseur frais et après traitement rédox est reportée sur la Figure 71. On y retrouve les mêmes bandes dans les deux cas, à savoir à 2195, 2179, 2160, 2150-2152 et 2130 cm^{-1} dont les attributions ont été faites au § 3.1.4.

Après 30 minutes de contact avec le mélange CO/air (a), on observe une baisse d'intensité de l'ensemble des bandes situées à 2179, 2152 et 2130 cm^{-1}, correspondant respectivement aux vibrations symétrique et asymétrique du complexe di-carbonyle Cu^{+}-$(CO)_2$ formé sur ces les ions Cu^{+} isolés [17-21], et au CO adsorbé sur des ions Cu^{+} associés [22-24]. La baisse d'intensité de la bande la plus intense située à 2152 est d'environ 62%.

Après 30 minutes de balayage sous air (b), les mêmes observations sont faites pour les bandes situées à 2160 et 2130 cm^{-1} avec une diminution d'intensité de près de 69% pour la première bande correspondant au complexe mono-carbonyle formé sur les ions Cu^{+} isolés [17-21].

Après traitement, il y a donc une diminution de la concentration en Cu^{+} en position d'échange de la zéolithe (jusqu'à 60-70%).

4.2.3.2.2 Adsorption de NO suivie par IR

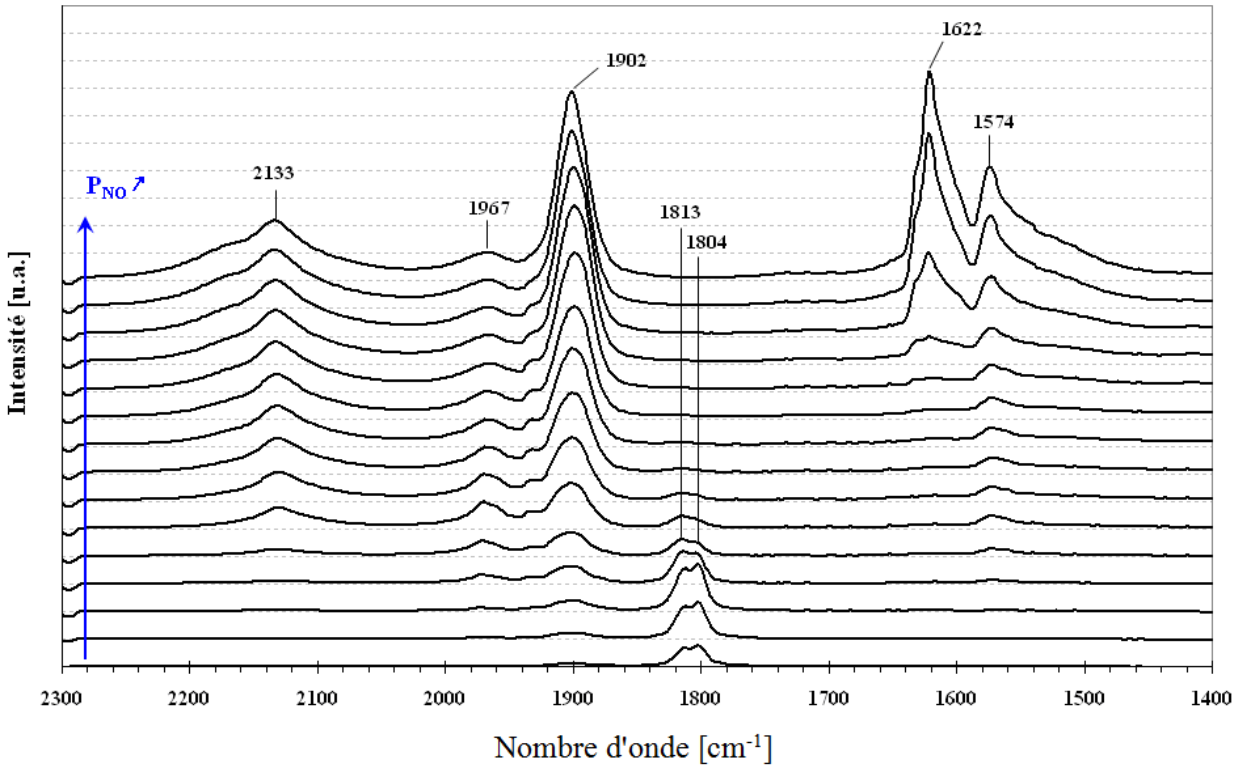


Figure 72 : Spectre IR du washcoat après traitement rédox à dose croissante de NO pur à température ambiante.

La Figure 72 présente les spectres IR dans la région 2300-1400 cm^{-1} après adsorption à température ambiante de doses croissantes de NO pur. Les signaux identifiés sont identiques à ceux obtenus dans le cas du catalyseur à l'état frais (§ 3.1.4). Cependant, ceux situés dans la région 1830-

1730 cm^{-1}, attribués au NO adsorbé sur Cu^{+} [19, 25-29], et dans la région 2850-2010 cm^{-1}, attribués au NO adsorbé sur Cu^{2+} [8-9, 25-28, 30], sont moins intenses.

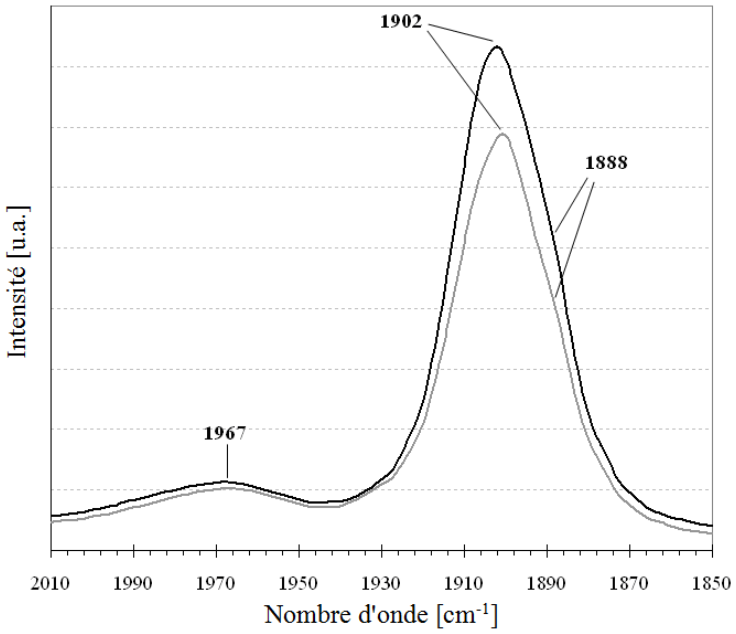


Figure 73 : Spectre IR du washcoat seul (—) et après traitement rédox (—) à forte dose de NO pur à température ambiante dans la zone d'interaction avec Cu^{2+}-NO (2010-1850 cm^{-1}).

La comparaison des spectres à forte dose de NO dans la région d'interaction de NO avec Cu^{2+}, sur le catalyseur frais et après traitement rédox, est visible sur la Figure 73. Les bandes identifiées sont identiques dans les deux cas, avec le NO adsorbé sur les ions Cu^{2+} isolés à 1902 cm^{-1} [26, 28, 30], et sur les ions Cu^{2+} associés à 1967 cm^{-1} [18-19]. Cependant, le signal centré à 1902 cm^{-1} est de plus faible intensité après traitement rédox, ce qui indique une baisse de la concentration en cuivre en position d'échange notamment qui peut être estimée à environ 17%.

Tout comme pour le catalyseur à l'état frais, la présence d'une phase CuO n'a pas pu clairement être mise en évidence par cette analyse, d'autant plus que l'épaulement situé 1888 cm^{-1}, pouvant correspondre au NO adsorbé sur Cu^{2+} présent sur de fines particules de CuO [25-27], est également présent après traitement rédox.

4.2.3.2.3 TPR-H_2

En plus d'apporter des informations sur la réductibilité du cuivre suivant sa nature, l'analyse par TPR-H_2 va nous permettre de quantifier la part de cuivre réductible présent après traitement rédox.

Les profils de TPR du washcoat après activation et après traitement rédox sont reportés sur la Figure 74. En comparant ces deux profils, nous pouvons observer une diminution de la consommation en hydrogène, en particulier aux basses températures (100-300°C).

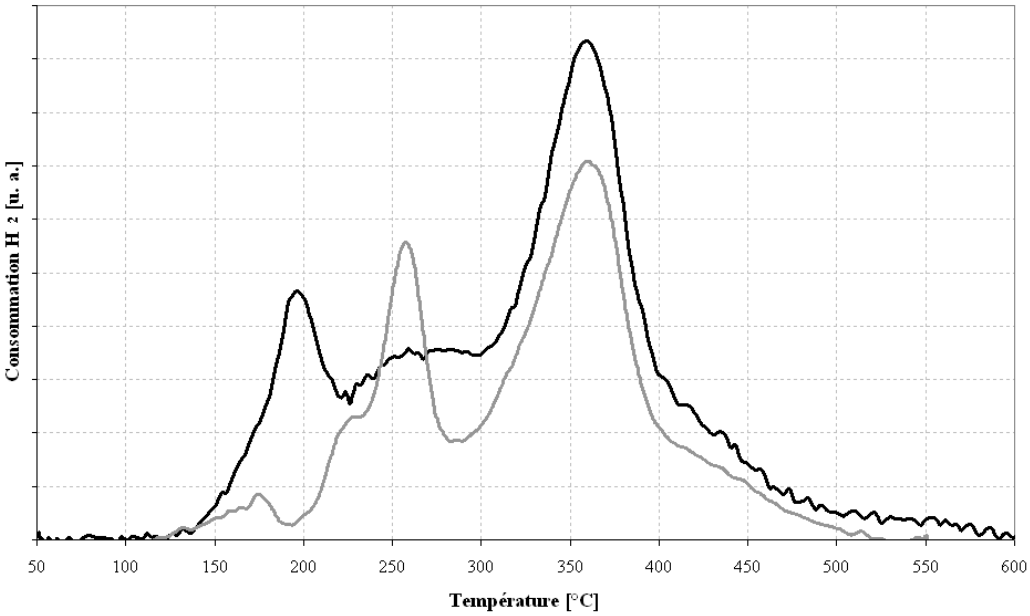


Figure 74 : TPR-H_2 du washcoat activé (—) et après traitement rédox (—).

Un décalage aux plus hautes températures est également observé dans cette zone de température, ce qui peut indiquer une modification des espèces présentes où de leur positionnement dans la zéolithe. Un pic présent à 250°C après traitement rédox pourrait être attribué à de fines particules CuO bien dispersées à la surface du catalyseur et réduites en Cu^0 selon la réaction (IV-4) [31-33]. Cependant, il se situe dans la même gamme de température que la réduction de Cu^{2+} en Cu^+. Il est donc difficile de mettre en évidence la présence de CuO avec cette analyse.

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O \qquad (IV\text{-}4)$$

La consommation totale d'hydrogène après traitement rédox est de 268 $\mu mol_{H2}/g_{\text{phase active}}$, soit une consommation de 0,6 mole de H_2 par mole de Cu initialement présent (H_2/Cu = 0,60), contre 0,93 pour l'échantillon activé. On a donc une baisse maximum de 40% de la teneur en cuivre réductible [o]. La concentration en cuivre réductible du catalyseur après traitement rédox peut être estimée à environ 269 $\mu mol_{Cu}/g_{\text{phase active}}$.

[o] Hypothèse que tout le cuivre réductible est sous son degré d'oxydation II pour le catalyseur ayant subi le traitement rédox (on néglige la part Cu^+).

4.2.3.2.4 Synthèse

Les analyses par adsorption de CO/NO suivies par IR et de TPR-H_2 ont mis en évidence une baisse de la teneur en cuivre situé en position d'échange après traitement rédox, estimée à environ un tiers [p]. La baisse de la quantité de cuivre réductible est, quant à elle, un peu plus importante (jusqu'à 40% maximum). Ceci peut expliquer la présence du dépôt rouge (particules de cuivre métallique) observé à la suite de la première phase de réduction de l'échantillon.

Cependant, la majorité du cuivre semble être présent sous la forme échangée (Cu^+/Cu^{2+}) et non sous la forme d'oxyde de cuivre, comme initialement souhaité. Toutefois, la présence d'une phase CuO n'a pas pu être clairement mise en évidence par ces analyses.

4.2.3.3 Caractérisation de l'acidité du catalyseur (IR)

Le traitement rédox ayant pour but de modifier la nature du cuivre, l'acidité du catalyseur est également modifiée. En effet, les analyses précédentes ont mis en évidence une diminution de la teneur en cuivre en position d'échange, principal acide de Lewis du catalyseur. Nous avons donc également caractérisé l'acidité du catalyseur par IR.

Les spectres IR à haute longueur d'onde du washcoat frais et après traitement rédox sont présentés sur la Figure 75. Dans la région des groupements hydroxyles (3800-3550 cm^{-1}), on observe une baisse d'intensité des signaux correspondant aux sites acides de Brönsted (3610 cm^{-1}), ainsi que l'apparition d'un signal à 3663 cm^{-1} correspondant aux groupements OH sur les EFAL [34-35].

[p] Estimation de la baisse de concentration en cuivre en position d'échange à partir des observations faites en IR sur échantillon après traitement rédox (baisse d'intensité des principaux signaux en adsorption de CO et NO, spécifiques au Cu^+ et Cu^{2+} respectivement) et de la répartition de 30/70 % mol de Cu^+/Cu^{2+} estimée en TPR-H_2 pour le catalyseur frais (§ 3.1.4), échantillon de référence pour les analyses spectroscopiques.

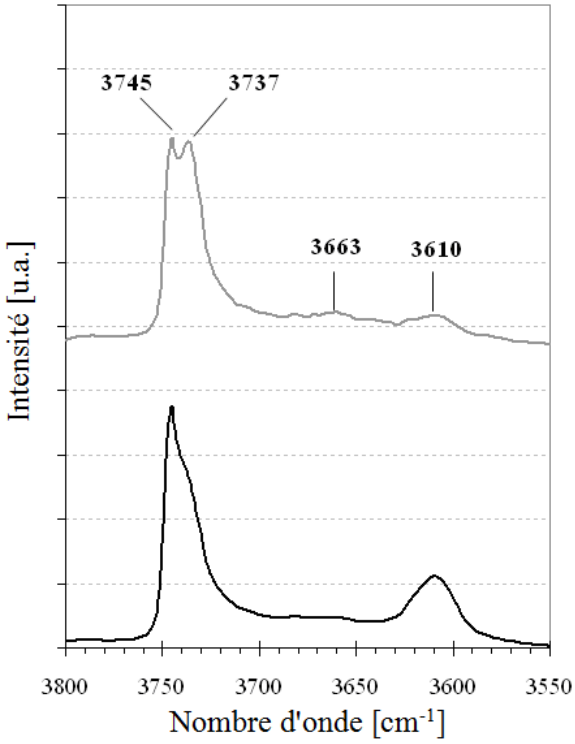


Figure 75 : Spectre IR dans la région des hydroxyles (3800-3550 cm^{-1}) du washcoat du catalyseur frais (━) et après traitement rédox (━).

L'évolution de l'acidité de Brönsted et de Lewis après traitement rédox a été étudiée par adsorption de pyridine.

Sur la Figure 76 sont reportés les spectres IR dans la région 1650-1350 cm^{-1} après désorption de pyridine à différentes températures. Le signal à 1450 cm^{-1} correspondant aux sites acides de Lewis (cuivre en position d'échange) est d'une intensité proche après traitement rédox par rapport au catalyseur à l'état frais, malgré une baisse de la concentration en cuivre en position d'échange observée précédemment. Cependant, cette analyse n'est pas suffisamment fiable pour mettre en évidence l'impact du traitement sur l'évolution du nombre de sites acides, notamment d'un point de vue accessibilité des sites par rapport à la molécule sonde utilisée en IR. L'impact sur l'acidité sera davantage mise en évidence par les analyses de TPD-NH_3 (§ 4.2.4.1).

En revanche, l'absence de signal à 1544 cm^{-1} indique qu'il n'y a pas de pyridine adsorbée sur les sites acides de Brönsted dans la gamme de température testée (150-450°C). Il semble donc y avoir déshydroxylation partielle de la zéolithe au cours du traitement rédox, ce qui est en accord avec les résultats de spectroscopie IR présentés sur la Figure 75.

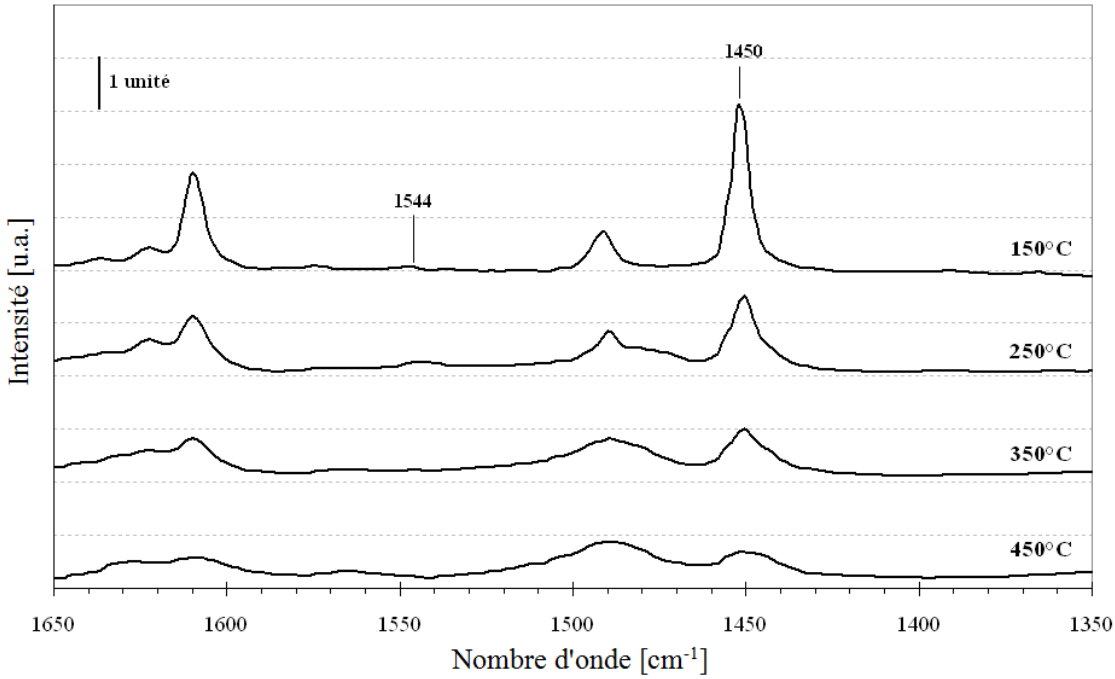


Figure 76 : Spectre IR dans la région 1650-1350 cm^{-1} du washcoat après traitement rédox en fonction de la température de désorption de pyridine.

4.2.3.4 Conclusion

Les analyses matériaux du catalyseur ayant subi le traitement rédox ont été réalisées sur le washcoat seul après une série d'essais au BGS.

Le traitement, ainsi que les essais BGS associés, ne semblent pas avoir entraîné de modification de la structure de la zéolithe, malgré la présence de traces d'EFAL, ni de bouchage des pores.

En revanche, l'analyse du cuivre a montré qu'il y a eu une diminution d'un tiers de la teneur cuivre en position d'échange, mais également réductible. Cependant, celui-ci semble présent, majoritairement, sous sa forme échangée, et non d'oxyde. De fines particules de CuO peuvent être présentes mais ceci n'a pas pu être clairement mis en évidence.

La zéolithe a également subi une déshydroxylation partielle, d'où une diminution importante du nombre de sites acides de Brönsted disponibles. Aucune modification n'est observée pour l'acidité de Lewis par les analyses spectroscopiques.

Ces résultats montrent que, soit le traitement rédox n'a pas été total, soit il y a eu retro-échange de CuO avec la zéolithe après traitement.

La première supposition est peu probable puisque la TPR-H_2 réalisée sur le catalyseur frais, et dans des conditions moins sévères, indique que le cuivre est totalement réduit à 550°C, ce qui est confirmé par les changements de couleur du monolithe observés pendant les étapes de réduction et d'oxydation du monolithe de catalyseur.

La seconde supposition est envisageable puisqu'une méthode d'obtention de zéolithe échangée au cuivre à partir de CuO est connue dans la littérature [36-37].

4.2.4 Impact du traitement rédox sur l'activité du catalyseur

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus au BGS pour la caractérisation catalytique du monolithe ayant subi le traitement rédox. L'impact de ce traitement a été étudié pour le stockage des réactifs (NH_3 et NO_X) ainsi que la réactivité et la sélectivité du catalyseur en oxydation de NH_3 et en conditions de SCR. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour le catalyseur frais en se basant sur les données de caractérisation décrites précédemment.

4.2.4.1 Adsorption de NH_3

Les premiers essais qui ont été réalisés sont des essais d'adsorption-désorption de NH_3 à différentes températures, dans le but d'évaluer l'impact du traitement sur l'adsorption de NH_3, et notamment sur l'acidité du catalyseur.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 77, on observe une baisse de la capacité de stockage en ammoniac à 150°C après traitement rédox. Ceci est dû à une diminution du nombre de sites acides disponibles après traitement : baisse de concentration en cuivre en position d'échange et déshydroxylation de la zéolithe.

En effet, le profil de thermo-désorption de NH_3 de la Figure 77 indique une diminution de la concentration en NH_3 sur l'ensemble de la gamme de température de désorption. La capacité de stockage en NH_3 est d'environ 660 $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$, soit une diminution de près de 16% de la capacité initiale de stockage.

