## UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG (STRASBOURG I)

# THESE

pour obtenir le grade de

# **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR**

Discipline : CATALYSE

# Absorption - réduction des NO<sub>x</sub> provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés

Présentée et soutenue publiquement par

### Miguel-Angel GOMEZ-GARCIA

20 décembre 2004

Membres du jury

Pr. G. DJEGA-MARIADASSOU Pr. M. DATURI Pr. F. GARIN Pr. A. KIENNEMANN Dr. V. PITCHON Dr. F. DELACROIX

Rapporteur externe Rapporteur externe Rapporteur interne Directeur de thèse Membre invité Membre invité

#### **Remerciements**

Je tiens tout d'abord vivement à remercier le professeur Alain Kiennemann de m'avoir accueilli au sein de son équipe, d'avoir été toujours disponible pour répondre à mes questions, pour partager ces connaissances et compétences.

Je remercie également à l'Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, por haberme brindado la comisión de estudios y el apoyo durante estos tres años de tésis.

Tous mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aide à réaliser ce travail : à Mme Suzanne Libs, M. Yvan Zimmermann et M. Pierre Bernhardt pour ses innombrables qualités qui ont permis de venir à bout des difficultés techniques rencontrées en la conception et mise au point du bâti catalytique ; au docteur V. Pitchon pour son encadrement, les précieuses discussions et sa bonne humeur ; à Mme R. Touroude qui m'a initié au technique de spectroscopie de rayons X. Je suis reconnaissant de m'avoir consacré une partie de son temps pour réaliser une étude de caractérisation par XPS. Je remercie également à tous les autres membres du laboratoire : A. C. Roger, C. Petit, C. Courson, M. Bacri et F. Jacky.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner et juger mon travail.

Tous mes remerciements vont aussi pour mes amis :

Javier : Gracias por ser parte de este sueño, por ser mi hermano. Kevin, Edison, Luces, Ana Maria, Paula, doña Adela, don Angel : Gracias por el apoyo constante y el cariño incondicional que siempre me han brindado. Andrés Rosales : Gracias por todo ... mil gracias. Profesor Luis Carvallo y Gerardo : Gracias por sus consejos y por la amistad. Chciatbym podziękować Rodzinie Dobrosz za mitość jaką mnie obdarzyli. Dziękuję bardzo, ze mogtem się poczuć częścią waszej rodziny. Dla moje Izy ... Dziękuję bardzo za tuoją mitość, za nosze marzenia, za nadzieję ...

Un très grand merci a mis Padres, a mi Hermano y a Luzmila por el apoyo constante durante toda mi vida. A ellos va dedicado este trabajo.

Je transmets également mes remerciements chaleureux pour tous les bons moments passés ensemble à tous mes amis et collègues du laboratoire, spécialement à Darek, Svetlana, Sébastien, Iza, Loïc, Marta, Yvonne, Fatima, Anjia, Thomas, Lara, Anne et Christian ... et ceux que j'ai pu oublier me pardonne.

Enfin, je tiens à remercier à l'ADEME pour avoir financé ce projet.

# Sommaire

# Chapitre 1. Etude bibliographique

Introduction	1
1.1. Généralités sur la combustion	2
1.2. Les oxydes d'azote ( $NO_x$ )	4
1.2.1. $NO_x$ thermique	6
1.2.2. $NO_x$ carburants	8
1.2.3. $NO_x$ rapides	8
1.3. L'impact des $NO_x$	9
1.3.1. Toxicité	9
1.3.2. Impact sur l'environnement	9
1.4. Contrôle des émissions	10
1.5. Approches actuelles pour la réduction des $NO_x$ provenant de sources fixes	11
1.5.1. Réduction catalytique sélective des $NO_x$	13
1.5.2. Conclusions sur la réduction catalytique sélective des $NO_x$	15
1.6. Nouvelles techniques pour l'élimination des $NO_x$	15
1.6.1. Recirculation sélective des $NO_x$ (SNR)	15
1.6.2. Stockage et réduction des $NO_x$ (NSR)	15
1.6.3. Régénération des matériaux pour le piégeage des $NO_x$	16
1.6.3.1. Processus d'Oscillation de Pression (PSA)	17
1.6.3.2. Processus d'Oscillation de Thermique (TSA)	18
1.6.3.3. Cycles d'oxydation-réduction	18
1.6.4. Conclusions sur les nouvelles techniques pour	
l'élimination des $NO_x$	18
1.7. Matériaux pour le piégeage des $NO_x$	18
1.7.1. Oxydes métalliques	19
1.7.1.1. Oxydes de métaux de transition	19
1.7.1.2. Oxydes de terres rares	20
1.7.1.3. Oxydes alcalino-terreux	22
1.7.2. Spinelles $(AB_2O_4)$	25
1.7.3. Perovskites (ABO <sub>3</sub> )	25
1.7.4. Structures à double couche, $La_{2-x}Ba_xSrCu_2O_6$	27
1.7.5. Hydrotalcites	29
1.7.6. Zéolithes	30
1.7.7. Matériaux carbonés	32
1.7.8. Hétéropolyacides	34
1.7.9. Conclusions sur les matériaux pour le piégeage des $NO_x$	40
1.8. Objectifs de ce travail	41
Références bibliographiques	43

## Chapitre 2. Matériaux et méthodes

Introduction	51
2.1. Description de l'appareillage	51
2.1.1. Conditions de test	51
2.1.2. Description du système réactionnel	53
2.1.3. Procédure standard des tests	54
2.1.3.1. Procédure avec montée en température contrôlée	55
2.1.3.2. Procédure en isotherme	56
2.2. Préparation des supports	58
2.2.1. Oxydes mixtes	58
2.2.1.1. Supports $Ce_xZr_{4-x}O_8$	58
2.2.1.2. Supports $Ti_x Zr_{1-x}O_4$	59
2.2.2. Catalyseurs supportés	60
2.3. Techniques de caractérisation des catalyseurs	60
2.3.1. Morphologie et propriétés texturales	60
2.3.1.1. Surface spécifique B.E.T. $(S_{BET})$	60
2.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	61
2.3.1.3. Microscopie électronique à transmission (TEM)	62
2.3.2. Caractérisations de surface	62
2.3.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)	62
2.3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)	63
2.3.3. Caractérisation de cœur	64
2.3.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	64
2.3.3.2. Réduction en Température Programmée (TPR)	65
2.3.3.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	66
Références bibliographiques	67

# Chapitre 3. Caractérisation et sélection des systèmes catalytiques utilises pour le piégeage et la réduction des $NO_x$

Introduction	69
3.1. Caractérisation of $H_3PW_{12}O_{40}$ ·6 $H_2O$ (HPW)	71
3.1.1. Caractérisations texturales et morphologiques de HPW	71
3.1.2. Stabilité thermique	74
3.1.3. Etat cristallin	75
3.1.4. Effet d'imprégnation par les métaux nobles	76
3.1.5. Conclusions concernant la caractérisation de systèmes	
HPW et HPW – métal	79
3.2. Caractérisation des catalyseurs à base de $Ce_xZr_{4-x}O_8$	81
3.2.1. Caractérisations texturales et morphologiques de Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub>	81
3.2.2. Cristallinité des supports $Ce_xZr_{4-x}O_8$	82
3.2.3. Réductibilité des supports $Ce_xZr_{4-x}O_8$	85

3.2.4. Caractérisation de la composition de surface des supports	88
$Ce_{x}Zr_{4-x}O_{8}$	
3.2.5. Imprégnation des supports $Ce_xZr_{4-x}O_8$ par HPW	90
3.2.6. Conclusions concernant la caractérisation des systèmes	
catalytiques à base de $Ce_xZr_{4-x}O_8$	95
3.3. Caractérisation des supports $Zr_{x}Ti_{1-x}O_{4}$	97
3.3.1. Caractérisations texturales et morphologiques de $Zr_xTi_{1-x}O_4$	97
3.3.2. Cristallinité des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$	98
3.3.3. Réductibilité des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$	100
3.3.4. Caractérisation de la composition de surface des supports	
$Zr_{x}Ti_{1-x}O_{4}$	101
3.3.5. Imprégnation des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$ par HPW	102
3.3.6. Conclusions concernant la caractérisation des systèmes	
catalytiques à base de $Zr_xTi_{1-x}O_4$	104
Références bibliographiques	105