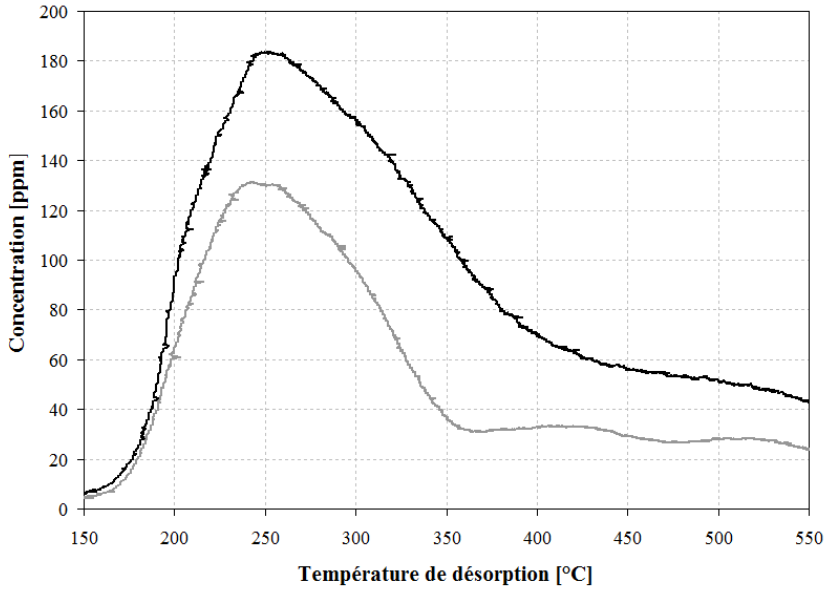


Figure 77 : Thermo-désorption de NH_3 après adsorption à 150°C sur catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—). Conditions d'adsorption : NH_3 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

Tout comme pour le catalyseur frais, la présence de 10% d'eau dans le mélange de gaz entraîne une diminution de la capacité d'adsorption en NH_3 à 150°C de près de 30%. Ceci est également dû à un blocage des sites acides forts, attribués au cuivre en position d'échange.

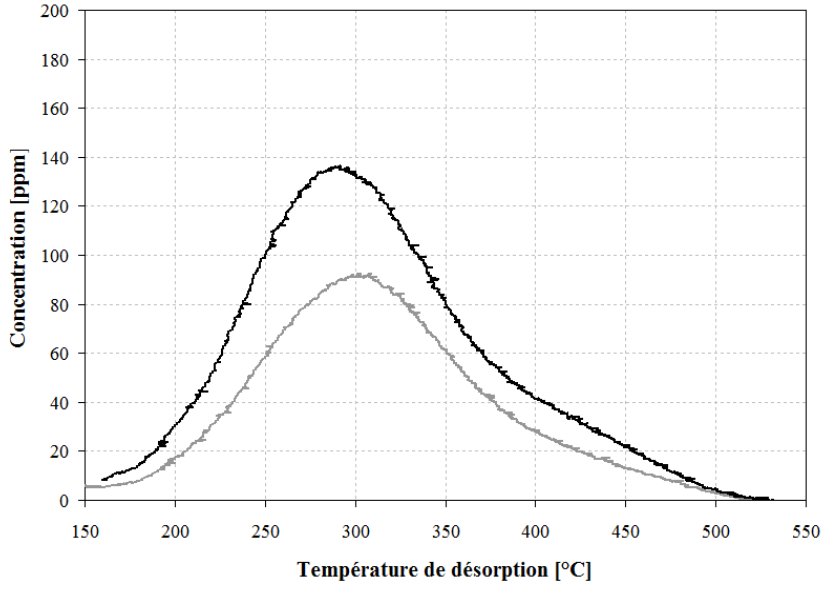


Figure 78 : Influence de l'eau sur la thermo-désorption de NH_3 après adsorption à 150°C sur catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—). Conditions d'adsorption : NH_3 = 440 ppm, H_2O = 10%, CO_2 = 9%, N_2.

Le profil de thermo-désorption de NH_3 en présence d'eau après traitement présenté sur la Figure 78 est également cohérent avec la baisse de concentration de cuivre en position d'échange, où on observe un profil proche du catalyseur frais mais de plus faible intensité.

4.2.4.2 Adsorption des NO_X

Tableau 13 : Capacité d'adsorption en NO_X à 150°C en fonction du traitement. Conditions adsorption : NO_2 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

Prétraitement	NO_X ads. [µmol/g $_{phase\ active}$]
Activation	191
Traitement rédox	148

L'impact du traitement rédox sur l'adsorption de NO_2 a également été étudié. Le Tableau 13 montre une baisse de 25% de la capacité d'adsorption en NO_X à 150°C qui est attribué à la diminution de la teneur en cuivre en position d'échange. Ceci équivaut à environ 0,5 mole de NO_2 adsorbée par mole de cuivre, ce qui est assez proche de ce qui a pu être observé pour le catalyseur frais.

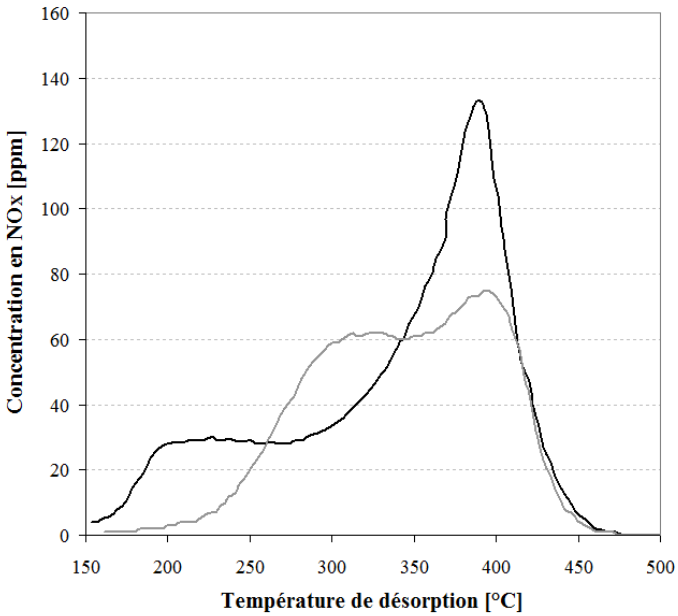


Figure 79 : Thermo-désorption de NO_X après adsorption de NO_2 à 150°C sur le catalyseur frais (▬) et après traitement rédox (▬). Conditions adsorption : NO_2 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

Le profil de thermo-désorption de NO_X après adsorption de NO_2 à 150°C, reportée sur la Figure 79, présente deux maxima centrés à 300 et 400°C, similaires à ceux du catalyseur à l'état frais. Il ne semble donc pas y avoir de modification au niveau des sites d'adsorption des NO_X (ou encore de leur mode d'adsorption), sinon de leur nombre.

4.2.4.3 Oxydation de NH_3

La présence d'agrégats de particules d'oxyde de cuivre dans le catalyseur peut favoriser la réaction d'oxydation de NH_3, notamment en N_2O, d'où une baisse d'efficacité plus importante en conditions de NH_3-SCR [38].

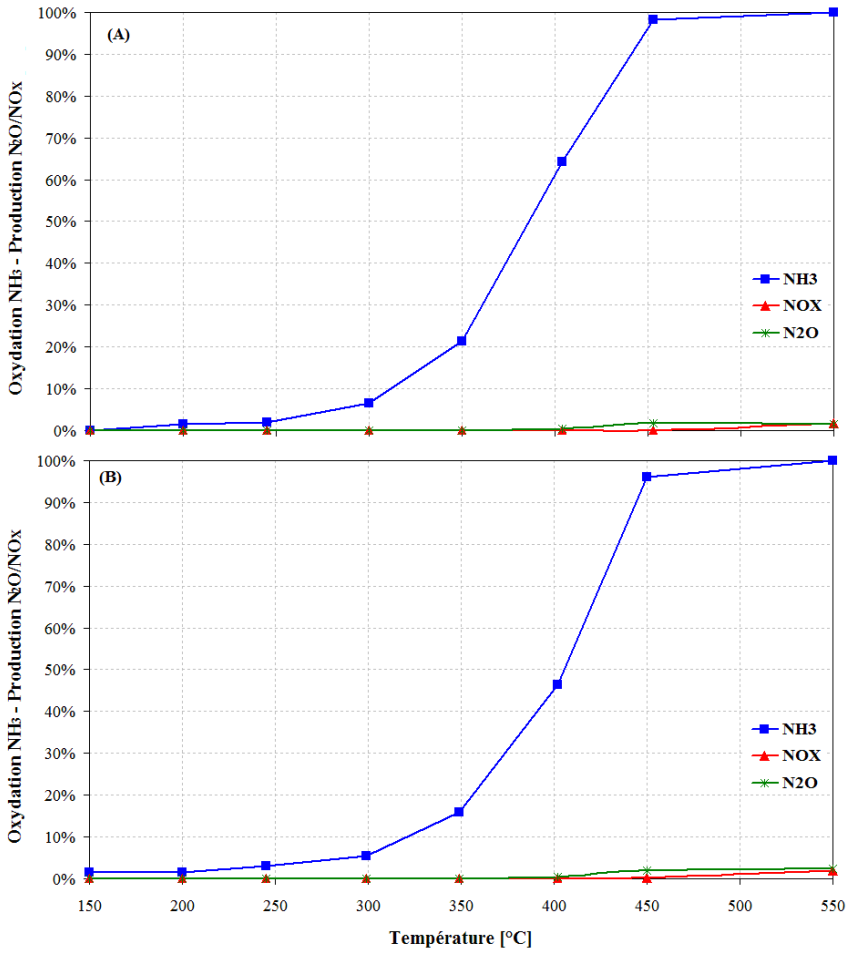


Figure 80 : Oxydation de NH_3 et production de NO_X et N_2O en points stabilisés en fonction de la température pour le catalyseur frais (A) et après traitement rédox (B). Conditions : NH_3 = 440 ppm, O_2 = 8,5%, H_2O = 10%, CO_2 = 9% N_2.

Les résultats de réactivité et de sélectivité pour l'oxydation de NH_3 du catalyseur ayant subi le traitement rédox sont reportés sur la Figure 80. Dans les conditions identiques au catalyseur à l'état frais (§ 3.2.2), on observe des résultats similaires en terme de sélectivité envers NO_X et N_2O. En effet, une forte oxydation de NH_3 à partir de 350°C est observée, avec toutefois une faible formation de N_2O à haute température (moins de 2%).

Ces résultats sont en accord avec ceux de caractérisations physico-chimiques (adsorption de NO suivie par IR) et excluent la présence d'agrégats de CuO. En revanche, de fines particules de CuO peuvent être présentes. La baisse de concentration en cuivre, notamment en position d'échange, ne semble pas avoir d'impact sur cette réaction.

4.2.4.4 Conversion des NO_X

L'impact du traitement rédox sur la réactivité et la sélectivité du catalyseur a été étudié en conditions Standard-SCR (rapport NO_2/NO_X = 0), Fast-SCR (rapport NO_2/NO_X = 0,5) et NO_2-SCR (rapport NO_2/NO_X = 1). Les résultats de conversion des NO_X et de NH_3 et la sélectivité en N_2O après traitement rédox sont comparés à ceux du catalyseur frais (voir Figure 81).

Le traitement rédox ne semble pas avoir d'effet sur l'efficacité du catalyseur. En effet, quelles que soient les conditions opératoires testées, on obtient des résultats similaires à ceux de l'échantillon frais.

Une éventuelle perte d'efficacité du catalyseur, due à une baisse de concentration de cuivre en position d'échange, peut être compensée par la présence de fines particules de CuO, actives en NH_3-SCR [48]. En revanche, la présence d'agrégats de CuO entraînerait une baisse plus importante de l'efficacité du catalyseur à haute température due à l'oxydation de NH_3 sur ce type de phase, ainsi qu'une sélectivité accrue en N_2O [38].

Ces résultats suggèrent donc que le cuivre, dans le catalyseur rédox, est bien dispersé et que l'activité deNO_X résultante est proche du catalyseur à l'état frais.

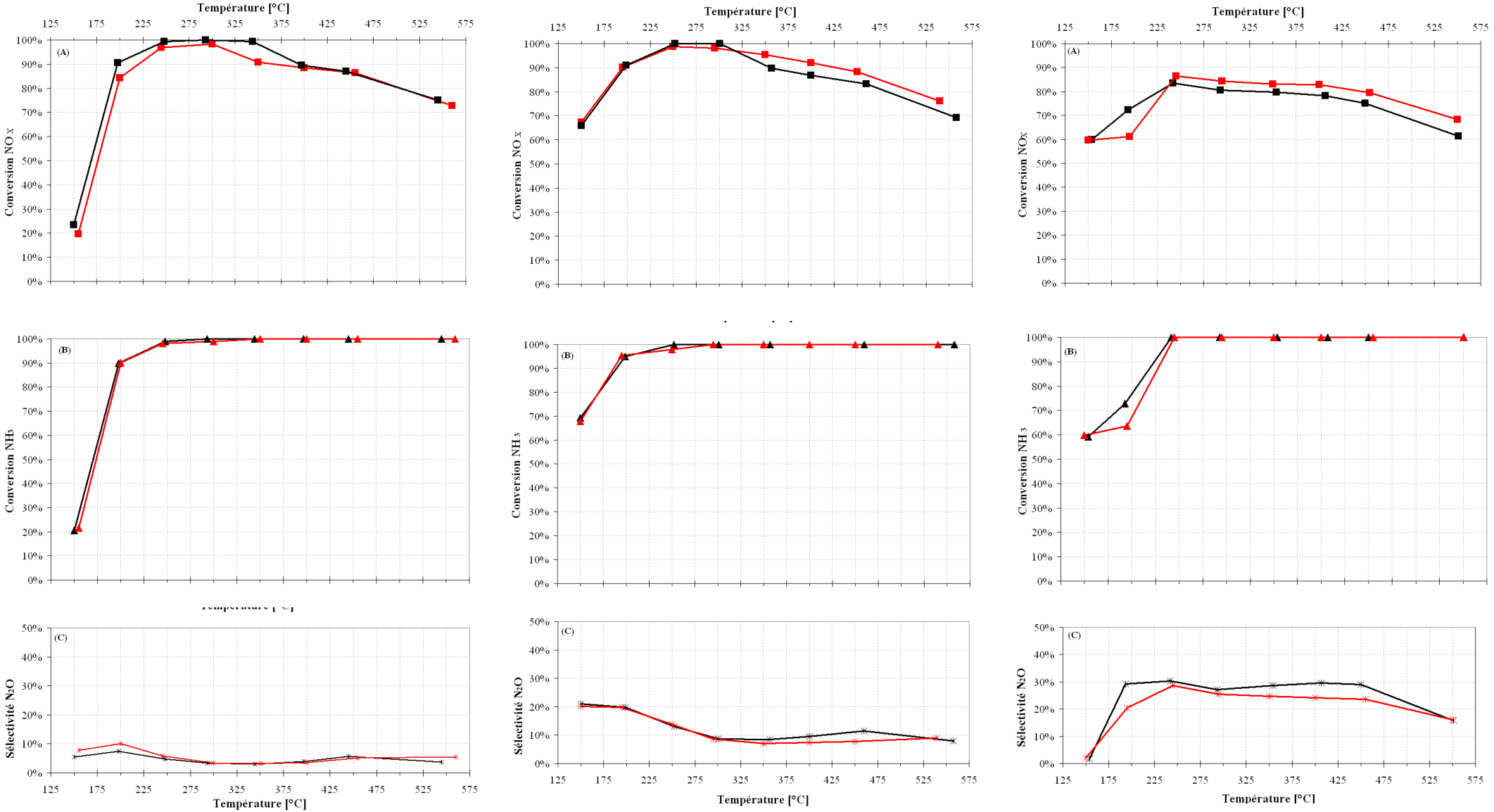


Figure 81 : Conversion des NO_X (A), de NH_3 (B), et sélectivité envers N_2O (C) pour le catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—) dans les conditions Standard-SCR, Fast-SCR et NO_2-SCR respectivement. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO_X = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

4.2.5 Conclusion

Les caractérisations physico-chimiques du catalyseur ayant subi le traitement rédox ont été réalisées après une série d'essais au BGS.

Le traitement ne semble pas avoir eu d'impact sur la structure de la zéolithe. Cependant, les analyses montrent que le cuivre est principalement sous sa forme échangée, et non oxyde CuO. Elles ont également mis en évidence une baisse de la concentration du cuivre en position d'échange, estimée à environ un tiers, par rapport au catalyseur frais, d'où la baisse de la capacité de stockage en NH_3 et NO_X observée lors des essais BGS. En revanche, cette baisse de concentration ne semble pas être suffisante pour entraîner une modification de l'activité du catalyseur ou de sa sélectivité en conditions de NH_3-SCR.

Si le traitement rédox a été total, ce qui est suggéré par les observations faites lors des phases d'oxydation et de réduction, il y a pu avoir retro-échange du CuO, grâce au maintien de la structure de la zéolithe.

4.3 Vieillissement hydrothermal

Cette partie est consacrée à l'étude de l'impact du vieillissement hydrothermal sur le catalyseur commercial, grâce aux caractérisations physico-chimiques et aux essais BGS.

Pour se rapprocher des conditions d'un vieillissement véhicule, le catalyseur a été vieilli dans des conditions hydrothermales sur une large gamme de températures et de durées de vieillissement.

4.3.1 Protocole de vieillissement

Tableau 14 : Températures et durées de vieillissement.

Température [°C]	Durée de vieillissement [h]			
	1	4	16	64
750°C			X	X
850°C		X	X	X
950°C	X	X		

Les échantillons de monolithe sont vieillis hydrothermalement à 750, 850 et 950°C dans les conditions identiques à l'activation : 10%O_2 + 10%H_2O + N_2. La durée de vieillissement varie de 1 à 64 heures (Tableau 14).

Les vieillissements sont réalisés au four selon le protocole suivant :

- montée en température à environ 33°C.min^{-1} sous 10%O_2 + 10%H_2O + N_2 jusqu'à la température de vieillissement désirée;
- palier de température sous mélange hydrothermal pendant 1, 4, 16 ou 64 heures;
- descente en température sous N_2 + O_2.

Les caractérisations physico-chimiques permettent d'évaluer l'impact du vieillissement hydrothermal sur la structure et la texture du catalyseur (isotherme d'adsorption-désorption de N_2, RMN ^{27}Al, DRX), l'acidité du catalyseur (adsorption de pyridine suivie par IR) et sur la nature des espèces cuivre présentes (UV-visible, adsorption de CO/NO suivie par IR, TPR-H_2). Ces analyses ont été réalisées sur le washcoat décollé par choc thermique et comparées aux résultats du catalyseur frais ou activé, échantillons de référence.

Les échantillons de monolithe ont été testés au BGS afin d'évaluer les effets du vieillissement sur le stockage de NH_3 et des NO_X, sur sa réactivité et sa sélectivité en conditions de NH_3-SCR.

Les échantillons vieillis sont dénommés Cu-BEA-température-durée dans la suite du document.

4.3.2 Impact du vieillissement sur la phase active

4.3.2.1 Évolution texturale et structurale de la zéolithe

4.3.2.1.1 Isotherme d'adsorption-désorption de N_2

La Figure 82 présente la surface microporeuse relative calculée à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 en fonction de la température et de la durée de vieillissement. Ces résultats sont également corrélés avec l'évolution des données de surface et de volume microporeux des échantillons vieillis.

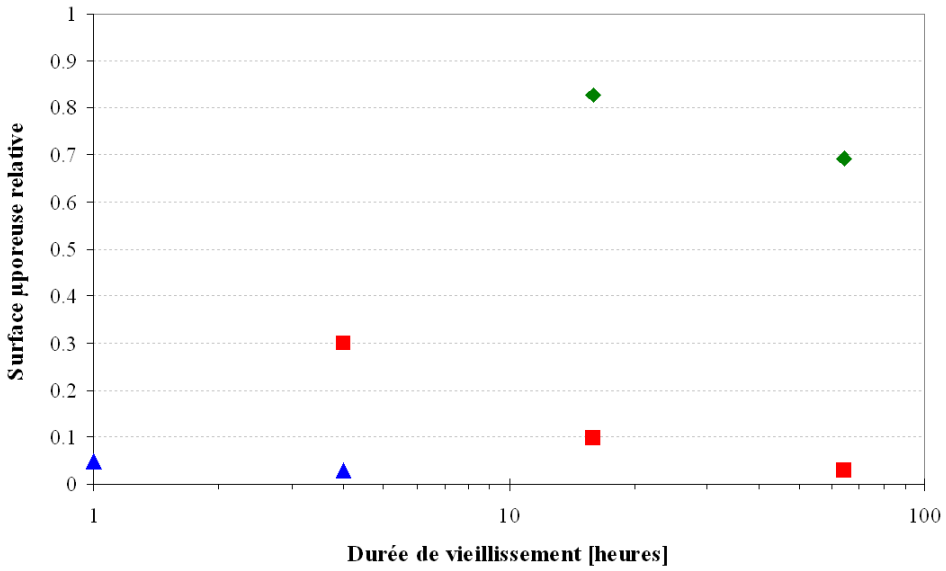


Figure 82 : Surface microporeuse relative du washcoat seul pour différentes températures de vieillissement (♦ 750°C; ■ 850°C; ▲ 950°C) en fonction de la durée de vieillissement. La référence correspond aux données du washcoat seul (S_μ = 383 m²/g).

Après un vieillissement à 750°C, on observe une faible diminution de la surface microporeuse du washcoat (20% pour 16h de vieillissement) ce qui peut correspondre à un effondrement partiel de la zéolithe, mais également à un bouchage des pores de la zéolithe. Pour les vieillissements plus importants, la baisse de la surface microporeuse est plus importante, avec une perte de 70% après 4h de vieillissement à 850°C, et la perte de surface devient totale pour des vieillissements plus sévères, conséquence de l'effondrement de la structure de la zéolithe.

4.3.2.1.2 DRX

L'analyse de l'impact du vieillissement hydrothermal sur la structure de la zéolithe peut également être faite par DRX. En effet, à partir de la perte d'intensité des raies du diffractogramme de la zéolithe BEA, on peut évaluer la perte de cristallinité (ou amorphisation)

Les diffractogrammes des échantillons frais et vieillis sont reportés sur la Figure 83.

Après vieillissement hydrothermal à 750°C, on observe une faible diminution de l'intensité du signal correspondant à la zéolithe BEA. Elle devient importante pour 4 heures de vieillissement à 850°C. Pour les plus hauts vieillissements, l'intensité des principales raies du diffractogramme de la zéolithe BEA est très faible, voire nulle. On observe alors principalement les raies de la cordiérite, résidus du procédé de décollement de washcoat, et le TiO_2 anatase.

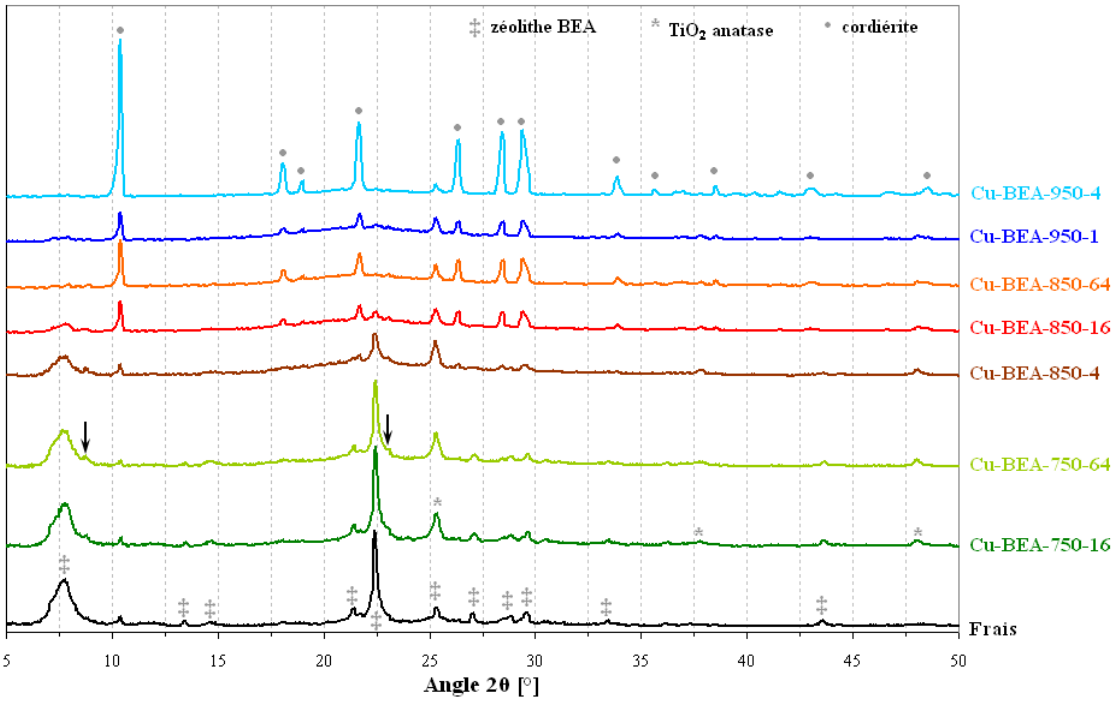


Figure 83 : Diffractogrammes des échantillons à l'état frais et après vieillissement hydrothermal.

Deux raies situées à 2θ = 8,8 et 23° n'ont pas été identifiées et pourraient correspondre à une phase oxyde formée pendant le vieillissement (CuO, $CuAl_2O_4$, autre phase de type Cu-Al, ...).

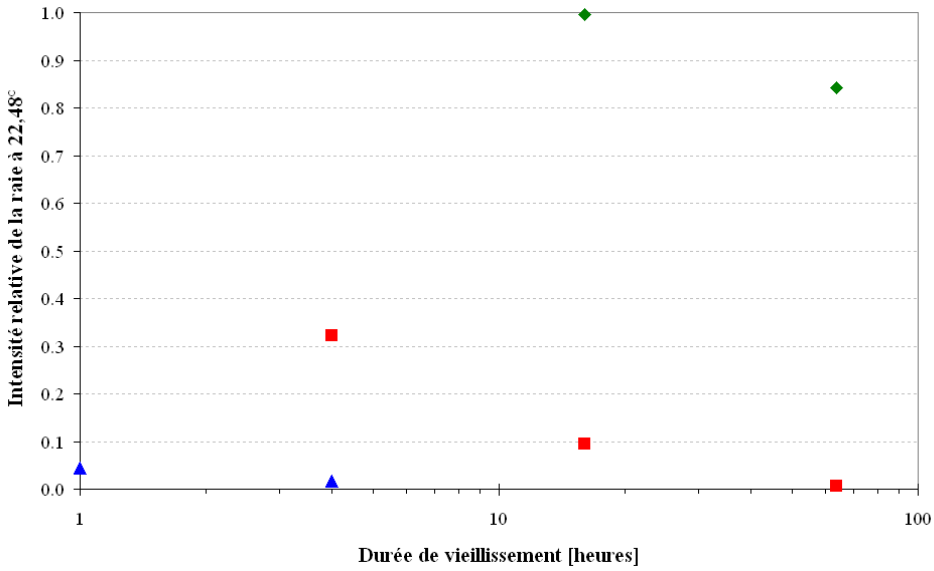


Figure 84 : Intensité relative de la bande à 2θ = 22,48° en fonction de la température (♦ 750°C; ■ 850°C; ▲ 950°C) et de la durée de vieillissement. La référence correspond aux données du catalyseur frais.

L'effondrement de la zéolithe en fonction de la température et de la durée du vieillissement peut être mis en évidence en mesurant l'intensité relative de la raie la plus intense de la zéolithe située à 2θ = 22,48°. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 84, l'évolution de la perte d'intensité de cette raie en fonction de la température et de la durée de vieillissement est très proche de ce qui a été observé précédemment. Les mêmes conclusions peuvent être données, à savoir peu d'effet sur la zéolithe pour un vieillissement à 750°C, une partie seulement de la structure de la zéolithe est maintenue après quelques heures à 850°C, mais effondrement total dans des conditions plus sévères.

4.3.2.1.3 RMN ^{27}Al

L'analyse par RMN de ^{27}Al permet de mettre en évidence des modifications au niveau de la structure de la zéolithe avec la formation d'atomes d'aluminium octaédrique par coupure des liaisons Si-O-Al (EFAL) qui va conduire à l'effondrement de la zéolithe.

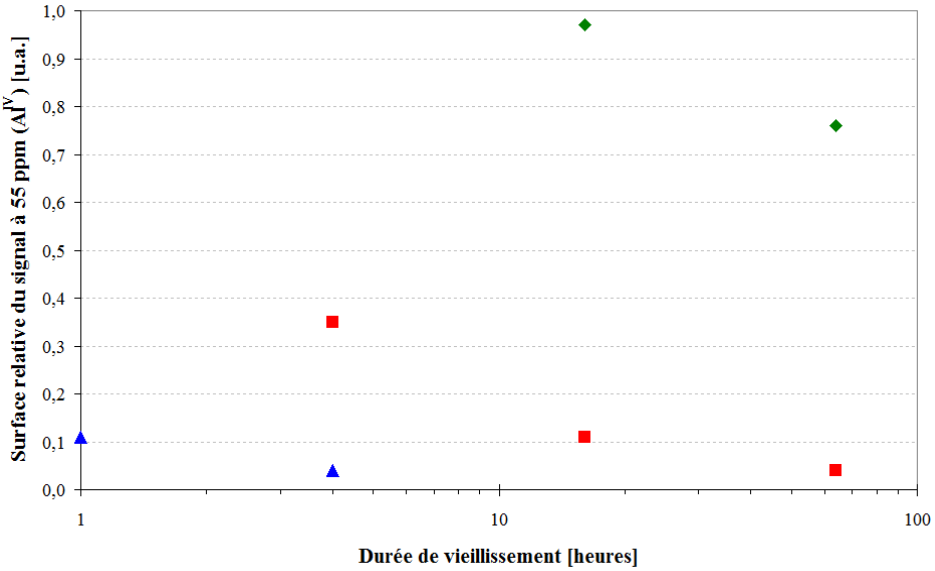


Figure 85 : Surface relative du signal à 55 ppm, correspondant à Al^{IV}, en fonction de la température (♦ 750°C; ■ 850°C; ▲ 950°C) et de la durée de vieillissement.

Sur la Figure 85 est présentée la diminution relative du signal situé à 55 ppm et correspondant aux atomes d'aluminium de charpente de la zéolithe (Al^{IV}) pour les échantillons de washcoat vieillis en fonction de la température et de la durée de vieillissement. Elle est accompagnée de la formation d'un signal à 0 ppm correspondant à l'aluminium extra-réseau (spectres RMN des échantillons de washcoat vieillis non présentés).

Ces résultats sont en corrélation avec ceux de DRX et d'isotherme d'adsorption de N_2 où les mêmes tendances sont observées (Figure 82 et Figure 84). Les vieillissements à 750°C conduisent à une faible désalumination de la zéolithe (jusqu'à 25% pour 64 heures de vieillissement). Ce n'est que pour des vieillissements plus sévères qu'on observe une désalumination importante du catalyseur.

4.3.2.1.4 Synthèse

Les résultats des analyses de RMN, DRX et isotherme d'adsorption de N_2 corrèlent et mettent en évidence un effondrement partiel de la zéolithe pour des vieillissements de plus de 750°C (mis en évidence en particulier pour l'analyse par isotherme d'adsorption de N_2) et qui semble total pour des vieillissements de plus 16 heures à 850°C.

4.3.2.2 Caractérisation du cuivre

Plusieurs analyses ont été réalisées sur le washcoat afin d'étudier l'impact du vieillissement hydrothermal sur la nature des espèces cuivre. Les analyses par UV-visible et par adsorption de CO/NO suivie par IR ont été réalisées sur l'échantillon Cu-BEA-750-16 uniquement. Les analyses par TPR-H_2 ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons vieillis.

4.3.2.2.1 UV-visible

Le spectre UV-visible de Cu-BEA-750-16 est reporté sur la Figure 86. Après vieillissement hydrothermal, deux bandes permettent de détecter la présence d'ions Cu^{2+} en position d'échange : large bande centrée à 800 nm, et l'épaulement à 300 nm [39-42].

L'épaulement présent à 250 nm, attribué au Cu^{+} [42], sur le catalyseur frais n'est plus visible sur ce spectre.

Cependant, aucune comparaison avec le catalyseur à l'état ne peut être faite à partir des données UV-visible. Les analyses par adsorption de CO et NO suivie par IR vont nous permettre de caractériser plus précisément le cuivre et de comparer ces données à l'échantillon frais.

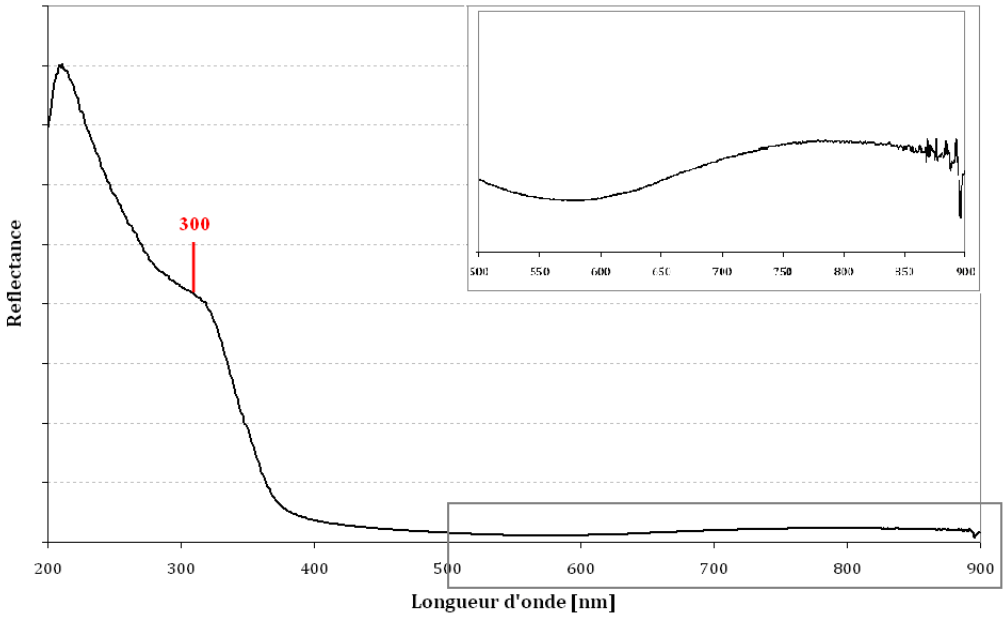


Figure 86 : Spectre UV-visible sur Cu-BEA-750-16 et zoom à haute longueur d'onde (encart).

4.3.2.2.2 Adsorption de CO suivie par IR

La comparaison des spectres obtenus après adsorption de CO à température ambiante pour le catalyseur frais et après vieillissement hydrothermal à 750°C pendant 16h est reportée sur la Figure 87.

Après 30 minutes d'adsorption du mélange CO/air (a), on observe une baisse d'intensité de près de 90% de l'ensemble des bandes situées à 2195, 2179, 2152 et 2130 cm^{-1}. Elles ont été attribuées respectivement au complexe tri-carbonyle Cu^{+}-$(CO)_3$ formé sur les ions Cu^{+} isolés [17-18], aux vibrations symétrique et asymétrique du complexe di-carbonyle formé sur ces mêmes ions [17-21], et au CO adsorbé sur des ions Cu^{+} associés [22-24].

Les mêmes observations ont pu être faites sur le spectre IR, reporté sur la Figure 87 (b), après 30 minutes de balayage sous air, avec une diminution d'intensité équivalente pour la bande principale située à 2160 cm^{-1}, attribuée au complexe mono-carbonyle formé sur les ions Cu^{+} isolés [17-21].

Le vieillissement hydrothermal a donc entraîné une diminution importante de la concentration en ions Cu^{+} en position d'échange, estimée à 90%, ce qui est cohérent avec les résultats d'UV-visible.

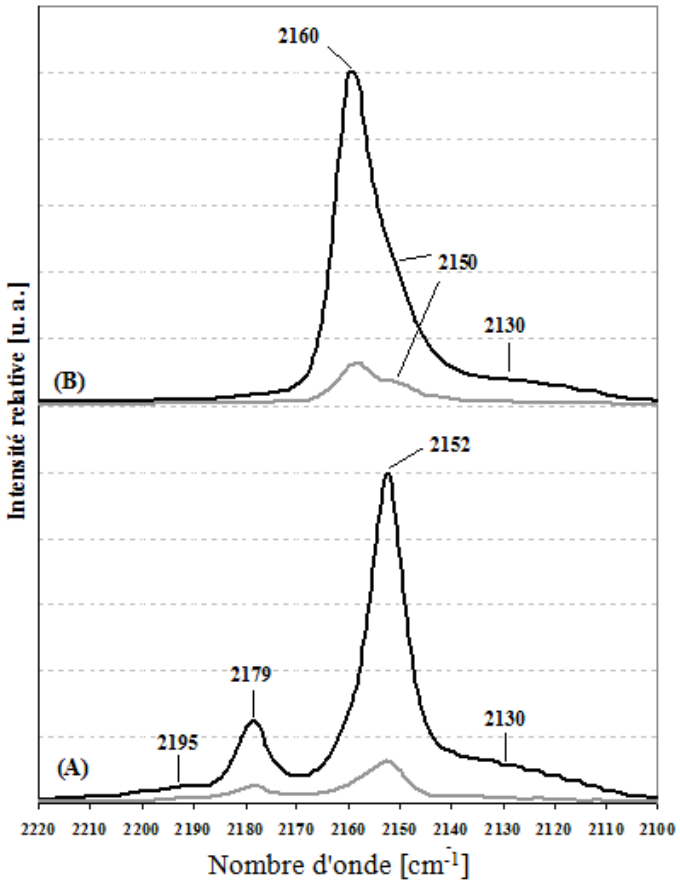


Figure 87 : Spectre IR du washcoat seul frais (—) et de Cu-BEA-750-16 (—), après 30 minutes de contact avec un mélange 10% CO/air à température ambiante (A), puis après 30 minutes de balayage sous air (B).

4.3.2.2.3 Adsorption de NO suivie par IR

Sur la Figure 88 sont reportés les spectres IR dans la région 2300-1400 cm^{-1} après adsorption à température ambiante de doses croissantes de NO pur sur Cu-BEA-750-16. Les signaux obtenus sont similaires à ceux obtenus dans le cas du catalyseur à l'état frais (§ 3.1.4), mais de plus faible intensité. En effet, les signaux situés notamment dans la région 1830-1730 cm^{-1}, zone d'interaction de NO avec Cu^{+} [19, 25-29], et dans la région 2010-1850 cm^{-1}, zone d'interaction de NO avec Cu^{2+} [18-19, 25-28, 30], sont moins intenses.

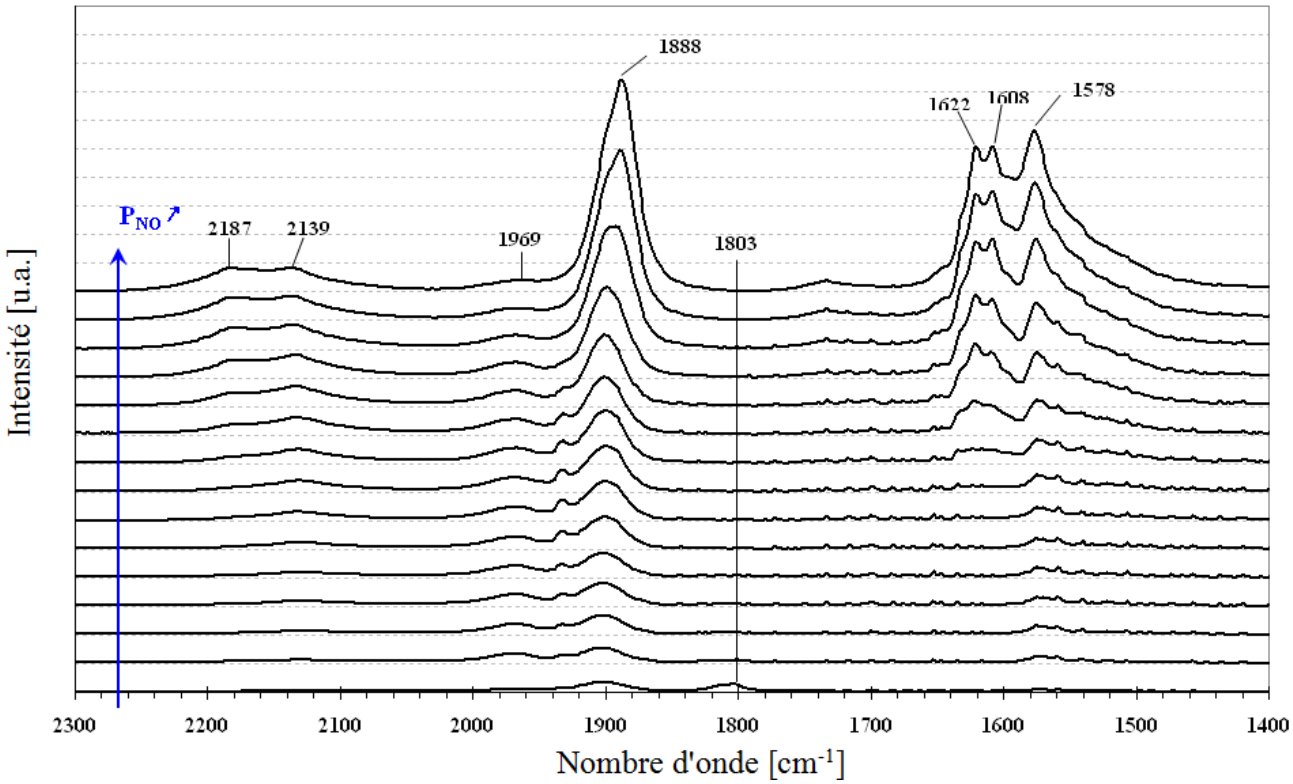


Figure 88 : Spectre IR dans la région 2300-1400 cm^{-1} de Cu-BEA-750-16 à dose croissante de NO pur à température ambiante.

La comparaison des spectres IR à forte dose de NO dans la zone d'interaction de NO avec Cu^{2+}, sur le catalyseur frais et sur Cu-BEA-750-16, est visible sur la Figure 89. Après vieillissement hydrothermal, une bande de faible intensité située à 1967 cm^{-1} est présente, précédemment attribuée au NO adsorbé sur les ions Cu^{2+} associés. Une bande plus intense centrée à 1888 cm^{-1} est également présente. Cette dernière correspond au NO adsorbé sur les ions Cu^{2+} isolés. La déconvolution de cette dernière indique la présence de deux composantes (non présentée). La première située à 1902 cm^{-1} correspond au NO adsorbé sur les ions Cu^{2+} isolés, dont la diminution d'intensité est d'environ 50%. La seconde composante est située à 1876 cm^{-1} et correspond au complexe NO-Cu^{2+} formé sur les ions Cu^{2+} présent sur une phase aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$ [43-44].

La baisse de concentration en cuivre en position d'échange observée en adsorption de CO suivie par IR est confirmée par cette analyse, et estimée à près de 50%. Celle-ci a également permis de mettre en évidence la présence d'aluminate de cuivre suite au vieillissement hydrothermal.

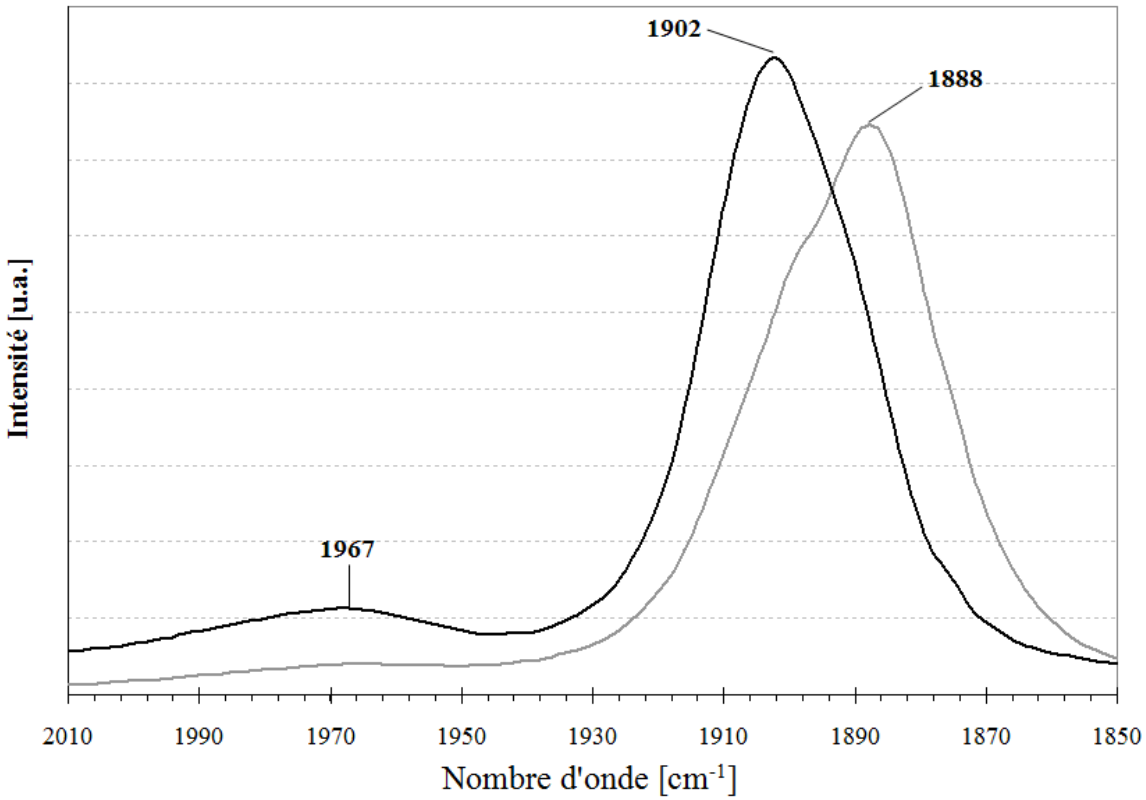


Figure 89 : Spectre IR du catalyseur à l'état frais (▬) et sur Cu-BEA-750-16 (▬) à forte dose de NO pur à température ambiante dans la zone d'interaction avec Cu^{2+}-NO (2010-1850 cm^{-1}).