# Chapitre 4. Etude des propriétés de piégeage et de désorption des $NO_x$

Introduction	107
4.1. Rappels sur l'absorption et la désorption des $NO_x$ avec $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$	109
4.1.1. Processus d'absorption et de désorption sur HPW	109
4.1.2. Influence de différents paramètres sur l'absorption des $NO_x$	
sur HPW	110
4.1.2.1. Influence de la température sur la capacité et sur	
l'efficacité d'absorption	111
4.1.2.2. Influence de l'addition d'un métal noble sur les performances	
de HPW en piégeage des $NO_x$	112
4.1.3. Conclusions concernant le piégeage et la désorption des $NO_x$	
avec HPW et HPW-métal	113
4.2. Piégeage et désorption des $NO_x$ sur $Ce_xZr_{4-x}O_8$ et $HPW/Ce_xZr_{4-x}O_8$	115
4.2.1. Adsorption des $NO_x$ sur $Ce_xZr_{4-x}O_8$	115
4.2.2. Stockage et désorption des $NO_x$ sur HPW supporté	
$sur Ce_x Zr_{4-x}O_8$	117
<i>4.2.3. Influence de quelques paramètres sur le stockage des NO<sub>x</sub></i>	118
4.2.3.1. Influence de la quantité de HPW déposé sur le support	118
4.2.3.2. Influence de la température	119
4.2.4. Mécanisme de stockage des $NO_x$ avec $HPW/(Zr/Ce = 0,5)$	120
4.2.5. Résistance à l'empoisonnement par $SO_2$	122
4.2.6. Conclusions sur le stockage et la désorption des $NO_x$ sur	123
les systèmes HPW/ Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub>	
4.3. Piégeage et désorption des $NO_x$ sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$ et $HPW/Zr_xTi_{1-x}O_4$	125
4.3.1. Adsorption des $NO_x$ sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$	125
4.3.2. Stockage et désorption des $NO_x$ sur HPW supporté	
sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$	125

4.3.3. Influence de quelques paramètres sur le stockage des $NO_x$	127
4.3.3.1. Influence de la quantité de HPW déposé sur le support	127
4.3.3.2. Influence de la température	127
4.3.4. Mécanisme de stockage des $NO_x$ avec $HPW/(Zr/Ti = 0,5)$	128
4.3.5. Résistance à l'empoisonnement par $SO_2$	129
4.3.6. Conclusions sur le stockage et la désorption des $NO_x$ sur	
les systèmes HPW/ $Zr_{x}Ti_{1-x}O_{4}$	129
Références bibliographiques	131

# Chapitre 5. Etude des propriétés de stockage et de réduction des NO<sub>x</sub> avec HPW-métal /support

Introduction	133
5.1. Réduction par le CO et l'hydrogène des $NO_x$ stockés	135
5.1.1. Réduction des NO <sub>x</sub> absorbés avec HPW	135
5.1.2. Choix du métal – données bibliographiques	139
5.1.3. Réduction des NO <sub>x</sub> stockés avec HPW-Métal	143
5.1.3.1. HPW-Pt	143
5.1.3.2. HPW-Rh	146
5.1.3.3. HPW-Pd	146
5.1.3.4. Conclusions sur la réduction des $NO_x$ stockés avec des	150
systemes HPW-metal	152
5.1.4. Réduction des $NO_x$ stockés avec un catalyseur (HPW- métal)/support	153
5.1.4.1. Catalyseurs supportes sur $(Zr/Ce = 0,5)$	153
5.1.4.2. Catalyseurs supportés sur $(Zr/Ti = 0,5)$	155
5.1.4.3. Conclusions sur la réduction des $NO_x$ stockés avec des	
systèmes HPW-métal/support	156
5.1.5. Cycles courts	157
5.1.5.1. Cycles courts avec HPW-métal	157
5.1.5.2. Cycles courts avec HPW-métal supporté	160
5.1.5.3. Résistance à l'empoisonnement par $SO_2$	162
5.1.5.4. Conclusions sur les résultats obtenus au cours de cycles courts	165
5.2. Réduction par le méthane des $NO_x$ stockés	167
5.2.1. Cycles longs	167
5.2.2. Conclusions sur les cycles longs	168
5.2.2. Cycles courts	169
5.2.2.1. Catalyseurs HPW-métal	169
5.2.2.1.1. CH4 comme gaz réducteur	169
5.2.2.1.2. $CH_4 + H_2$ comme gaz réducteurs	170
5.2.2.2. Cycles courts avec HPW-métal supports	173
5.2.3. Résistance à l'empoisonnement par $SO_2$	178
5.2.4. Conclusions sur les cycles courts	180
5.3. Réduction par le méthanol des $NO_x$ stockés	181
5.3.1. Catalyseurs HPW-métal	181