4.3.2.2.4 TPR-H_2

Les analyses par adsorption de CO/NO suivie par IR sur Cu-BEA-750-16 ont mis en évidence une diminution de la teneur en cuivre en positon d'échange ainsi que la formation d'aluminate de cuivre.

Une analyse par TPR-H_2 a été réalisée sur l'ensemble des échantillons vieillis. Elle permet de quantifier la part de cuivre réductible présent dans les échantillons vieillis, ainsi que leur réductibilité qui est dépendante de sa nature (ions Cu^{+}/Cu^{2+} oxydes, ...) et de son positionnement dans la zéolithe ou de sa taille dans le cas de particules (plus celles-ci sont fines, plus la température de réduction est faible).

Les profils de TPR du washcoat vieillis sont comparés à celui de l'échantillon activé et sont reportés sur la Figure 90.

Après vieillissement hydrothermal, on observe un décalage des pics vers les plus hautes températures. Ceci peut être dû à une modification des espèces présentes, de leur teneur, ou de leur positionnement dans la zéolithe. À noter également qu'un effondrement important de la zéolithe peut conduire à des problèmes de diffusion de H_2 au sein du washcoat, d'où un décalage aux plus hautes températures.

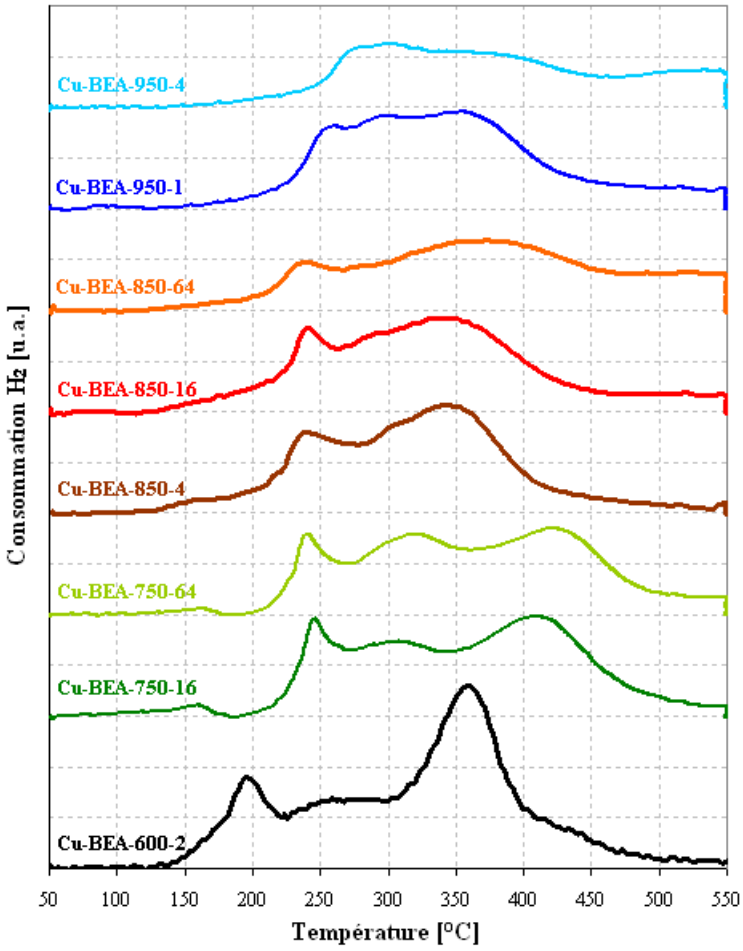


Figure 90 : TPR-H_2 du washcoat activé et après vieillissement hydrothermal.

Le pic centré à 540°C, attribué à la réduction de l'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$ pour l'échantillon activé [45-46], est également présent après vieillissement. Présent sous forme de traces après activation, sa formation est plus importante avec l'augmentation de la température et la durée de vieillissement, comme nous pouvons le voir sur la Figure 90 avec l'augmentation de l'intensité du signal à haute 540°C.

On observe également une diminution de la consommation d'hydrogène après vieillissement hydrothermal. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 15, la consommation totale d'hydrogène après vieillissement varie de 343 à 285 $\mu mol_{H2}/g_{\text{ phase active}}$, soit une consommation de 0,77 à 0,64 mole de H_2 par mole de Cu initialement présent. Ceci indique une baisse de la concentration en cuivre réductible. Une perte en teneur en cuivre a été mise en évidence par FX. En effet, une analyse de composition réalisée sur un des échantillons vieillis (Cu-BEA-850-4) montre une diminution de la teneur en cuivre avec 2,5% massique de Cu contre 2,85% massique pour le washcoat à l'état frais, soit une perte globale de la teneur en cuivre du catalyseur après vieillissement hydrothermal.

Tableau 15 : Analyse des données de TPR-H_2 sur le washcoat après activation et vieillissement hydrothermal.

Traitement hydrothermal	Consommation H_2 ($\mu mol_{H2}/g_{phase\ active}$)	H_2/Cu [q]
Cu-BEA-600-2 [r]	418	0,93
Cu-BEA-750-16	343	0,77
Cu-BEA-750-64	335	0,75
Cu-BEA-850-4	314	0,70
Cu-BEA-850-16	316	0,71
Cu-BEA-850-64	308	0,69
Cu-BEA-950-1	336	0,75
Cu-BEA-950-4	285	0,64

4.3.2.2.5 Synthèse

Les analyses réalisées pour la caractérisation du cuivre sur les échantillons vieillis ont mis en évidence une diminution de la teneur globale en cuivre après vieillissement hydrothermal, dès les plus faibles vieillissements (Cu-BEA-750-16), avec notamment une réduction importante de la quantité de cuivre en position d'échange (estimée à plus de 60% pour le plus faible vieillissement [s]), et du cuivre réductible de façon générale.

Le vieillissement hydrothermal semble entraîner un frittage du cuivre avec la formation d'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$, détecté en adsorption de NO suivie par IR et par TPR-H_2, voire d'autres espèces oxydes de type Cu-Al non identifiées ici.

4.3.2.3 Caractérisation de l'acidité du catalyseur

Nous avons également étudié l'influence du vieillissement hydrothermal sur l'acidité du catalyseur par adsorption de pyridine suivie par IR. Cette analyse a été réalisée sur Cu-BEA-750-16 uniquement.

[q] Concentration en cuivre de 448 $\mu mol/g_{phase\ active}$ (obtenue par FX pour le catalyseur frais).
[r] Échantillon activé.
[s] Estimation de la baisse de concentration en cuivre en position d'échange à partir des observations faites en IR sur Cu-BEA-750-16 (baisse d'intensité des principaux signaux en adsorption de CO et NO, spécifiques au Cu^+ et Cu^{2+} respectivement) et de la répartition de 30/70 % mol de Cu^+/Cu^{2+} estimée en TPR-H_2 pour le catalyseur frais (§ 3.1.4), échantillon de référence pour les analyses spectroscopiques.

Préalablement à l'adsorption de pyridine, le spectre IR à haute longueur d'onde, reporté sur la Figure 91, permet de mettre en évidence les modifications qui ont eu lieu sur les groupements hydroxyles de la zéolithe.

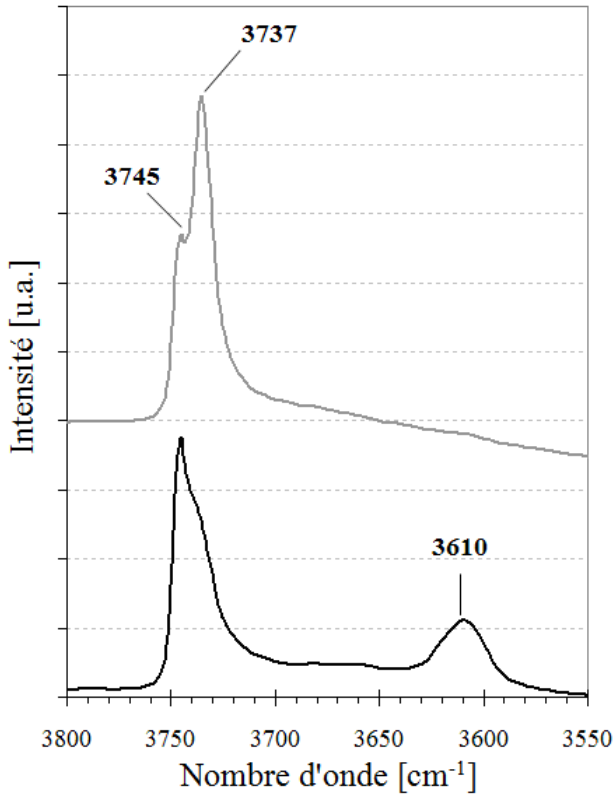


Figure 91 : Spectre IR dans la région des hydroxyles (3800-3550 cm^{-1}) du washcoat seul (▬) et de Cu-BEA-750-16 (▬).

Par rapport au catalyseur frais, on note l'absence de signal situé à 3610 cm^{-1}, caractéristique des sites acides de Brönsted de la zéolithe. Ceci peut être dû à une déshydroxylation de la zéolithe au cours du vieillissement. L'absence de désalumination observée en RMN ^{27}Al est confirmée ici puisque aucun signal correspondant aux groupements OH sur une phase aluminique extra-réseau (proche de 3660 cm^{-1}) n'est observé [34-35].

Sur la Figure 92 sont reportés les spectres IR dans la région 1650-1350 cm^{-1} après adsorption de pyridine, pour différentes températures de désorption.

Par rapport au catalyseur frais, on observe une baisse d'intensité du signal à 1450 cm^{-1} caractéristique de la pyridine coordinée aux sites acides de Lewis de la zéolithe. Celle-ci est confortée par les analyses précédentes qui ont mis en évidence une baisse de la concentration de cuivre en position

d'échange après vieillissement hydrothermal, d'où une baisse de la concentration en sites acides de Lewis.

Comme nous avons pu le voir précédemment, le vieillissement hydrothermal semble entraîner une déshydroxylation de la zéolithe, d'où l'absence de signal à 1544 cm^{-1} correspondant à la pyridine adsorbée sur les sites acides de Brönsted.

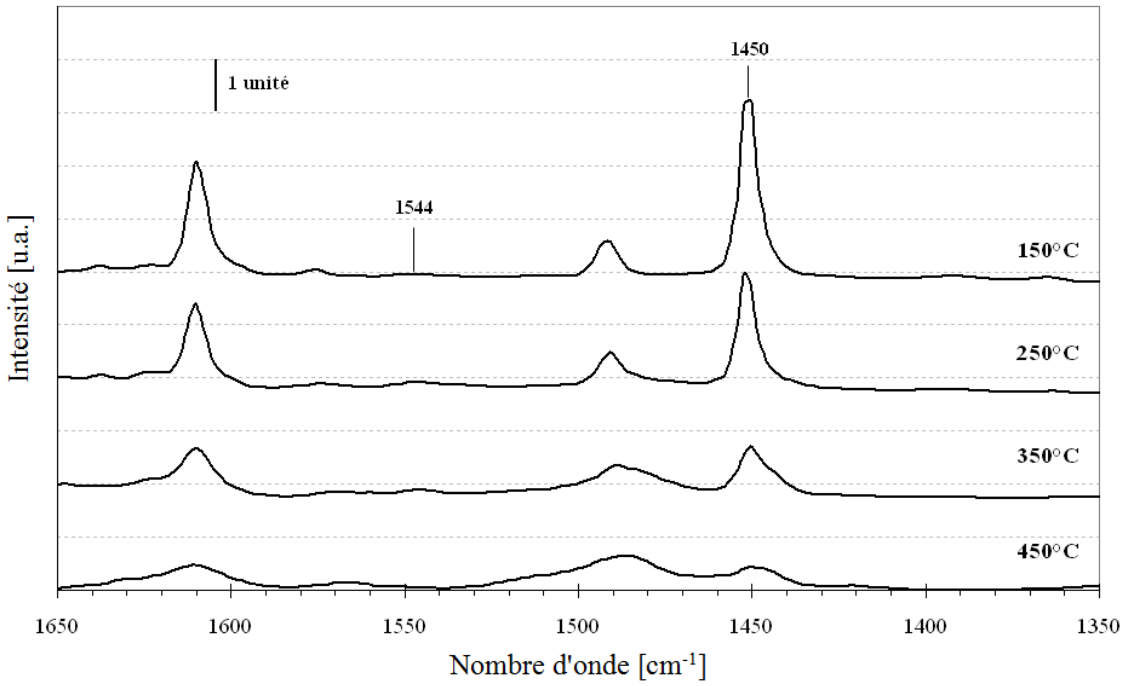


Figure 92 : Spectres IR dans la région 1650-1350 cm^{-1} de Cu-BEA-750-16 en fonction de la température de désorption de pyridine.

4.3.2.4 Conclusion

Les caractérisations physico-chimiques du catalyseur après vieillissement hydrothermal ont mis en évidence un effondrement de la structure de la zéolithe pour des vieillissements de plus de 750°C, et qui devient total pour plus de 4 heures de vieillissement à 850°C.

Les analyses par adsorption de CO/NO suivi par IR sur Cu-BEA-750-16 ont pu mettre en évidence une baisse importante de la concentration de cuivre en position d'échange, ainsi que la formation d'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$. De plus, les analyses par TPR-H_2 ont montré une diminution de la teneur en cuivre réductible pour l'ensemble des échantillons vieillis, ce qui peut être une conséquence des modifications de la structure de la zéolithe, entraînant la formation d'espèces moins accessibles ou moins réductibles (cas de $CuAl_2O_4$, ou d'autres espèces de type Cu-Al).

De même, la caractérisation de l'acidité de cet échantillon montre que le vieillissement hydrothermal a entraîné une déshydroxylation du catalyseur, d'où l'absence d'acidité de Brönsted. La baisse de cuivre en position d'échange entraîne également une diminution de l'acidité de Lewis du catalyseur.

Ces résultats peuvent être extrapolés aux autres échantillons vieillis en supposant que l'augmentation de la température et de la durée de vieillissement accentue la baisse de concentration en Cu^{2+}/Cu^{+}, ainsi que la formation de nouvelles espèces, tel que $CuAl_2O_4$, comme le montrent les analyses par TPR-H_2, ainsi qu'une baisse d'acidité du catalyseur.

4.3.3 Impact du vieillissement hydrothermal sur l'activité du catalyseur

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus au BGS pour la caractérisation catalytique de certains échantillons vieillis. L'impact de la température et de la durée de vieillissement est étudié pour le stockage des réactifs (NH_3 et NO_2) ainsi que la réactivité et la sélectivité du catalyseur en conditions de NH_3-SCR. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour le catalyseur frais en se basant sur les données de caractérisation du matériau après vieillissement.

4.3.3.1 Adsorption de NH_3

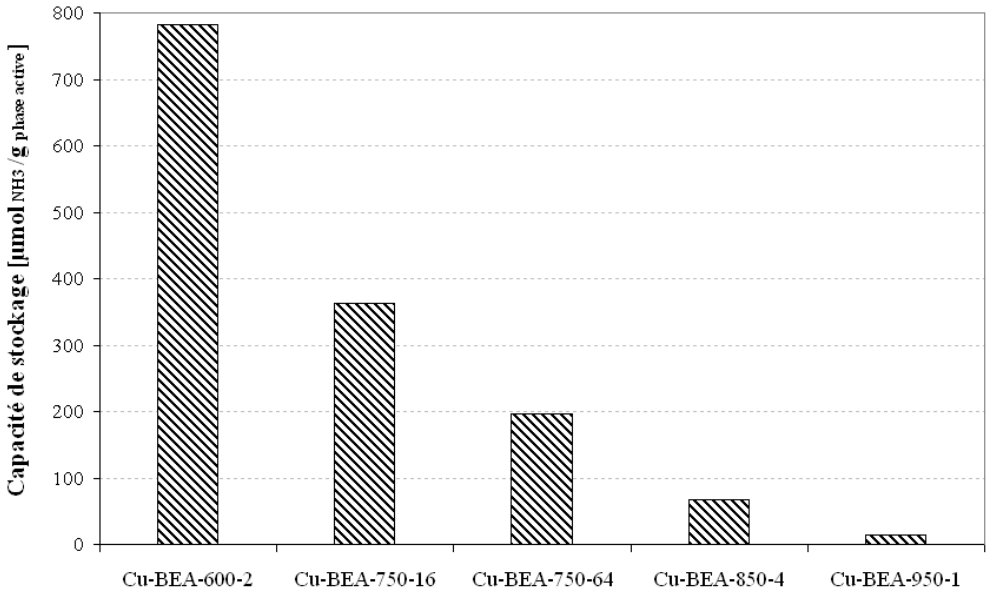


Figure 93 : Capacité de stockage en ammoniac (en $\mu mol_{NH3}/g_{phase\ active}$) à 150°C en fonction du traitement hydrothermal.

Les essais d'adsorption de NH_3, en absence d'eau, ont été réalisés à 150°C pour certains échantillons vieillis.

Après vieillissement hydrothermal, on observe globalement une baisse importante de la capacité de stockage en NH_3. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 93, il y a diminution de plus de la moitié de la capacité initiale de stockage dès 16 heures de vieillissement à 750°C. Seulement un quart de la capacité de stockage est maintenue pour 64 heures de vieillissement, tandis que, pour les plus sévères, moins de 10% est maintenue. Cependant, les analyses matériaux ont montré un très faible impact du vieillissement à 750°C (70% de la surface spécifique initiale au minimum) sur la structure de la zéolithe, et peu de désalumination.

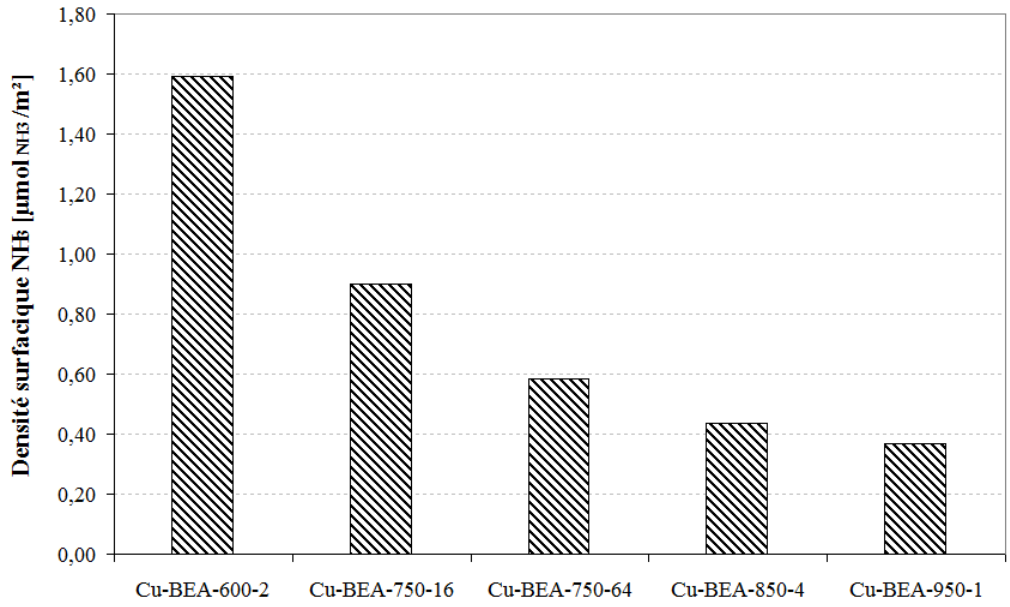


Figure 94 : Densité surfacique en ammoniac, exprimée en $\mu mol_{NH3}/g_{\text{ phase active}}$, pour les échantillons activé et vieillis.

Sur la Figure 94 est présentée l'évolution de la densité surfacique en ammoniac à 150°C, définie comme étant la quantité de NH_3 adsorbée par m² de phase active [t], et exprimée en $\mu mol_{NH3}/m^2$, pour les différents échantillons testés. Si la capacité de stockage en ammoniac était uniquement liée à l'état de la zéolithe, et donc de sa surface spécifique, une densité surfacique en ammoniac constante serait observée.

Or, comme nous pouvons le voir sur la Figure 94, il n'y a pas de corrélation directe entre ces deux paramètres puisqu'on observe une baisse de cette densité qui s'accentue avec le vieillissement des

[t] D'après la formule suivante : $[NH_3]_{150°C} / S_{BET}$, avec $[NH_3]$ en $\mu mol_{NH3}/g_{\text{ phase active}}$ et S_{BET} en $m^2/g_{\text{ phase active}}$.

échantillons. Celle-ci peut être reliée à la transformation des ions cuivre (en position d'échange) en espèces oxydes ou de type aluminate.

Pour les plus faibles vieillissements, la baisse de la capacité de stockage en ammoniac est principalement due à une diminution du nombre de sites disponibles pour l'adsorption de NH_3. En effet, les analyses par spectroscopie IR ont mis en évidence une diminution de la teneur en cuivre présent en position d'échange et une déshydroxylation de la zéolithe suite à un vieillissement à 750°C pendant 16h.

Pour les plus hauts vieillissements, la baisse de la capacité de stockage du catalyseur est due au même phénomène, mais également à l'effondrement de la structure de la zéolithe.

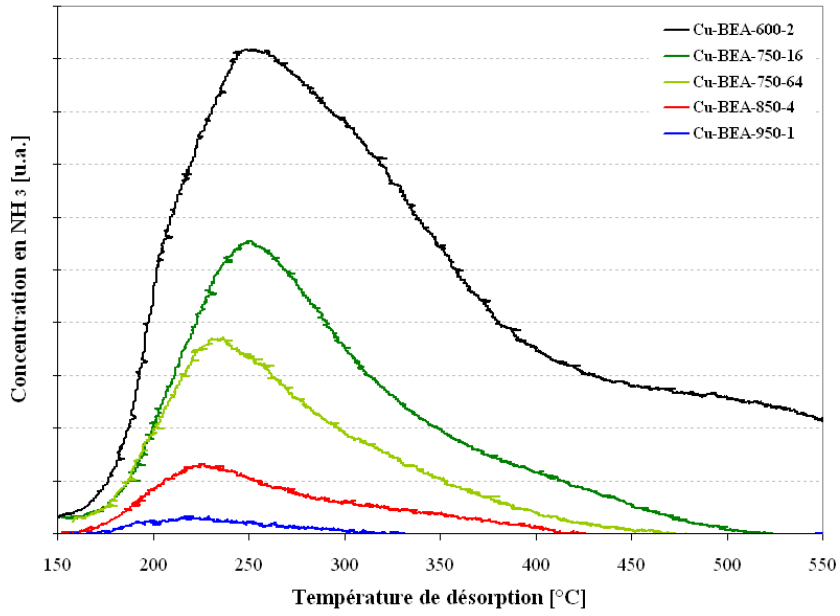


Figure 95 : Thermo-désorption de NH_3 après adsorption à 150°C pour différents vieillissements. Conditions d'adsorption : NH_3 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

La perte en sites acides de Lewis et de Brönsted pour Cu-BEA-750-16 en raison, respectivement, de la baisse de concentration en cuivre en position d'échange, et de la déshydroxylation de la zéolithe, peut être mise en évidence sur les profils de thermo-désorptions de NH_3 reportés sur la Figure 95. En effet, la diminution de la quantité de NH_3 adsorbée sur l'ensemble de la zone de température montre que les deux types de sites d'adsorption de NH_3 identifiés peuvent être affectés par le vieillissement. De plus, l'absence d'ammoniac adsorbée aux hautes températures indique une absence de sites acides forts, attribués précédemment au cuivre en position d'échange (§ 3.2.1.1).

Pour les plus hauts vieillissements, on observe une diminution de l'intensité du signal en raison de l'accentuation de ces phénomènes, mais aussi de l'effondrement de la zéolithe.

4.3.3.2 Adsorption des NO_X

L'impact du vieillissement hydrothermal sur l'adsorption de NO_2 seul a été étudié pour deux échantillons vieillis : Cu-BEA-750-16 et Cu-BEA-850-4.

Tableau 16 : Capacité d'adsorption en NO_X à 150°C en fonction du traitement. Conditions adsorption : NO_2 = 440 ppm, CO_2 = 9%, N_2.

Traitement hydrothermal	NO_X ads. [µmol/g $_{phase\ active}$]
Cu-BEA-600-2	191
Cu-BEA-750-16	62
Cu-BEA-850-4	25

Sur le premier échantillon, seulement un tiers de la capacité d'adsorption en NO_2 est maintenue à 150°C. Ceci est dû principalement à une diminution de la teneur en cuivre en position d'échange, comme le suggèrent les analyses matériaux, estimée à environ 60% pour Cu-BEA-750-16. La baisse de la capacité d'adsorption est accrue avec l'effondrement de la structure de la zéolithe, comme le montre le deuxième échantillon testé, avec près de 90% de NO_2 adsorbé en moins, comme nous pouvons le voir dans le Tableau 16, ce qui suggère que seulement 10% des sites métalliques sont encore présents pour Cu-BEA-850-4.

4.3.3.3 DeNO_X

L'impact du vieillissement hydrothermal sur la réactivité et la sélectivité du catalyseur a été étudié en conditions Standard-SCR (rapport NO_2/NO_X = 0), Fast-SCR (rapport NO_2/NO_X = 0,5) et NO_2-SCR (rapport NO_2/NO_X = 1) sur certains échantillons vieillis. Les résultats sont comparés à ceux du catalyseur à l'état frais et sont reportés sur les Figure 96 à 35.

4.3.3.3.1 Conditions Standard-SCR

En conditions Standard-SCR, on observe dans un premier temps une baisse d'efficacité aux basses températures (150-350°C) pour les plus faibles vieillissements. En effet, après 16h de vieillissement à 750°C, seulement 40% du NO est converti à 200°C contre 90% pour le catalyseur frais.

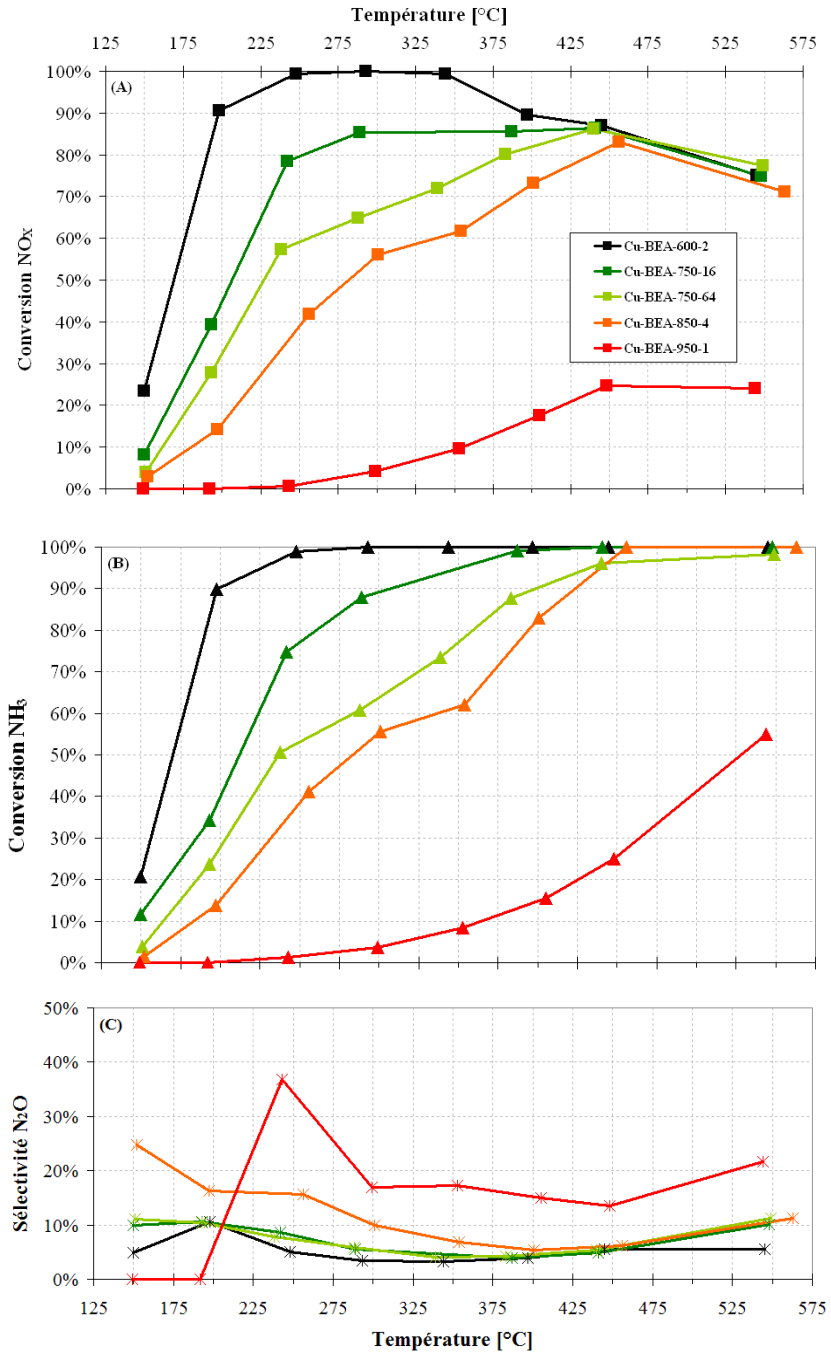


Figure 96 : Conversion des NO_X (A), de NH_3 (B), et sélectivité envers N_2O (C) pour le catalyseur frais et après vieillissement dans les conditions Standard-SCR. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

Ceci est dû à la baisse de concentration en cuivre en position d'échange. En effet, en excès de NO, le cuivre permet de catalyser la réaction d'oxydation de NO en NO_2, nécessaire pour l'adsorption des NO_X. Une concentration en cuivre moins importante conduit donc à une efficacité moins importante en conditions Standard-SCR aux basses températures [47].

L'augmentation de la température et de la durée de vieillissement, et par conséquent l'effondrement de la structure de la zéolithe, accentue cette baisse d'efficacité. Ainsi, on retrouve une conversion maximum de 23% des NO_X à 450°C seulement pour Cu-BEA-950-1.

D'un point de vue sélectivité du catalyseur, elle est inchangée pour les vieillissements à 750°C. En revanche, les échantillons vieillis aux plus hautes températures sont davantage sélectifs envers N_2O, centré aux basses températures (150-400°C) pour Cu-BEA-850-4, et sur l'ensemble de la gamme de température pour Cu-BEA-950-1. Aux basses températures, cette production de N_2O peut être due à la décomposition du nitrate d'ammonium sur de nouvelles phases telles que $CuAl_2O_4$. Aux plus hautes températures, ceci peut être dû à la réaction d'oxydation de NH_3 sur ce même type de phases, présentes en grande quantité pour les hauts vieillissements [49].

4.3.3.3.2 Conditions Fast-SCR

En conditions Fast-SCR, on observe une légère baisse d'efficacité aux basses températures (150-350°C) pour Cu-BEA-750-16 avec 77% de conversion des NO_X à 200°C contre 90%. Ceci est également attribué à la baisse de concentration en cuivre en position d'échange. En effet, comme nous avons pu le voir au chapitre 3, dans les conditions de Fast-SCR, une partie du NO peut être converti selon la réaction de Standard-SCR. Or, la diminution de la teneur en cuivre en position d'échange conduit à une baisse d'efficacité de la conversion de NO [47].

La sélectivité envers N_2O reste proche de celle du catalyseur frais, hormis aux plus hautes températures (400-550°C), ce qui peut être attribué à la réaction d'oxydation de NH_3 envers N_2O et NO_X, ce qui expliquerait également la baisse d'efficacité du catalyseur dans la même gamme de température.

Après vieillissement à 950°C, le catalyseur présente une baisse importante d'efficacité par rapport à l'échantillon frais, avec un maximum de conversion des NO_X de 65% à 300-350°C. Cependant, les analyses matériaux pour cet échantillon montrent un effondrement total de la zéolithe. La relative efficacité du catalyseur peut être due à la présence d'une phase $CuAl_2O_4$ active en NH_3-SCR [9].

D'un point de vue sélectivité, les mêmes observations peuvent être faites en conditions Standard-SCR, avec une plus forte sélectivité envers N_2O, probablement dû à la décomposition du nitrate d'ammonium sur ce même type de phase.

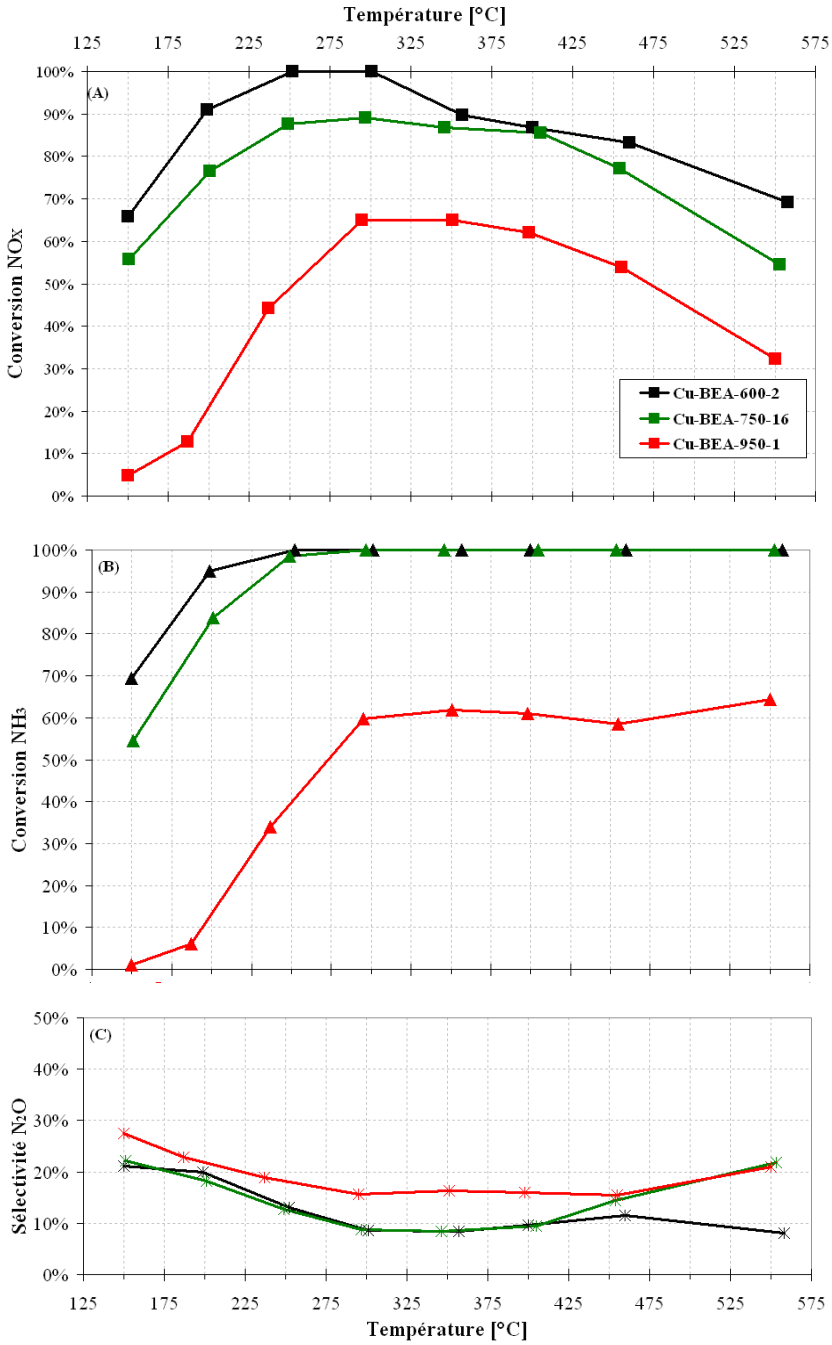


Figure 97 : Conversion des NO_X (A), de NH_3 (B), et sélectivité envers N_2O (C) pour le catalyseur frais et après vieillissement dans les conditions Fast-SCR. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO = NO_2 = 220 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

4.3.3.3.3 Conditions NO_2-SCR

En conditions NO_2-SCR, on observe une légère baisse d'efficacité du catalyseur aux basses températures pour Cu-BEA-750-16 avec 52% de conversion des NO_X à 200°C contre 72% pour le catalyseur frais. Aux plus hautes températures en revanche, on note une augmentation de 5 à 15% de

l'efficacité du catalyseur, pour une sélectivité envers N_2O proche du catalyseur frais, qu'il est difficile d'expliquer par rapport aux résultats précédents.

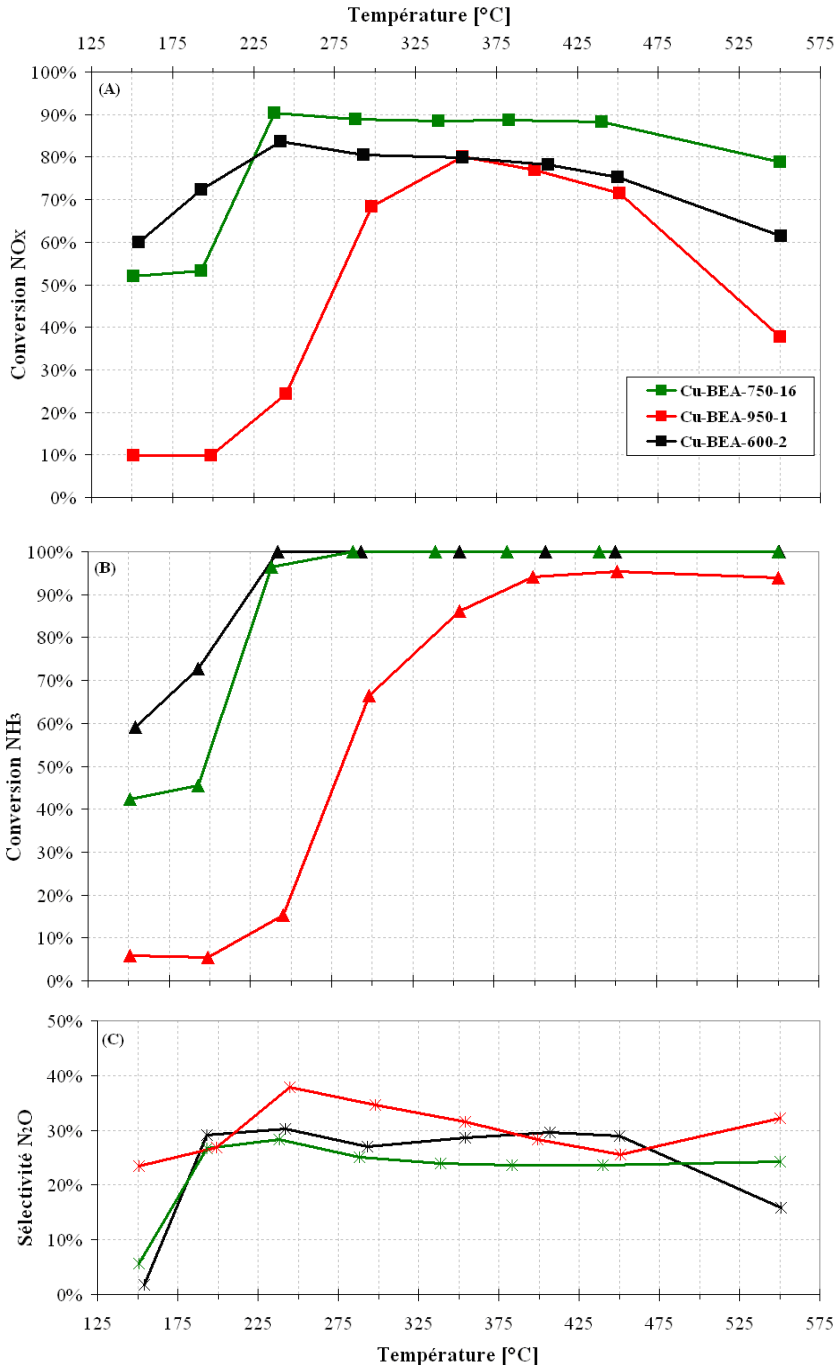


Figure 98 : Conversion des NO_X (A), de NH_3 (B), et sélectivité envers N_2O (C) pour le catalyseur frais et après vieillissement dans les conditions NO_2-SCR. Conditions : NH_3 = 440 ppm, NO_2 = 440 ppm, O_2 = 8,5%, CO_2 = 9%, H_2O = 10%, N_2.

Pour Cu-BEA-950-1, un maximum de 75% de conversion des NO_X est observé à 350°C. De même que précédemment, cette relative efficacité peut être due à la présence d'une phase $CuAl_2O_4$ active en NH_3-SCR du NO_2.

Cet échantillon est également fortement sélectif envers N_2O pour les mêmes raisons.

4.3.4 Synthèse

Après vieillissement hydrothermal, les caractérisations physico-chimiques ont montré dans un premier temps une baisse de la concentration en cuivre en position d'échange, ainsi que la formation notamment d'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$, voire de CuO. On a également pu observer une déshydroxylation de la zéolithe, d'où une baisse de l'acidité du catalyseur. L'augmentation de la température et de la durée de vieillissement entraîne un effondrement de la structure de la zéolithe, qui se traduit aussi par une diminution considérable de la sa surface spécifique.

Par conséquent, on observe une baisse importante de la capacité de stockage en NH_3 et NO_X, due à la diminution de surface, aux modifications de la nature du cuivre, moins disponible pour l'adsorption des réactifs, et également à la baisse d'acidité du catalyseur pour l'adsorption d'ammoniac (déshydroxylation, perte en Cu^{2+}/Cu^{+}).

La baisse de concentration de cuivre en position d'échange entraîne également une diminution de l'efficacité du catalyseur aux basses températures pour un ratio NO_2/NO_X faible. En effet, une diminution de la concentration en cuivre provoque une baisse d'efficacité pour la conversion de NO en NO_2, première étape de la réaction de Standard-SCR.

En présence de NO_2 dans le mélange de gaz, le catalyseur maintient une bonne efficacité pour les plus faibles vieillissements, puisqu'on s'affranchit de l'étape d'oxydation de NO, limité ici par la faible teneur en cuivre en position d'échange.

Pour les plus hauts vieillissements, on a un solide de faible surface spécifique ayant une efficacité en NH_3-SCR similaire à une phase de type $CuAl_2O_4$. Ce type de matériau est plus sélective envers N_2O et oxyde plus fortement l'ammoniac à haute température.

4.4 Conclusion

L'étude de la stabilité thermique de notre catalyseur commercial a été faite grâce à la caractérisation au BGS des échantillons de monolithe vieillis hydrothermalement, associée aux caractérisations physico-chimiques de la phase active.

Les analyses du washcoat ont montré qu'un vieillissement de 750°C est suffisant pour entamer le processus de désalumination de la zéolithe, qui va induire un effondrement plus ou moins important de la zéolithe hôte de notre catalyseur, visible en particulier en isotherme d'adsorption de N_2. Ce processus semble total au-delà d'un vieillissement de plus de 4 heures à 850°C.

Comme attendu, la désalumination entraîne également d'importantes modifications au niveau de la nature des espèces cuivre puisqu'il a été mis en évidence une perte importante du cuivre en position d'échange dès les plus faibles vieillissements. Cependant, une très faible perte en Al de charpente de seulement 5% a été observée pour Cu-BEA-750-16, alors que près de 60% des ions cuivre ne sont plus en position d'échange. De plus, les analyses par TPR-H_2 ont mis en évidence, d'une part, la formation d'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$, et d'autre part, une diminution importante du cuivre réductible après vieillissement. Une modification du catalyseur par traitement rédox en absence d'eau a montré également une baisse de concentration en cuivre en position d'échange et en cuivre réductible, estimée à un tiers maximum, sans que la structure de la zéolithe ne soit pour autant affectée.

Ces observations confirment donc qu'un autre phénomène intervient au cours d'un traitement hydrothermal, qui peut être assimilé à une lixiviation des sites métalliques. Il peut y avoir également un blocage de ces sites en raison des modifications de la structure de la zéolithe, voire la formation d'autres espèces, ce qui rend le cuivre non accessible aux molécules sondes utilisées en IR pour la caractérisation du cuivre (CO/NO), où à l'hydrogène.