5.3.2. Catalyseurs HPW-métal supportés	184
5.3.3. Résistance à l'empoisonnement par $SO_2$	190
5.3.4. Conclusions sur la réduction par le méthanol des $NO_x$ stockés	191
5.4. Réduction par l'hexane des NO <sub>x</sub> stockés	193
5.4.1. Catalyseurs HPW-métal	193
5.4.2. Catalyseurs HPW-métal supportés	196
5.4.3. Conclusions sur la réduction par l'hexane des NO <sub>x</sub> stockés	198
5.5. Mécanisme pour la réduction des $NO_x$	199
5.5.1. Données bibliographiques sur le mécanisme de réduction des $NO_x$	199
5.5.1.1. Mécanisme avec les métaux du groupe du platine	199
5.5.1.2. Mécanisme avec les zéolithes ou les oxydes	199
5.5.2. Considérations sur le mécanisme de réduction des NO <sub>x</sub> avec le système	
catalytique (HPW-métal)/support	202
5.5.2.1. Réduction par le CO et $H_2$ des NO <sub>x</sub> stockés	202
5.5.2.2. Réduction par le méthane des $NO_x$ stockés	204
5.5.2.3. Réduction par le méthanol des $NO_x$ stockés	204
5.5.3. Conclusion sur le mécanisme de réduction des $NO_x$ avec le système	
catalytique (HPW-métal)/support	205
Références bibliographiques	207
Conclusions générales et perspectives	211

#### Annexes

# 1

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### <u>Résumé</u>

Dans ce chapitre, les problèmes liés à l'émission des  $NO_x$ , les sources et les possibilités pour leur contrôle seront présentés. Après une brève introduction, une description des sources fixes des  $NO_x$  et de leurs niveaux d'émissions sera faite. Les problèmes reliés à l'environnement et la santé seront aussi évoqués. Par la suite, les règlements et les tendances d'émission sont récapitulés. Après avoir décrit les principaux aspects du problème d'émission des  $NO_x$ , les approches pour son élimination seront passées en revue. La situation actuelle concernant les solutions catalytiques liées à ce problème est discutée avec un accent particulier sur les matériaux de piégeage des  $NO_x$ . Les mécanismes de piégeage seront analysés et discutés en soulignant les points de convergences et de désaccords. En conclusion, la technique pour l'élimination des  $NO_x$  et les systèmes catalytiques retenus seront décrits ainsi que les objectifs et la structure de cette thèse.

Introduction	1
1.1. Généralités sur la combustion	2
1.2. Les oxydes d'azote ( $NO_x$ )	4
1.2.1. $NO_x$ thermique	6
1.2.2. $NO_x$ carburants	8
1.2.3. $NO_x$ rapides	8
1.3. L'impact des $NO_x$	9
1.3.1. Toxicité	9
1.3.2. Impact sur l'environnement	9
1.4. Contrôle des émissions	10
1.5. Approches actuelles pour la réduction des NO <sub>x</sub> provenant de sources fixes	11
1.5.1. Réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub>	13
1.5.2. Conclusions sur la réduction catalytique sélective des NO <sub>x</sub>	15
1.6. Nouvelles techniques pour l'élimination des NO <sub>x</sub>	15
1.6.1. Recirculation sélective des NO <sub>x</sub> (SNR)	15
1.6.2. Stockage et réduction des NO <sub>x</sub> (NSR)	15
1.6.3. Régénération des matériaux pour le piégeage des $NO_x$	16
1.6.3.1. Processus d'Oscillation de Pression (PSA)	17
1.6.3.2. Processus d'Oscillation de Thermique (TSA)	18
1.6.3.3. Cycles d'oxydation-réduction	18
1.6.4. Conclusions sur les nouvelles techniques pour l'élimination des $NO_x$	18
1.7. Matériaux pour le piégeage des NO <sub>x</sub>	18
1.7.1. Oxydes métalliques	19
1.7.1.1. Oxydes de métaux de transition	19
1.7.1.2. Oxydes de terres rares	20
1.7.1.3. Oxydes alcalino-terreux	22
1.7.2. Spinelles ( $AB_2O_4$ )	25
1.7.3. Perovskites (ABO <sub>3</sub> )	25
1.7.4. Structures à double couche, La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> SrCu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	27
1.7.5. Hydrotalcites	29
1.7.6. Zéolithes	30
1.7.7. Matériaux carbonés	32
1.7.8. Hétéropolyacides	34
1.7.9. Conclusions sur les matériaux pour le piégeage des NO <sub>x</sub>	40
1.8 Objectifs de ce travail	41
Références bibliographiques	42