Cette perte en cuivre en position d'échange a pour conséquence une perte de la capacité de stockage en oxyde d'azote, mais également en ammoniac, par diminution du nombre de sites acides de Lewis (moins de sites métalliques) et de Brönsted par déshydroxylation de la zéolithe.

Pour les échantillons vieillis hydrothermalement, la baisse de concentration en cuivre en position d'échange entraîne également une baisse conversion des NO_X en NH_3-SCR du NO à basse température, ce qui n'a pas été observé pour le catalyseur ayant subi le traitement rédox. On peut supposer que, pour ce dernier, la perte en cuivre en position d'échange n'est pas suffisante pour entraîner des modifications au niveau de l'efficacité du catalyseur. Une teneur limite en cuivre échangé est donc nécessaire pour

maintenir une bonne efficacité du catalyseur, essentiel à l'oxydation du NO en NO_2, première étape de la SCR du NO.

Une formation importante de $CuAl_2O_4$ au cours du vieillissement hydrothermal (lié à la désalumination de la zéolithe) entraîne une modification au niveau de l'efficacité et de la sélectivité du catalyseur. En effet, actif en NH_3-SCR, cette espèce est cependant plus sélective envers N_2O si présente sous forme d'agrégats, notamment pour les plus hauts vieillissements. Ils oxydent également davantage l'ammoniac à haute température.

Un maintien de la structure de la zéolithe au cours du temps semble donc essentiel pour éviter la désalumination et donc la formation d'oxyde de type Cu-Al, afin de conserver une bonne sélectivité et efficacité, comme ce qui a été observé pour le catalyseur ayant subi le traitement rédox. Ceci permet également une bonne dispersion d'éventuelles espèces de type CuO, qui peuvent se former au cours des traitements thermiques, voire de les rétro-échanger avec les sites acides de la zéolithe.

Références Bibliographiques

[1] Cavataio G., Jen H.W., Warner J.R., Girard J.W., Kim J.Y., Lambert C.K., *SAE Technical Paper*, **2008**, 2008-01-1025.

[2] Cavataio G., Kim J.Y., Warner J.R., Girard J.W., Upadhyay D., Lambert C.K., *SAE Technical Paper*, **2009**, 2009-01-1282.

[3] Kwak J.H., Tran D., Burton S.D., Szanyi J., Lee J.H., Peden C.H.F., *J. Catal.*, 287, **2012**, p 203-209.

[4] Kwak J.H., Kim D.H., Lee J., Peden C., Tran D., Cheng Y., Lupescu J., Cavataio G., Lambert C., McCabe R., *Deactivation Mechanisms of Base Metal/Zeolite Urea Selective Catalytic Reduction Materials, and Development of Zeolite-Based Hydrocarbon Adsorber Materials*, DOE Midyear Review, **12 Mai 2011**.

[5] Cheng Y., Hoard J., Lambert C., Kwak J.H., Peden C.H.F., *Catal. Today*, 136, **2008**, p 34-39.

[6] Shwan S., Jansson J., Korsgren J., Olsson L., Skoglundh M., *Catal. Today*, 197, **2012**, p 24-37.

[7] Ma L., Cheng Y., Cavataio G., McCabe R.W., Fu L., Li J., *Chem. Eng. J.*, 225, **2013**, p 323-330.

[8] Li J., Wilken N., Kamasamudram K., Currier N.W., Olsson L., Yezerets A., *Top. Catal*, 56, **2013**, p 201–204.

[9] Kwak J.H., Tran D., Burton S.D., Szanyi J., Lee J.H., Peden C.H.F., *J. Catal.*, 287, **2012**, p 203–209.

[10] Schmieg S., Oh S.H., Kim C.H., Brown D.B., Lee J.H., Peden C.H.F., Kim D.H., *Catal. Today*, 184, **2012**, p 252-261.

[11] Wilken N., Wijayanti K., Kamasamudram K., Currier N.W., Vedaiyan R., Yezerets A., Olsson L., *Appl. Catal. B-Environ.*, 111-112, **2012**, p 58-66.

[12] Berggrund M., Ingelsten H.H., Skoglundh M., Palmqvist A.E.C., *Catal. Lett.*, 130, **2009**, p 79-85.

[13] Iwasaki M., Yamazaki K., Shinjoh H., *Appl. Catal. B-Environ.*, 102, **2011**, p 302–309.

[14] Brandenberger S., Kröcher O., Tissler A., Althoff R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, **2011**, p 4308-4319.

[15] Peden C.H.F., Kwak J.H., Burton S.D., Tonkyn R.G., Kim D.H., Lee J.H., Jen H.W., Cavataio G., Cheng Y., Lambert C.K., *Catal. Today*, 184, **2012**, p 245-251.

[16] Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B., *J. Catal.*, 183, **1999**, p 267–280.

[18] Chakarova K., Petrova G., Dimitrov M., Vayssilov G., Tsoncheva T., Hadjiivanov K., *Appl. Catal. B-Environ.*, 106, **2006**, p 186-194.

[19] Kefirov R., Penkova A., Hadjiivanov K., Dzwigaj S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 116, **2008**, p 180-187.

[17] Turnes Palomino G., Bordiga S., Zecchina A., Marra G.L., Lamberti C., *J. Phys. Chem. B*, 104, **2000**, p 8641-8651.

[20] Hadjiivanov K., Kantcheva M., Klissurski D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, **1996**, p 4595-4600.

[21] Bulànek R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, **2004**, p 4208-4214.

[22] Hadjiivanov K., Knösinger H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, **2001**, p 1132-1137.

[23] Davydov A., Budneva A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 25, **1984**, p 121-124.

[24] Fu Y., Tian Y., Peiyan L., *J. Catal.*, 132, **1991**, p 85-91.

[25] Hadjiivanov K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42, **2000**, p 71-144.

[26] Beutel T., Sàrkàny J., Lei G.D., Ya, J.Y., Sachtler W.M.H., *J. Phys. Chem. B*, 100, **1996**, p 845-851.

[27] Henriques C., Ribeiro M.F., Abreu C., Murphy D.M., Poignat F., Saussy J., Lavalley J.C., *Appl. Catal. B-Environ.*, 16, **1998**, p 79-95.

[28] Iwamoto M., Yahiro H., Mizuno N., Zhang W.X., Mine Y., Furukawa H., Kagawa S., *J. Phys. Chem.*, 96, **1992**, p 9360-9366.

[29] Vaylon J., Hall W.K., *J. Phys. Chem. B*, 97, **1993**, p 1204-1212.

[30] Pârvulescu V.I., Grange P., Delmon B., *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, p 6933-6942.

[31] Zhang Y., Drake I.J., Bell A.T., *Chem. Mater.*, 18, **2006**, p 2347-2356.

[32] Scotti N., Monticelli D., Zaccheria F., *Inorg. Chem.*, 380, **2012**, p 194-200.

[33] Mai H. Mengfei L., Ping F., *J. Rare Earths*, 24, **2006**, p 188-192.

[34] Thibault-Starzyk F., Groupe Français des Zéolithes, *Les matériaux poreux et mésoporeux – Caractérisation*, EDP Science, **2004**.

[35] Laforge S., *Caractérisation des catalyseurs solides – Adsorption de molécules-sondes suivie par spectroscopie infrarouge*, École Doctorale Gay-Lussac, Techniques de caractérisation, LACCO, UMR 6503 CNRS, Université de Poitiers, **2009-2010**.

[36] Karge H.G., Beyer H.K., *Zeolite Chem. Catal.*, **1991**, p 43-64.

[37] Kucherov A.V., Slinkin A.A., *Zeolites.*, 6, **1986**, p 175-180.

[38] Delahay G., Kieger S., Neveu B., Coq B., *C. R. Acad. Sci. Paris*, t1, Série IIc, **1998**, p 229-235.

[39] Schoonheydt R. A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35, **1993**, p 129-155.

[40] Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B., *J. Catal.*, 183, **1999**, p 267-280.

[41] Arous W., Tounsi H., Djenel S., Djemel S., Ghorbel A., Delahay G., 42-43, *Top. Catal.*, **2007**, p 51-54.

[42] Sultana A., Nanba T., Haneda M., Sasaki M., Hamada H., *Appl. Catal. B-Environ.*, 101, **2010**, p 61–67.

[43] Fu Y., Tian Y., Peiyan L., *J. Catal.*, 132, **1991**, p 85-91.

[44] Waqif M., Kakhdar M., Saur O., Lavalley**,** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, **1994**, p 2815-2820.

[45] Kwak J.H., Tran D., Burton S.D., Szanyi J., Lee J.H., Peden C.H.F., *J. Catal.*, 287, **2012**, p 203-209.

[46] Cavataio G., Jen H.W., Warner J.R., Girard J.W.., Kim J.Y., Lambert C.K., *Int. J. Fuels. Lubr.*, 1, **2008**, p 477-487.

[47] Sjövall H., Olsson L., Fridell E., Blint R.J., *Appl. Catal. B-Environ.*, 64, **2006**, p 180-188.

[48] Zhao Q., Sun L., Liu Y., Su S., Xiang J., Hu S., *J. Cent. South Univ. Technol.*, 18, **2011**, p 1883−1890.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Afin de faire face aux problématiques actuelles de pollution environnementale, les normes d'émissions de polluants sont de plus en plus restrictives dans le domaine du transport routier, en particulier pour les oxydes d'azote. En effet, les futures normes Euro 6 applicables en 2014 se focalisent sur la diminution des émissions des NO_X pour les motorisations Diesel, ce qui nécessite la mise en place de systèmes spécifiques de post-traitement. La technologie privilégiée par les constructeurs automobiles pour respecter ces normes est la SCR, ou Réduction Catalytique Sélective des NO_X, par l'urée source du réducteur ammoniac. Déjà utilisée sur les installations fixes et sur les poids-lourds, elle a été adaptée pour les véhicules légers et consiste à injecter de l'urée (ou l'ammoniac) dans la ligne d'échappement afin de réduire les NO_X en azote et en eau grâce à un catalyseur de SCR, généralement à base de zéolithe échangée au fer ou au cuivre.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a consisté à caractériser un catalyseur commercial de NH_3-SCR à base de zéolithe échangée au cuivre, sous forme de monolithe, afin de comprendre en détail son fonctionnement à l'état frais et de pouvoir appréhender les phénomènes de désactivation thermique de ce type de catalyseur. Bien que cela complique le travail d'analyse et d'interprétation, le choix de travailler sur catalyseur commercial permet de pouvoir quasiment directement transposer les résultats obtenus à des applications industrielles, que ce soit d'un point de vue outils de simulation, de contrôle et de diagnostic. Nous avons, dans un premier temps, identifié les meilleures techniques physico-chimiques pour caractériser plus ou moins précisément le washcoat de notre catalyseur, après décollement de celui-ci par choc thermique. Des analyses globales permettent d'identifier la zéolithe et ses caractéristiques (FX, DRX, isotherme d'adsorption de N_2, RMN). Les propriétés rédox et acides du catalyseur sont étudiées via la caractérisation précise de la nature du cuivre (UV-visible, adsorption de CO/NO suivie par IR, TPR-H_2) et de l'acidité du catalyseur (adsorption de pyridine/NH_3 suivie par IR, TPD-NH_3). Les différentes fonctionnalités catalytiques du monolithe (adsorption des réactifs, oxydation, réactivité et sélectivité en NH_3-SCR) ont été caractérisées au Banc Gaz Synthétique et corrélées aux analyses physico-chimiques dans la mesure du possible.

Notre catalyseur se présente sous la forme d'un monolithe de cordiérite imprégné d'une phase active - ou washcoat - composée d'une zéolithe échangée au cuivre et de particules de TiO_2, le rôle de ce dernier étant probablement de faciliter la conversion de l'urée en ammoniac. La zéolithe hôte est de type BEA avec un rapport Si/Al de 12, et une surface spécifique de 500 m²/g. Le taux d'échange théorique est

de 94% (rapport molaire Cu/Al de 0,47). Les analyses spécifiques du cuivre montrent que celui-ci est sous la forme échangée avec la présence d'ions isolés Cu^{+}, Cu^{2+} et de dimère de cuivre $[CuOCu]^{2+}$ - ou oxocations. La présence de CuO n'a pas pu être certifiée par les différentes analyses, sinon sous forme de fines particules, et en quantité très limitée.

L'étude de l'acidité du catalyseur a été faite par adsorption de molécules sondes suivie par IR. Couplée aux essais BGS de TPD-NH_3, elle a permis d'identifier deux types de sites acides: les sites acides de Brönsted, de plus faible acidité, correspondant aux protons en position d'échange de la zéolithe; les sites acides de Lewis, de plus forte acidité, présents sur l'ensemble de la zone de température testée. Les sites acides de Lewis peuvent être de différentes natures, mais dans le cas de notre catalyseur, ce sont principalement des ions cuivre en position d'échange de la zéolithe, notamment par Cu^{+} qui maintient l'ammoniac adsorbé à haute température. La présence d'eau dans le mélange de gaz entraîne une diminution de la concentration d'ammoniac adsorbée à la surface du catalyseur. Celle-ci est attribuée à un blocage de certains sites d'adsorption par l'eau, notamment au cuivre en position d'échange. En effet, on a pu observer un blocage total des sites haute température pour l'adsorption de NH_3.

L'adsorption des NO_X a été étudiée au BGS pour différentes compositions de mélange de gaz : NO_2, $NO+O_2$. À partir des résultats de thermo-désorption, on a pu voir la présence de différents types d'espèces formées à la surface du catalyseur. En se référant à la littérature, celle-ci seraient le nitrosyle (dans le cas d'un mélange $NO+O_2$) facilement désorbé à basse température, et les espèces nitrates/nitrites, plus fortement adsorbées sur les sites métalliques (Cu en position d'échange de la zéolithe). Le NO_2 va facilement s'adsorber à la surface du catalyseur selon le mécanisme de dismutation. Par contre, l'adsorption de NO, à des températures supérieures à 100°C, requiert une première étape d'oxydation en NO_2 pour permettre la formation d'espèces nitrates/nitrites, ce qui nécessite la présence d'oxygène (en phase gaz ou extra-réseau).

De même que pour l'ammoniac, la présence d'eau dans le mélange de gaz entraîne une diminution de la concentration des NO_X adsorbée, voire un blocage total dans le cas de l'adsorption de $NO+O_2$. Tout comme pour le cas de l'ammoniac, ceci est dû à un blocage des sites d'adsorption, ici métalliques, diminuant ainsi le nombre de sites disponibles à l'adsorption des NO_X, et le blocage des sites responsables de l'oxydation de NO en NO_2.

Les essais de réactivité du catalyseur ont montré que celui-ci présente une bonne conversion des NO_X de plus de 80% sur une large zone de température (250-400°C), indépendamment du rapport

NO_2/NO_X. Aux plus basses températures, deux phénomènes différents limitent la réactivité du catalyseur suivant le rapport NO_2/NO_X.

Pour un rapport NO_2/NO_X faible, la faible réactivité du catalyseur est attribuée à la réaction d'oxydation de NO en NO_2 qui est limitante à basse température. Les essais d'oxydation de NO en NO_2 ont montré une apparente faible capacité d'oxydation de NO du catalyseur (5% de conversion à 150°C), qui n'est cependant pas représentative de la réactivité du catalyseur en SCR du NO (20% de conversion à 150°C). Les résultats catalytiques observés pour la réaction d'oxydation de NO sont également en contradiction avec ceux observés en adsorption-désorption de $NO+O_2$. On peut donc attribuer les faibles conversions observés en oxydation de NO au blocage des sites actifs de la zéolithe par des espèces nitrites/nitrates. L'ajout d'ammoniac dans la phase gaz entraîne la formation d'espèces nitrites et nitrates d'ammonium respectivement, se décomposant au fur et à mesure de leur formation, libérant ainsi les sites métalliques de la zéolithe.

Pour un rapport NO_2/NO_X élevé, c'est la formation et l'accumulation de nitrate d'ammonium à la surface du catalyseur qui va être limitante à basse température, désactivant temporairement le catalyseur.

Deux voies de réduction des NO_X ont été identifiées, quelle que soit la composition des NO_X, ce qui aura une influence sur la sélectivité du catalyseur : la voie nitrite, avec passage par la formation de nitrite d'ammonium qui se décompose rapidement en azote et en eau, et la voie nitrate, menant à la formation de nitrate d'ammonium qui se décompose en N_2O et en eau. Les résultats de SCR ont montré que le passage par la voie nitrate est privilégié avec l'augmentation de la concentration en NO_2 dans le mélange de gaz, d'où une augmentation de la sélectivité envers N_2O qui peut devenir importante (jusqu'à 25%).

Un autre phénomène bien connu pour les zéolithes-Cu intervient à haute température et entraîne une baisse de conversion des NO_X pouvant atteindre jusqu'à 30%, indépendamment du rapport NO_2/NO_X. C'est la réaction d'oxydation de NH_3, sélective envers N_2.

Des échantillons de monolithe ont ensuite été vieillis hydrothermalement au four à différentes températures et durées de vieillissement afin d'étudier la stabilité thermique de notre catalyseur. L'impact d'un tel traitement sur la phase active a été évalué grâce aux techniques physico-chimiques identifiées précédemment comme étant les plus adaptées pour la caractérisation des propriétés du catalyseur frais. Les modifications au niveau de la zéolithe ont été mises en évidence par DRX, RMN et isotherme d'adsorption de N_2. Les analyses par adsorption de CO/NO suivie par IR, ainsi que les TPR-H_2 permettent d'évaluer l'impact du vieillissement sur les espèces cuivre, tandis que celles d'adsorption

de pyridine suivie par IR et les TPD-NH_3 permettent de caractériser l'impact sur l'acidité de la zéolithe. Les évolutions du catalyseur observées à partir des caractérisations ont été corrélés aux résultats BGS d'adsorption des réactifs et d'efficacité et de sélectivité du catalyseur en conditions NH_3-SCR.

Dans des conditions de vieillissement hydrothermal, le catalyseur montre un début d'effondrement de la zéolithe dès 750°C avec une désalumination, d'où désalumination mise en évidence par RMN ^{27}Al et perte de structure par DRX et isotherme d'adsorption de N_2. Cet effondrement de structure devient total pour plus de 4 heures de vieillissement à 850°C. Cette déalumination, comme une peut s'y attendre, va induire une baisse importante de la concentration de cuivre en position d'échange dès les plus faibles vieillissements. Ceci se vérifie par une baisse de la capacité d'adsorption en ammoniac et en NO_X. Ce n'est toutefois qu'à partir d'une certaine baisse de teneur en cuivre en position d'échange que l'on peut observer un impact sur l'efficacité du catalyseur. En effet, un traitement thermique "rédox" réalisé sur un échantillon de monolithe, et conduisant seulement à une baisse de concentration de près de 33% de la concentration en cuivre en position d'échange n'entraîne aucune modification notable d'un point de vue activité en NH_3-SCR. En revanche, le vieillissement en condition hydrothermale conduisant à une baisse de, au moins, 60% de la concentration en Cu^+/Cu^{2+} entraîne une baisse importante de l'efficacité du catalyseur en SCR du NO à basse température.

L'impact du vieillissement hydrothermal sur le cuivre a également été mis en évidence par TPR-H_2, où une baisse de réductibilité a été observée, ainsi qu'une diminution de la teneur en cuivre réductible. Ceci peut être dû à une perte globale de cuivre du catalyseur, mais également à un blocage de certains sites métalliques ou à la formation de nouvelles espèces non accessibles en raison des modifications de la structure de la zéolithe.

Le vieillissement hydrothermal conduit également à la formation de nouvelles espèces de type Cu-Al, tel que l'aluminate de cuivre $CuAl_2O_4$ observée en TPR-H_2, et déjà présent sous forme de traces après activation du catalyseur. Cette espèce apparaît en plus ou moins grande quantité, suivant la sévérité du vieillissement et donc du degré de désalumination de la zéolithe. Cette espèce est active en NH_3-SCR, mais semble plus sélective en N_2O, comme nous pouvons le supposer pour les plus hauts vieillissements. Elle oxyde également davantage l'ammoniac à haute température.

L'ensemble de ces résultats montrent l'importance de maintenir la structure de la zéolithe avant tout.

Perspectives

À la suite de ce travail, différentes perspectives peuvent être envisagées.

Dans un premier temps, afin d'approfondir les mécanismes réactionnels de la NH_3-SCR de mélange de NO et NO_2 pouvant s'opérer sur zéolithe-Cu à l'état frais, une étude mécanistique, par spectroscopique FTIR *Operando*, peut être réalisée sur le washcoat de notre catalyseur. Elle pourrai permettre d'identifier les espèces présentes en fonction du rapport NO_2/NO_X et de la température, et ainsi définir les voies privilégiées de réduction des NO_X suivant les conditions opératoires. Ces données pourraient être confrontées ensuite aux résultats obtenus par S. Skarlis[u] sur zéolithe-Fe, afin de comprendre de façon plus précise les différences observées dans la littérature pour ces deux types de catalyseur.

À partir du schéma réactionnel proposé et des données acquises au cours de cette étude, il sera possible d'élaborer un modèle cinétique et de calibrer ses taux de réaction. Ainsi, ce modèle viendrait enrichir la bibliothèque de simulation de catalyseurs en développement à IFPEN. En plus de pouvoir simuler les performances du catalyseur à l'état frais, il sera possible de mettre en œuvre différents jeux de constantes cinétiques en fonction du degré de vieillissement, voire d'introduire directement un modèle simulant l'évolution de la structure du catalyseur grâce notamment aux nombreuses données physico-chimiques récoltées au cours de cette étude.

D'autres phénomènes de désactivation peuvent avoir lieu sur ce type catalyseur qui n'ont pas été étudiés au cours de ma thèse. C'est le cas de l'empoisonnement chimique par les hydrocarbures ou les composés soufrés, présents dans une ligne d'échappement Diesel. Bien que réversible, ce type de désactivation peut avoir un impact à le long terme sur la stabilité du catalyseur, d'où l'importance d'étudier ce type de phénomène.

Finalement, pour pouvoir extrapoler, à des conditions véhicule, l'ensemble des résultats obtenus lors de ces travaux, il faudrait investiguer le comportement du catalyseur commercial intégré dans sa ligne d'échappement dans des conditions réelles d'utilisation. En effet, l'ensemble des essais de réactivité ont été réalisés au BGS sur des monolithes de taille réduite, dans des conditions qui ne reproduisent que partiellement le fonctionnement réel véhicule. Une phase d'essais au banc moteur devrait être envisagée sur le catalyseur à l'état frais et vieilli, pour pouvoir étudier l'impact d'un mélange de gaz d'échappement réel : présence de HC imbrûlés, voire de composés soufrés, l'effet de l'arrosage en NH_3 en entrée du

[u] Stavros S., *IR spectroscopy based kinetic modeling of NH_3-SCR on Fe-zeolites: Application for diesel engines after-treatment system simulation*, Thèse de l'université de Lille 1, **2013**.

monolithe conditionné par les phénomènes d'injection et décomposition de la solution d'AdBlue®. L'établissement d'un lien pourrait être fait entre une caractérisation au BGS et dans des conditions banc moteur, grâce à l'appui de modèles aérothermiques et cinétiques. Cette problématique de compréhension de l'évolution des phénomènes physiques lors d'un changement d'échelle spatiale est un point clé pour les chercheurs et ingénieurs du domaine et reste encore très peu abordée dans la littérature scientifique.

Index des figures

Figure 1 : Émission de NOX par secteur d'activité en France pour l'année 2012 [2].

Figure 2 : Principe de fonctionnement du Piège à NOX.

Figure 3 : Schéma de la ligne d'échappement et du système d'injection d'urée [39].

Figure 4 : Efficacité de conversion des NOX d'un catalyseur V2O5-WO3/TiO2 en fonction de la température pour différentes compositions du mélange **réactionnel [41].**

Figure 5 : Sélectivités en N2, N2O et NO, en fonction de la température, pour la réaction d'oxydation de NH3 pour un catalyseur V2O5-WO3/TiO2 [43].

Figure 6 : Structure tri-dimensionnelle d'une zéolithe ZSM-5 à partir des tétraèdres de Si et Al [42].

Figure 7 : Comparaison de l'activité en SCR de NO par NH3 en fonction de la température pour différents types de catalyseurs [42].

Figure 8 : Efficacité de conversion des NOX en NH3-SCR sur zéolithe-Cu (gauche) et zéolithe-Fe (droite) en fonction de la composition du mélange de gaz (rapport NO2/NOX) et de la température [54].

Figure 9 : Représentation du dimère de cuivre [CuOCu]2+ dans la zéolithe [57].

Figure 10 : Capacité d'adsorption de NH3 en g/L de catalyseur en fonction de la température sur différents types de catalyseurs [64].

Figure 11 : (A) Adsorption de NO2 sur une zéolithe-Cu à 200°C. (B) Réaction des nitrates pré-adsorbés avec NO sur une zéolithe-Cu à 200°C [68].

Figure 12 : Oxydation de NO en NO2 en fonction de la température pour une zéolithe-Cu avec eau (ligne discontinue) et sans eau (ligne continue) [73].

Figure 13 : Schéma réactionnel de la réduction du nitrate d'ammonium selon Savara et al. (A : site acide) [84].

Figure 14 : Schéma réactionnel global de la NH3-SCR sur zéolithe-Cu selon Brandenberger et al [55].

Figure 15 : Conversion de NH3/NOX en Standard-SCR sur H-ZSM-5, Na-ZSM-5 et Cu-ZSM-5 (conditions opératoires : 500 ppm NO, 500 ppm NH3, 8%O2) [73].

Figure 16 : Efficacité de conversion des NOX en fonction de la température et du taux de recouvrement en NH3 dans les conditions Standard-SCR pour une zéolithe-Fe et -Cu [75].

Figure 17 : Conversion de NH3/NOX et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Standard-SCR pour un catalyseur zéolithe-Fe (conditions opératoires : 1000 ppm NOX, 1000 ppm NH3, 1% H2O, 2% O2) [81].

Figure 18 : Conversion de NH3/NOX et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Standard-SCR pour un catalyseur zéolithe-Cu (conditions opératoires : 500 ppm NOX, 500 ppm NH3, 3%H2O, 2%O2) [68].

Figure 19 : Efficacité de conversion des NOX en fonction de la température et du taux de recouvrement en NH3 dans les conditions Fast-SCR pour une zéolithe-Fe et –Cu (conditions expérimentales : 200 ppm NOX, 200 ppm NH3, 10%O2, 8%CO2, 7%H2O) [75].

Figure 20 : Conversion des NOX et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Fast-SCR pour un catalyseur zéolithe-Fe (conditions opératoires : 1000 ppm NOX, 1000 ppm NH3, 1%H2O, 2%O2) [89].

Figure 21 : Conversion des NOX et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la Fast-SCR pour un catalyseur zéolithe-Cu (conditions opératoires : 500 ppm NOX, 500 ppm NH3, 3%H2O, 2%O2, He) [68].

Figure 22 : Conversion des NOX et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la NO2-SCR pour un catalyseur zéolithe-Fe (1000 ppm NOX, 1000 ppm NH3, 1%H2O, 2%O2) [89].

Figure 23 : Conversion des NOX et sélectivité en fonction de la température dans les conditions de la NO2-SCR pour un catalyseur zéolithe-Cu (conditions opératoires : 500 ppm NOX, 500 ppm NH3, 3%H2O, 2%O2, He) [68].

Figure 24 : Sélectivité pour N2O d'un catalyseur zéolithe-Cu (à gauche) et zéolithe-Fe (à droite) en fonction de la température et du rapport NO2/NOX [54].

Figure 25 : Conversion des NOX (à gauche) et formation de N2O (à droite) en fonction de la température, sur différentes zéolithes échangées au cuivre (conditions opératoires : 350 ppm NO, 350 ppm NH3, 14% O2, 2% H2O) [91].

Figure 26 : Réactivité de NH3 avec O2 en fonction de la température pour un catalyseur zéolithe-Cu et -Fe (conditions opératoires : 500 ppm NH3, 3% H2O, 2%O2) [68].

Figure 27 : Effet de la concentration en O2 sur les conversions NH3 et NOX sur zéolithe-Cu en SCR de NO par NH3 (conditions opératoires : 500 ppm NO, 500 ppm NH3, 1-8%O2) [73].

Figure 28 : Effet de la concentration en H2O sur les conversions NH3 et NOX sur zéolithe-Cu en SCR de NO par NH3 (conditions opératoires : 500 ppm NO, 500 ppm NH3, 8%O2, 0-5%H2O) [73].

Figure 29 : Schéma du BGS.

Figure 30 : Exemple d'isotherme d'adsorption de NH3 seul à 150°C puis TPD sous N2.

Figure 31 : Essais type de Standard-SCR en points stabilisés (rapport NO2/NOX = 0).

Figure 32 : Représentation schématique d'un pain catalytique et photo d'un échantillon du catalyseur commercial d'urée-SCR.

Figure 33 : Coupe transversale sur section polie du catalyseur.

Figure 34 : Clichés MEB d'une coupe transversale sur section polie du catalyseur avec cartographie EDS (Mg en rouge, Si en jaune, Al en bleu, Cu en vert et Ti en violet).

Figure 35 : Cliché MEB d'une coupe transversale sur section polie du catalyseur avec cartographie EDS de Ti.

Figure 36 : Cliché de MEB du washcoat sur monolithe fracturé.

Figure 37 : Isotherme d'adsorption-désorption de N2 sur washcoat.

Figure 38 : Diffractogramme du washcoat seul.

Figure 39 : Spectre RMN de ^{29Si} du washcoat et déconvolution du signal.

Figure 40 : Spectre RMN de ^{27Al} du washcoat.

Figure 41 : Spectre UV-visible du washcoat seul et zoom à haute longueur d'onde (encart).

Figure 42 : Spectre IR du washcoat seul après 30 minutes de contact avec un mélange 10% CO/air à température ambiante (a), puis après 3 minutes (b) et 30 minutes (c) de balayage sous air.

Figure 43 : Spectre IR du washcoat seul à dose croissante de NO pur à température ambiante.

Figure 44 : Spectre IR du washcoat à dose croissante de NO pur à température ambiante dans la zone d'interaction Cu2+-NO (2000-1850 cm-1).

Figure 45 : TPR-H2 du washcoat avant (▬) et après activation (▬).

Figure 46 : Spectre IR dans la région des hydroxyles (3800-3550 cm-1) du washcoat.

Figure 47 : Spectre IR dans la région 1750-1350 cm-1 du washcoat en fonction de la température de désorption de pyridine.

Figure 48 : Aire des signaux attribués aux sites acides de Brönsted (1544 cm-1) et de Lewis (1450 cm-1) en fonction de la température de désorption.

Figure 49 : Spectre IR dans la région 1800-1400 cm-1 du washcoat après saturation en NH3 et après thermo-désorption.

Figure 50 : Aire des signaux attribués aux sites acides de Brönsted (1485 cm-1) et de Lewis (1628 cm-1) après saturation en NH3 et en fonction de la température de désorption.

Figure 51 : Capacité de stockage en ammoniac (en µmolNH3/gphase $_{active}$ et gNH3/L $_{monolithe)}$ mesurée pendant les phases d'adsorption et de désorption.

Figure 52 : Thermo-désorption de NH3 après adsorption à différentes températures. Conditions d'adsorption : NH3 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Figure 53 : Thermo-désorption de NH3 après adsorption à 150°C sur catalyseur frais (▬) et pré-réduit sous NH3 (▬). Conditions d'adsorption : NH3 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Figure 54 : Influence de la présence d'eau (10 %) sur la capacité de stockage en ammoniac (en µmolNH3/g $_{phase\ active}$ et gNH3/L $_{monolithe)}$ mesurée pendant la phase d'adsorption.

Figure 55 : Influence de l'eau sur la thermo-désorption de NH3 après adsorption à 150°C. Conditions d'adsorption : NH3 = 440 ppm, H2O = 0-10%, CO2 9%, N2

Figure 56 : (A) Mesure de NO (▬), NO2 (▬) et NOX (▬) pendant la phase d'adsorption de NO2 à 150°C ; (B) TPD-NOX après adsorption à 150°C de NO2 seul (− −), NO2 + O2 (▬), NO2 + H2O (− −) et NO2 + O2 + H2O (▬). Conditions adsorption : NO2 = 440 ppm, O2 = 0-8,5%, H2O = 0-10%, CO2 = 9%,, N2.

Figure 57 : Fraction molaire de NO (en vert) et de NO2 (en rouge) en fonction de la température suivant les conditions opératoires : NO/O2 (trait continu), NO/O2/H2O (trait discontinu). Conditions : NO = 440 ppm, O2 = 8,5%, H2O = 0-10%, CO2 = 9%, N2 , pente 10°C/min.

Figure 58 : Résultats de thermo-désorption de NO (▬), NO2 (▬) et NOX (▬) après adsorption de NO+O2 à 50°C (A) et 150°C (B). Conditions d'adsorption : NO = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, N2 .

Figure 59 : Oxydation de NH3 en points stabilisés en fonction de la température. Conditions : NH3 = 440 ppm, O2 = 8,5%, H2O = 10%, CO2 = 9%, N2 .

Figure 60 : (A) Réactivité dans les conditions de Standard-SCR et (B) conversion NOX-NH3, sélectivité envers N2O en fonction de la température. Conditions : NH3 = 440 ppm, NO = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 61 : (A) Réactivité dans les conditions de Fast-SCR et (B) conversion NOX-NH3, sélectivité envers N2O en fonction de la température. Conditions : NH3 = 440 ppm, NO = NO2 = 220 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 62 : (A) Réactivité dans les conditions de NO2-SCR et (B) conversion NOX-NH3, sélectivité envers N2O en fonction de la température. Conditions : NH3 = 440 ppm, NO2 = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 63 : (A) Réactivité NH3-NO2 à 150°C en fonction du temps puis (B) thermo-désorption sous N2 avec NH3 (—), NO (—), NO2 (—), NOX (—), et N2O (—). Conditions : NH3 = 440 ppm, NO2 = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 64 : Conversion des NOX en conditions de Standard-SCR pour différentes formulations de zéolithe-Cu après vieillissement hydrothermal à 900°C pendant 1 heure sous 14%O2 + 5%H2O + 5%CO2 + N2. Conditions : NO = 350 ppm, NH3 = 350 ppm, O2 = 14%,H2O = 5%, CO2 = 5%, N2. [1]

Figure 65 : Conversion des NOX en conditions de Standard-SCR sur zéolithe-Cu après vieillissement hydrothermal sous 14%O2 + 5%H2O + 5%CO2 + N2. Conditions : NO = 350 ppm, NH3 = 350 ppm, O2 = 14%,H2O = 5%, CO2 = 5%, N2. [1]

Figure 66 : Conversion des NOX envers N2 et formation de N2O sur différents catalyseurs zéolithes-Cu avant (a) et après vieillissement hydrothermal à 800°C pendant 16 heures sous 10%H2O + 20%O2 + N2 (b). Conditions : NO = 350 ppm, NH3 = 350 ppm, O2 = 14%,H2O = 10%, N2. [3]

Figure 67 : Surface BET relative d'une zéolithe-Cu en fonction de la durée du vieillissement à différentes températures [1].

Figure 68 : TPR-H2 sur différents catalyseurs zéolithes-Cu avant (a) et après vieillissement hydrothermal à 800°C pendant 16 heures sous 10%H2O + 20%O2 + N2 (b) [3].

Figure 69 : Monolithe à l'état frais (a), après réduction sous hydrogène pur (b) et après réoxydation sous air (c).

Figure 70 : Spectre RMN de ^{27Al} du washcoat après traitement rédox.

Figure 71 : Spectre IR du washcoat du catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—), après 30 minutes de contact avec un mélange 10% CO/air à température ambiante (a), puis après 30 minutes de balayage sous air (b).

Figure 72 : Spectre IR du washcoat après traitement rédox à dose croissante de NO pur à température ambiante.

Figure 73 : Spectre IR du washcoat seul (—) et après traitement rédox (—) à forte dose de NO pur à température ambiante dans la zone d'interaction avec Cu2+-NO (2010-1850 cm-1).

Figure 74 : TPR-H2 du washcoat activé (—) et après traitement rédox (—).

Figure 75 : Spectre IR dans la région des hydroxyles (3800-3550 cm-1) du washcoat du catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—).

Figure 76 : Spectre IR dans la région 1650-1350 cm-1 du washcoat après traitement rédox en fonction de la température de désorption de pyridine.

Figure 77 : Thermo-désorption de NH3 après adsorption à 150°C sur catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—). Conditions d'adsorption : NH3 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Figure 78 : Influence de l'eau sur la thermo-désorption de NH3 après adsorption à 150°C sur catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—). Conditions d'adsorption : NH3 = 440 ppm, H2O = 10%, CO2 = 9%, N2.

Figure 79 : Thermo-désorption de NOX après adsorption de NO2 à 150°C sur le catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—). Conditions adsorption : NO2 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Figure 80 : Oxydation de NH3 et production de NOX et N2O en points stabilisés en fonction de la température pour le catalyseur frais (A) et après traitement rédox (B). Conditions : NH3 = 440 ppm, O2 = 8,5%, H2O = 10%, CO2 = 9% N2.

Figure 81 : Conversion des NOX (A), de NH3 (B), et sélectivité envers N2O (C) pour le catalyseur frais (—) et après traitement rédox (—) dans les conditions Standard-SCR, Fast-SCR et NO2-SCR respectivement. Conditions : NH3 = 440 ppm, NOX = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 82 : Surface microporeuse relative du washcoat seul pour différentes températures de vieillissement (♦ 750°C; ■ 850°C; ▲ 950°C) en fonction de la durée de vieillissement. La référence correspond aux données du washcoat seul ($S\mu$ = 383 m²/g).

Figure 83 : Diffractogrammes des échantillons à l'état frais et après vieillissement hydrothermal.

Figure 84 : Intensité relative de la bande à 2θ = 22,48° en fonction de la température (♦ 750°C; ■ 850°C; ▲ 950°C) et de la durée de vieillissement. La référence correspond aux données du catalyseur frais.

Figure 85 : Surface relative du signal à 55 ppm, correspondant à AlIV, en fonction de la température (♦ 750°C; ■ 850°C; ▲ 950°C) et de la durée de vieillissement.

Figure 86 : Spectre UV-visible sur Cu-BEA-750-16 et zoom à haute longueur d'onde (encart).

Figure 87 : Spectre IR du washcoat seul frais (—) et de Cu-BEA-750-16 (—), après 30 minutes de contact avec un mélange 10% CO/air à température ambiante (A), puis après 30 minutes de balayage sous air (B).

Figure 88 : Spectre IR dans la région 2300-1400 cm-1 de Cu-BEA-750-16 à dose croissante de NO pur à température ambiante.

Figure 89 : Spectre IR du catalyseur à l'état frais (—) et sur Cu-BEA-750-16 (—) à forte dose de NO pur à température ambiante dans la zone d'interaction avec Cu2+-NO (2010-1850 cm-1).

Figure 90 : TPR-H2 du washcoat activé et après vieillissement hydrothermal.

Figure 91 : Spectre IR dans la région des hydroxyles (3800-3550 cm-1) du washcoat seul (—) et de Cu-BEA-750-16 (—).

Figure 92 : Spectres IR dans la région 1650-1350 cm-1 de Cu-BEA-750-16 en fonction de la température de désorption de pyridine.

Figure 93 : Capacité de stockage en ammoniac (en µmolNH3/gphase $_{active)}$ à 150°C en fonction du traitement hydrothermal.

Figure 94 : Densité surfacique en ammoniac, exprimée en µmolNH3/g $_{phase\ active,}$ pour les échantillons activé et vieillis.

Figure 95 : Thermo-désorption de NH3 après adsorption à 150°C pour différents vieillissements. Conditions d'adsorption : NH3 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Figure 96 : Conversion des NOX (A), de NH3 (B), et sélectivité envers N2O (C) pour le catalyseur frais et après vieillissement dans les conditions Standard-SCR. Conditions : NH3 = 440 ppm, NO = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 97 : Conversion des NOX (A), de NH3 (B), et sélectivité envers N2O (C) pour le catalyseur frais et après vieillissement dans les conditions Fast-SCR. Conditions : NH3 = 440 ppm, NO = NO2 = 220 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Figure 98 : Conversion des NOX (A), de NH3 (B), et sélectivité envers N2O (C) pour le catalyseur frais et après vieillissement dans les conditions NO2-SCR. Conditions : NH3 = 440 ppm, NO2 = 440 ppm, O2 = 8,5%, CO2 = 9%, H2O = 10%, N2.

Index des tableaux

Tableau 1 : Normes d'émissions européennes en g/km pour les VP et VUL essence et Diesel [7].

Tableau 2 : Caractéristiques de quelques zéolithes utilisées en SCR [45-46].

Tableau 3 : Conditions opératoires des essais au BGS.

Tableau 4 : Caractéristiques physiques d'un pain catalytique.

Tableau 5 : Résultats des isothermes d'adsorption-désorption de N2 sur les différents échantillons.

Tableau 6 : Résultats d'analyse par FX sur échantillon complet broyé (cordiérite + washcoat).

Tableau 7 : Résultats d'analyse par FX sur washcoat seul.

Tableau 8 : Bandes caractéristiques de l'adsorption de CO sur zéolithe-Cu.

Tableau 9 : Bandes caractéristiques de l'adsorption de NO sur zéolithe-Cu.

Tableau 10 : Analyse des profils de TPR-H2 sur le washcoat avant et après activation.

Tableau 11 : Données quantitatives des essais d'adsorption-désorption de NO2 à 150°C suivant les conditions opératoires d'adsorption.

Tableau 12 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de N2 sur différents échantillons.

Tableau 13 : Capacité d'adsorption en NOX à 150°C en fonction du traitement. Conditions adsorption : NO2 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Tableau 14 : Températures et durées de vieillissement.

Tableau 15 : Analyse des données de TPR-H2 sur le washcoat après activation et vieillissement hydrothermal.

Tableau 16 : Capacité d'adsorption en NOX à 150°C en fonction du traitement. Conditions adsorption : NO2 = 440 ppm, CO2 = 9%, N2.

Annexes

Annexe A : Protocole de décollement du washcoat par choc thermique

Ce protocole de décollement par choc thermique a été appliqué à nos échantillons de catalyseur à l'état frais (sur les deux pains catalytiques), activé, ainsi que sur les échantillons vieillis hydrothermalement, et ayant subi le traitement rédox.

- **Liste du matériel nécessaire :**

  -gants grand froid, blouse, lunette de sécurité

  -dewar ou bonbonne sous pression pour l'azote liquide

  -sorbonne

  -bac à ultrasons

  -pince métallique

  -tamis 100 µm

  -béchers en verre de forme haute (2 par échantillons de monolithe à décollé)

  -spatule

  -pilluliers

- **Liste des fluides :**

  - azote liquide

  - eau permutée

  - air comprimé

- **Protocole**

Après avoir éliminer toutes traces de poussière à l'air comprimé, chaque échantillon de catalyseur est placé dans un des deux béchers, puis recouvert d'eau permutée. Le second bécher est rempli d'azote liquide. Les deux béchers sont placés sous la sorbonne.

À l'aide des pinces, plonger progressivement les échantillons de monolithe imbibés d'eau dans le bécher d'azote liquide. Une fois que la totalité de l'azote liquide s'est évaporé, récupérer l'échantillon avec l'aide de la pince et le plonger dans le bécher rempli d'eau. Placer le bécher dans le bac à ultrasons pendant au moins 20 minutes afin de séparer le washcoat du support.

Retirer le bécher de la cuve à ultrasons et renouveler les passages eau-azote liquide trois ou quatre fois, jusqu'à obtenir suffisamment de poudre de washcoat au fond du bécher d'eau. Rincer le

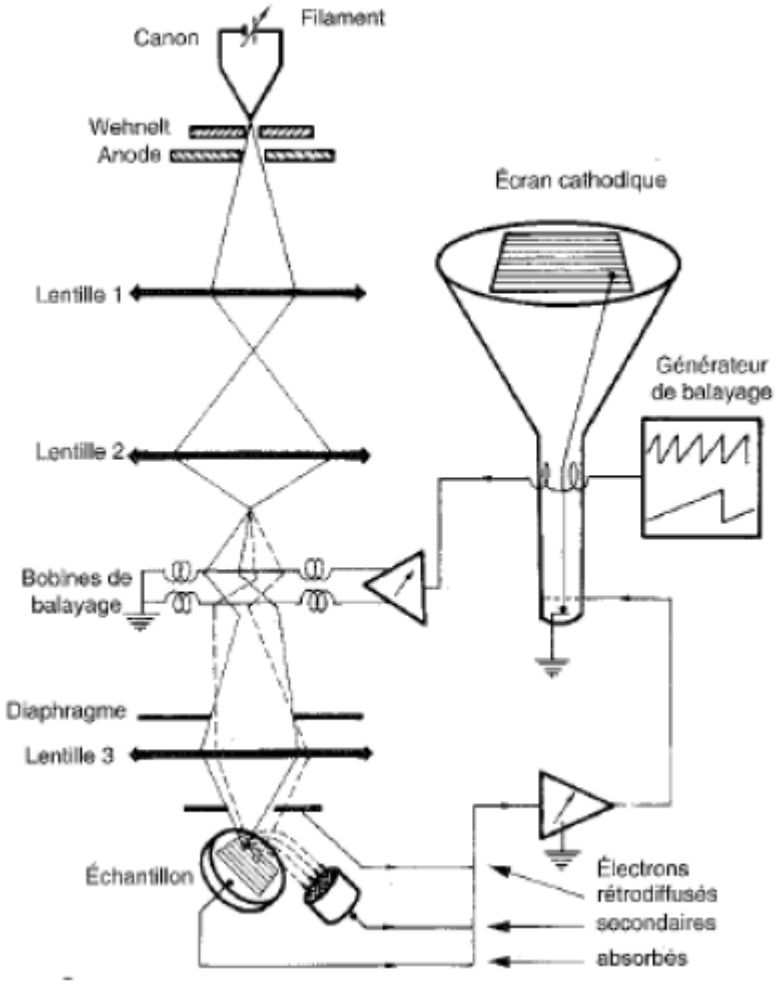
monolithe puis le retirer du bécher. Laisser décanter et attendre que toute l'eau se soit évaporée à l'air libre. Une fois toute l'eau évaporée, retirer les éventuels morceaux de cordiérite et tamiser la poudre de washcoat à 100 µm sans la broyer pour éviter de récupérer trop de cordiérite.