#### Introduction

L'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie conduit à une formation importante de gaz nuisibles à l'environnement tels que les oxydes d'azote  $(NO_x)$ , les oxydes de soufre (SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Les NO<sub>x</sub> sont à l'origine de phénomènes environnementaux inquiétants tels que les pluies acides, la formation de brouillard oxydants, la diminution de la couche supérieure d'ozone et sa concentration trop importante couches basses atmosphère dans les de notre Au cours des trente dernières années de gros efforts ont été entrepris pour résoudre le problème posé par les NOx et de nombreuses techniques pour limiter leur formation ont été développées. Cela n'est cependant pas suffisant et un contrôle de plus en plus sévère de l'émission des NO<sub>x</sub> sera nécessaire dans le futur. Par exemple, en France, les émissions de NO<sub>x</sub> ont été estimées en 2001 à 1378 milliers de tonnes, montrant une tendance à la baisse par rapport à la période précédente. Cette tendance est due principalement aux développements de nouvelles techniques de destructions catalytiques des NO<sub>x</sub> particulièrement dans le secteur automobile. Cependant, ces émissions de NO<sub>x</sub> sont encore de 37% plus élevées que l'objectif fixé par le protocole de Göteborg pour 2010 (CITEPA, 2002). Pour faire face à ces demandes, les technologies de contrôle d'émissions devront être améliorées constamment. Actuellement, l'élimination des NO<sub>x</sub> des gaz émis est réalisée selon deux méthodes principales :

- ✓ le catalyseur trois voies (TWC) mis en place pour les véhicules à essence,
- ✓ la réduction catalytique sélective (SCR) des  $NO_x$  par  $NH_3$  efficace pour les sources d'émissions fixes.

La technologie TWC est maintenant une technologie reconnue pour la réduction catalytique des NO<sub>x</sub> provenant des véhicules à essence opérant dans des conditions de rapport air/essence stœchiométrique. Par contre, il n'y a actuellement pas encore de technologie émergente pour la diminution catalytique des  $NO_x$  produits par les véhicules à moteur diesel ou à mélange pauvre en hydrocarbures ("lean-burn"). La principale difficulté est de trouver un système catalytique performant, fonctionnant dans une gamme étroite de température et résistant à l'empoisonnement par les oxydes de soufre. Le développement de moteurs "lean-burn" et diesel performants a conduit à de nouveaux challenges dans la mise au point de systèmes efficaces pour contrôler la formation des  $NO_x$ . La réduction directe des  $NO_x$  par les hydrocarbures imbrûlés à la sortie du moteur a été la première technologie testée mais sans grand succès. L'addition d'hydrocarbures a alors été effectuée indépendamment et directement à l'entrée du catalyseur. Bien que cette addition conduise à une réduction substantielle des  $NO_x$  en laboratoire, les constructeurs automobiles ne peuvent pas proposer actuellement une solution techniquement réaliste pour les voitures. Une approche alternative à la solution catalytique est celle basée sur l'adsorption des  $NO_x$ . Dans ce procédé, les  $NO_x$  sont piégés sur un adsorbant (NOx "trap") lorsque le mélange air/essence est pauvre en hydrocarbures et le piège à  $NO_x$  est régénéré au cours d'une courte période en conditions riches (excès d'hydrocarbures). Cette technique a été appliquée au Japon et en Suède, mais dans les autres pays européens le procédé par piège à  $NO_x$  reste inopérant sur une longue période à cause de quantités trop importantes de dérivés soufrés présentes dans les hydrocarbures utilisés (Shelef et McCabe, 2000).