Récupérer la poudre tamisée qui sera caractérisée par les différentes techniques présentées dans ce rapport.

Annexe B : Techniques de caractérisation physico-chimique

- **<u>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</u> :**

La microscopie à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0,5 et 35 kV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition et composition élémentaire locale respectivement).



<u>Figure 99</u> : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

La figure ci-dessus représente une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique. Celle-ci doit être maintenue sous vide secondaire. En standard, un

microscope électronique à balayage est une colonne électronique équipée d'un détecteur d'électrons secondaires. De plus en plus fréquemment, on lui adjoint des détecteurs d'électrons rediffusés et de rayons X pour l'analyse chimique.

La mesure de l'énergie des rayons X émis par l'échantillon permet d'identifier les éléments présents dans le volume d'interaction. Tous les éléments sont détectables à partir du carbone. Les limites de détection sont de l'ordre de 0,3 % poids dans le meilleurs cas, de quelques pourcents pour les éléments légers.

Le mode d'analyse le plus courant est l'analyse qualitative. La sonde est fixe (pour une résolution spatiale de l'ordre du micromètre cube) ou balayée à grande vitesse (vidéo) pour l'analyse d'une fraction de surface de l'échantillon (de l'ordre du millimètre carré au maximum, l'épaisseur de la zone analysée restant de l'ordre de quelques microns). L'acquisition d'un spectre global est obtenue en quelques secondes. Ce spectre est un histogramme représentant le nombre de photons X détectés ayant une énergie donnée. Il permet d'identifier tous les éléments majeurs et mineurs présents dans le volume d'interaction.

Les cartographies X permettent de mettre en évidence la distribution en deux dimensions des éléments constitutifs d'une zone donnée de l'échantillon. Une cartographie, caractéristique d'un élément, est obtenue en associant à chaque point image le nombre d'impulsions détectées ayant l'énergie caractéristique d'une raie de l'élément. L'analyse par cartographie ne peut se faire dans un temps raisonnable que si le temps de comptage par point est faible (car le nombre de points par cartographie est élevé) ce qui limite son application à l'étude de la distribution des éléments majeurs.

- **Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 :**

Les zéolithes sont des matériaux poreux. Elles peuvent être caractérisées par leur surface spécifique, définie comme étant la surface superficielle ramenée à une masse d'échantillon (m^2/g dans notre cas). Cette surface spécifique peut être apportée à la fois par la finesse des particules constituant la poudre de l'échantillon mais aussi par sa porosité.

Ces matériaux sont également caractérisées par leur porosité, fonction de la taille des pores, de leur géométrie et de leur distribution. On distingue trois types de pores classés suivant leur taille On parlera de macropores dont le diamètre est de plus de 50 nm, de mésopores pour un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et de micropores pour un diamètre inférieur à 2 nm.

Afin de caractériser ce type de matériaux, un isotherme d'adsorption physique d'azote peut être réalisé. L'allure de l'isotherme va permettre de donner les caractéristiques texturales de notre catalyseur.

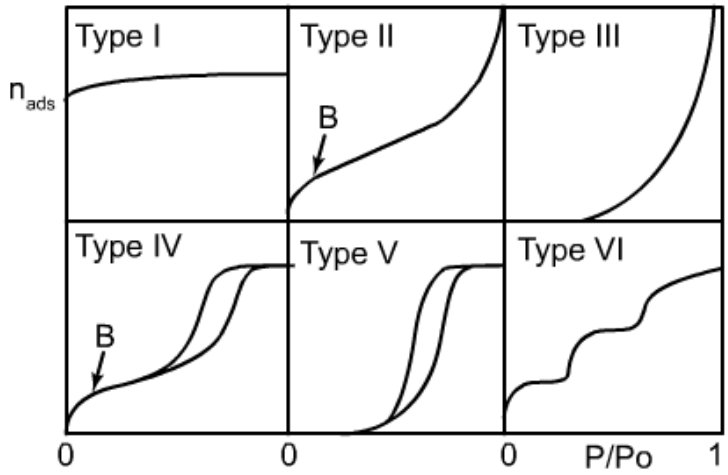


Figure 100 : Classification pour les différents isothermes d'adsorption/désorption. [1]

Sur la Figure 100 nous retrouvons la classification de ces isothermes qui est généralement admise [1] :

- Type I : caractéristique de solides microporeux possédant une faible surface externe (zéolithes, charbon actif ...);
- Type II : caractéristique des solides non poreux ou macroporeux, adsorption monocouche et multicouche;
- Type III : peu commun, se présente dans le cas de faibles interactions adsorbant/adsorbat;
- Type IV : proche d'un isotherme de type II mais avec une courbe d'hystérésis caractéristique d'une condensation capillaire dans les mésopores, adsorption monocouche et multicouche;
- Type V : rare, proche d'un isotherme de type III et obtenu avec certains adsorbants poreux;
- Type VI : caractéristique d'une adsorption multicouche sur une surface uniforme non poreuse.

En réalité, les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.

Le modèle BET est appliqué pour déterminer l'aire spécifique des différentes échantillons. L'expression suivante est utilisée, avec $0,05 < P/P_0 < 0,35$:

$$\frac{P}{V*(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m - C} \times \frac{P}{P_0}$$

V : volume chimisorbé

P : pression d'équilibre

P_0 : pression de la vapeur saturante,

C : constante physique caractéristique du système gaz-solide étudié

V_m : Volume de la monocouche adsorbée (cm^3/g)

Le tracé de $P/(V(P_0-P))$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et $C = 1 + \alpha/\beta$, avec α la pente et β l'ordonnée à l'origine de la droite. La courbe BET est alors calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{N * s * V_m}{V_M}$$

S_{BET} : surface spécifique ou surface BET ($m^2.g^{-1}$)
s : surface couverte par une molécule d'adsorbat ($1,62.10^{-19}$ m^2 pour l'azote)
N : nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23}$ atomes.mol^{-1})
V_M : volume molaire ($22,414.10^3$ $cm^3.mol^{-1}$)
V_m : Volume de la monocouche adsorbée ($cm^3.g^{-1}$)

Dans le cas de l'azote l'équation devient :

$$S_{BET} = 4,35 * V_m$$

- **<u>Diffraction des rayons X (DRX)</u> :**

La structure cristallographique des composés est déterminée par diffraction des rayons X. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallins du matériau selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

où d représente la distance entre deux plans i et i+1, λ est la longueur d'onde des rayons X, n est l'ordre de diffraction et θ représente l'angle de Bragg (voir figure ci-dessous).

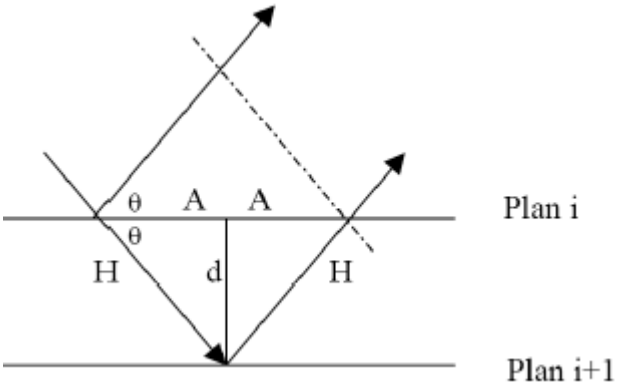


Figure 101 : Diffraction des rayons X par les plans d'une structure.

Les diffractogrammes (I = f(θ)) sont traités à l'aide du logiciel EVA. Chaque raie de diffraction correspond à un plan réticulaire défini par les indices de Miller (hkl). L'ensemble de ces raies définit de façon unique un composé cristallin. L'analyse de la position des raies de diffraction, en lien avec leur intensité respective, permet en s'appuyant sur la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data), de retrouver la structure cristalline de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre Siemens D5005 Bragg- Brenato θ-θ à anticathode en cuivre (40 kV, 40 mA) équipée d'un monochromateur pour sélectionner la raie Kα1 (0,15406 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des angles (en 2θ) compris entre 20° et 80°, avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 2 secondes par pas.

Annexe C : Description des analyseurs (BGS)

- **Analyseur de NO/NO_X** :

Le modèle utilisé est un Environnement SA - TOPAZE 32M dont le principe de mesure est basé sur la chimiluminescence.

L'analyseur transforme de l'oxygène issu d'air synthétique en ozone qui réagit avec NO pour produire NO_2 dans un état électroniquement excité. En retournant à l'état fondamental ces molécules émettent des photons :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h$$

La quantité d'énergie émise, mesurée et amplifiée par un tube photomultiplicateur associé à un amplificateur électronique, est directement proportionnelle à la production de NO_2^*, et par conséquent à la concentration de NO initiale. L'analyse de NO_2 est identique à celle de NO, si ce n'est qu'avant de pénétrer dans la chambre de réaction, NO_2 est transformé par effet thermo-catalytique selon la réaction :

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$

Ainsi la réponse est proportionnelle au NO total dans l'échantillon converti. C'est-à-dire à la somme de la quantité de NO présente au départ dans l'échantillon et de celle de NO résultant de la réduction de NO_2.

À noter la présence d'interférence pour cet analyseur pour la mesure de NO_2 en présence de NH_3 dans le mélange de gaz.

- **Analyseur O_2** :

Le modèle utilisé est un SIEMENS dont le principe est d'utiliser les propriétés liées au paramagnétisme de l'oxygène. Un gaz placé dans un champ magnétique hétérogène est soumis à une force, dirigée dans le sens des champs magnétiques croissants si ce gaz est paramagnétique ou dirigée dans le sens des champs magnétiques décroissants si ce gaz est diamagnétique. Cette force est proportionnelle à la valeur de susceptibilité magnétique du gaz. La possibilité d'utiliser ce phénomène pour l'analyse de l'oxygène est liée à la valeur très élevée de sa susceptibilité magnétique par rapport à celle des autres gaz qui sont pour la plupart faiblement diamagnétiques.

Le mélange de gaz à doser est divisé en deux à l'entrée du circuit de mesure de la cellule puis s'écoule à travers deux circuits de mesure. Ces derniers sont placés dans l'entrefer d'un aimant

permanent muni d'un pôle tournant, donnant un champ magnétique périodique alternativement dirigé sur chacun des deux tubes de mesure. Lorsque le gaz traverse les tubes de mesure et que la susceptibilité magnétique n'est pas nulle, il est sollicité par des forces dirigées dans le sens des champs magnétiques croissants. Dans chacun des tubes, les forces seraient normalement égales et de sens contraire. Pour obtenir une force résultante positive, dans le cas des gaz paramagnétiques, on crée une dissymétrie de susceptibilité magnétique en chauffant en permanence une partie des tubes de mesure soumis au gradient de champ magnétique au moyen d'une résistance électrique. Il apparaît alors dans les tubes de mesure des variations de pression modulées à la fréquence du champ magnétique périodique créé par la rotation du pôle tournant de l'aimant permanent. Ces variations de pression sont transmises à un microphone à condensateur qui les transforme en un courant proportionnel à la teneur en O_2 du mélange analysé.

L'interférent de cet analyseur est les NO_X.

- **<u>Analyseur de CO, CO_2 et N_2O</u>** :

Les modèles utilisés sont SIEMENS et NGA 2000 pour mesurer respectivement CO/CO_2 et le N_2O.

Deux propriétés fondamentales sont à la base du dosage des gaz par adsorption de rayonnement infrarouge. Tout d'abord, tous les gaz à l'exception des monoatomiques et des diatomiques constitués par deux atomes identiques, possèdent un spectre d'adsorption dans l'infrarouge. Pour finir, à chacun d'eux, correspond des longueurs d'ondes caractéristiques.

Lorsqu'un faisceau infrarouge d'intensité I_0, de longueur d'onde λ, traverse une cellule de longueur l remplie d'un mélange gazeux contenant un gaz X absorbant et de concentration c, il possède en sortie une intensité restante I égale à :

$$I = I_0 . e^{-\varepsilon c l} \qquad \textit{Loi de Beer-Lambert}$$

Pour effectuer le dosage du mélange contenant le gaz X, il suffit donc de mesurer les radiations restantes caractéristiques. L'analyseur utilise une source infrarouge non sélective placée au centre d'un obturateur cylindrique tournant. Le rayonnement issu de la source est réfléchi alternativement par deux miroirs qui renvoient ainsi les deux faisceaux vers les cellules de mesure et de référence. La cellule de référence est remplie de gaz non absorbant. La cellule de mesure, quant à elle, est traversée par le gaz à mesurer. Les rayonnements résultants pénètrent dans un récepteur sélectif, constitué de deux cuves remplies du gaz X pur.

Si le gaz X recherché est contenu dans le mélange gazeux à analyser, le rayonnement caractéristique restant après passage dans le tube de mesure est d'autant plus atténué que la

concentration est grande. En revanche, le même rayonnement, après passage dans le tube de référence, ne subit aucun affaiblissement. Dans le récepteur, la masse de gaz de la cuve est chauffée différemment selon qu'elle reçoit le rayonnement résultant après la traversée du tube de mesure ou celui sortant du tube de référence. La différence de température se traduit par une variation de pression qui agit sur une membrane constituant l'armature mobile d'un condensateur microphonique. La variation de capacité ainsi obtenue est transformée en un signal électrique proportionnel à la concentration du gaz à analyser.

Les analyseurs CO et CO_2 ont un interférent, N_2O tandis que l'analyseur de N_2O a plusieurs interférents qui sont le CO et NO.

- **<u>Analyseur de NH_3</u>** :

Le modèle utilisé est le modèle EXM400 de la société Téthys.

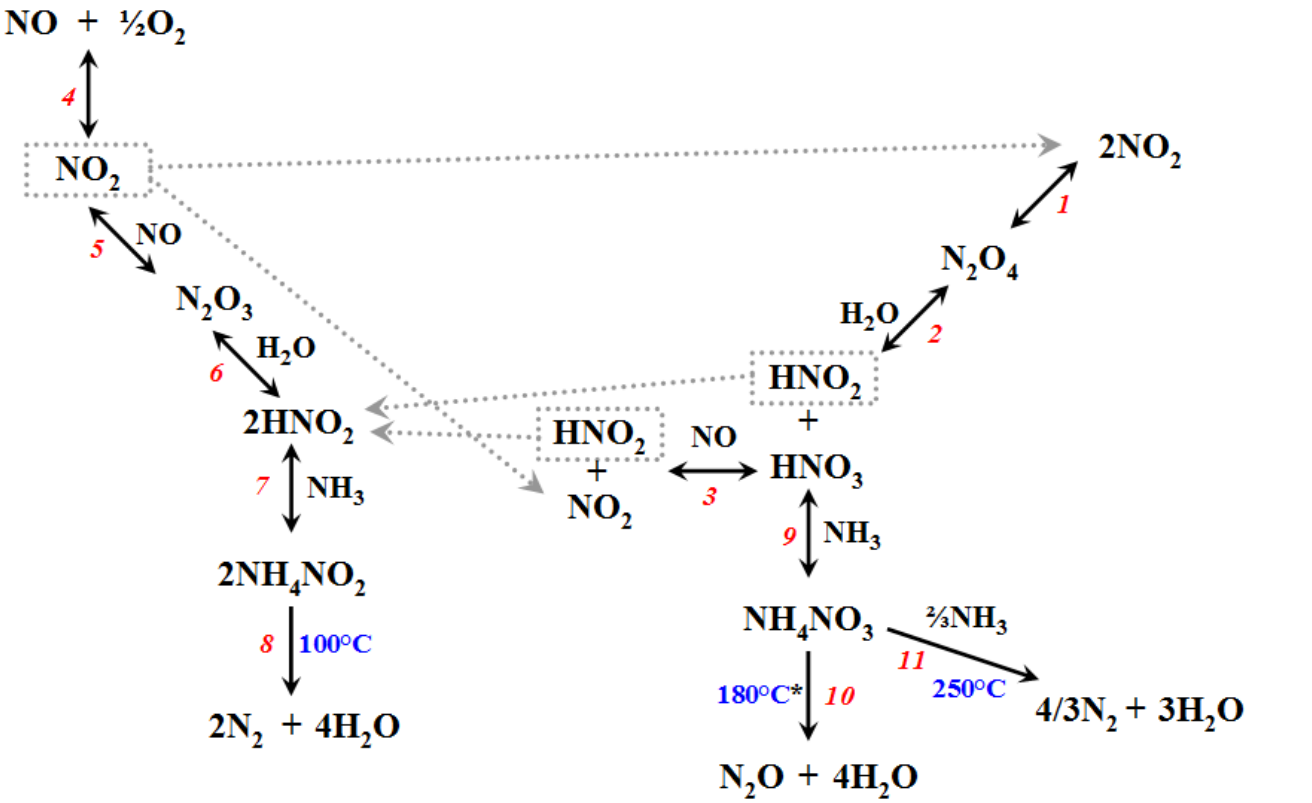
Le principe de mesure est basé sur l'absorption UV du spectre de NH_3. Lorsque l'échantillon à analyser circule dans la cellule, l'analyseur mesure à nouveau le signal transmis afin d'obtenir un spectre d'adsorption grâce à la loi de Beer-Lambert suivante :

$$[Abs] = \log l_{in}/l_{out}$$

À partir de ce spectre d'adsorption et en utilisant les algorithmes appropriés, l'analyseur est capable de déterminer la concentration de la plupart des gaz qui composent l'échantillon. Les valeurs de la pression et de la température sont prises en compte pour compenser leurs influences sur la mesure. Le spectre d'absorption de NH_3 a une périodicité typique. Une transformée de Fourier rapide (FFT) est effectuée sur ce spectre d'absorption afin d'extraire cette périodicité et de calculer la concentration de NH_3.

À noter la présence d'interférence pour cet analyseur pour la mesure de NH_3 en présence de NO_2 dans le mélange de gaz.

Annexe D : Schéma réactionnel de NH_3-SCR



**température de décomposition de NH_4NO_3 en absence de catalyseur*

Étude d'un catalyseur commercial de NH_3-SCR à base de zéolithe échangée au cuivre : activité catalytique, sélectivité, stabilité hydrothermale

Résumé :

La Réduction Catalytique Sélective (SCR) par l'ammoniac, ou l'urée, est un procédé connu de post-traitement permettant de réduire efficacement les oxydes d'azote émis par les motorisations Diesel, en azote et en eau. Les zéolithes échangées au cuivre sont parmi les meilleures formulations pour une application sur véhicules légers, puisque efficaces sur une large zone de température. Le but de cette thèse était d'étudier la stabilité hydrothermale de ce type de catalyseur. L'approche utilisée au cours de ce travail repose sur l'étude des différentes fonctionnalités d'un catalyseur commercial de NH_3-SCR présent sous forme de monolithe, à l'état frais et pour différentes conditions de vieillissement, au Banc Gaz Synthétique couplée à une analyse physico-chimique précise de la phase active du catalyseur. Ceci nous a permis de comprendre les phénomènes de désactivation intervenant au cours d'un vieillissement hydrothermal et de mesurer leur impact sur l'activité et la sélectivité de ce type de catalyseur. Après traitement hydrothermal, on assiste à une désalumination plus ou moins importante de la zéolithe, pouvant conduire à l'effondrement de sa structure, ainsi que d'importantes modifications au niveau du cuivre dès les plus faibles températures de vieillissements. Les résultats ont montré l'importance de maintenir une teneur minimal de cuivre en position d'échange, afin de conserver une capacité de stockage en ammoniac suffisante, mais surtout pour garantir une bonne efficacité à basse température en SCR du NO. Le maintien de la structure de la zéolithe semble essentiel pour que le catalyseur conserve une bonne efficacité et sélectivité au cours du temps.

Mots clés : NH_3, oxydes d'azote, SCR, gaz d'échappement Diesel, Cu-zéolithe, monolithe commercial, vieillissement.

Study of a commercial copper-exchanged zeolite based catalyst for NH_3-SCR: catalytic activity, selectivity, hydrothermal stability

Abstract:

The Selective Catalytic Reduction (SCR) by ammonia, or urea, is a well-known after-treatment process used for converting efficiently the nitrogen oxides, emitted by Diesel engines, into nitrogen and water. Copper-exchanged zeolites are among the most efficient formulations for light-duty applications, since effective over a wide temperature-range. The aim of this thesis is to study the hydrothermal stability of this type of catalyst. The approach used is this work is based on the study of the catalytic properties of a fresh commercial monolith catalyst for NH_3-SCR in fresh and after different ageing conditions, at synthetic gas test bench, coupled with a comprehensive physicochemical analysis of the catalyst active phase. This allowed us to understand the deactivation phenomena occurring during a hydrothermal ageing and the impact on the catalyst activity and selectivity. A hydrothermal treatment induces a dealumination of the zeolite, into a more or less significant extent, which can lead to its collapse, as well as important modifications of the copper sites, even at low ageing. The results showed the importance to maintain a minimal copper content into exchanged sites, in order to retain a sufficient ammonia storage capacity, and especially to provide a good efficiency for the SCR of NO at low temperature. The preservation of the zeolite structure seems to be essential in order to maintain the catalyst efficiency and selectivity over time.

Key words: NH_3, nitrogen oxide, SCR, Diesel exhaust gas, Cu-zeolite, commercial monolith, ageing.