Dans le cas des sources d'émissions fixes, la réduction catalytique sélective de  $NO_x$  par  $NH_3$  est actuellement la méthode la plus utilisée pour les sources stationnaires. Parmi les avantages à utiliser  $NH_3$  comme agent réducteur ont notera particulièrement la sélectivité

élevée de la réaction de  $NH_3$  avec NO et  $NO_2$  en présence d'oxygène et l'effet promotionnel de ce dernier sur la cinétique de réaction. Les paramètres techniques les plus sensibles sont le positionnement du réacteur SCR par rapport à la source de gaz et la conception de l'injection de  $NH_3$ . L'ammoniac doit être parfaitement réparti pour assurer une valeur adéquate du rapport  $NH_3/NO_x$ . De la valeur de ce rapport dépendra le pourcentage d'élimination des  $NO_x$ . L'utilisation de l'ammoniac engendre cependant de nombreux problèmes dus aux différentes fuites et pertes (les émissions d'ammoniac font l'objet de normes de rejet comme pour les  $NO_x$ ), aux difficultés de transport et de stockage. Une technologie future devra impérativement prendre en compte l'ammoniac non converti dans les réactions SCR (Forzatti, 2000).

Comme il sera discuté plus loin, et en dépit d'intenses recherches, il n'y a actuellement pas de solution globale. Les solutions existantes s'appliquent chacune avec de très larges restrictions.

Dans ce chapitre, les sources, les niveaux d'émissions des  $NO_x$  seront discutés de même que leur influence sur l'environnement et la santé. Leur contrôle et les différentes solutions pour leur élimination y compris les dernières solutions catalytiques seront analysés. Cette approche a constitué la base pour la sélection des systèmes catalytiques à étudier dans notre travail pour la diminution des  $NO_x$ .

#### 1.1. Généralités sur la combustion

Les  $NO_x$  sont principalement formés au cours de la combustion du charbon, du pétrole ou des hydrocarbures gazeux dans les moteurs des sources fixes (turbines, incinérateurs ...) ou des sources mobiles (voitures, camions, avions). Dans les deux cas, la combustion est tellement rapide que l'équilibre thermodynamique vers  $CO_2$  et  $H_2O$  n'est pas atteint et que CO est produit. La quantité d'oxydant (oxygène) juste suffisante pour brûler le carbone, l'hydrogène, le soufre des hydrocarbures et les transformer respectivement en dioxyde de carbone, eau et dioxyde de soufre est donnée par l'équation stœchiométrique suivante :

$$C_x H_y O_z S_w + \left(\frac{4x + y - 2z + 4w}{4}\right) O_2 \rightarrow x CO_2 + \left(\frac{y}{2}\right) H_2 O + w SO_2$$

Dans cette équation, x, y, z et w sont respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène ou de soufre. Par exemple, la combustion complète d'une mole d'octane nécessite 12,5 moles d'oxygène et donne 8 moles de dioxyde de carbone et 9 moles d'eau. Si l'air est l'oxydant, pour chaque mole d'oxygène, 3,76 moles d'azote sont présentes. Lorsque les carburants contiennent des dérivés azotés, leur combustion conduit à la formation des  $NO_x$ .

En pratique, une quantité d'air supérieure à la stœchiométrie est nécessaire pour avoir une combustion complète. Cet excès d'air s'exprime en pourcentage massique de l'air théorique. Le rapport équivalent est défini comme le rapport réel air/hydrocarbure par rapport au rapport stœchiométrique. Un rapport équivalent inférieur à 1 correspond à un mélange riche en hydrocarbures. A l'inverse, une valeur supérieure à 1 correspond à un mélange pauvre (*"lean-burn"*). Ainsi, pour la combustion de l'octane, le rapport stœchiométrique air/hydrocarbure est de 15,13 kg<sub>air</sub>.kg<sup>-1</sup><sub>octane</sub>. L'oxygène en excès se combine alors à haute température avec l'azote de l'air pour former  $NO_x$ .

Diluant

Les  $NO_x$  formés sont donc obtenus par deux sources distinctes : l'oxydation des composés azotés organiques et l'oxydation de  $N_2$ .

Les polluants générés par la combustion des hydrocarbures contiennent des oxydes de soufre (principalement  $SO_2$ ), des particules solides, du monoxyde de carbone, des hydrocarbures imbrûlés et des oxydes d'azote. Le Tableau 1.1 indique les concentrations typiques d'émissions des gaz sortant d'une centrale thermique utilisant différents types de combustibles.

	Gaz Naturel	Pétrole (Fuel Nº 6)	Charbon
$NO_x$ (ppm)	25-160	100 - 600	150 - 1000
$SO_x$ (ppm)	< 0,5 - 20	200 - 2000	200 - 2000
$CO_2$ (%)	5 - 12	12 - 14	10 - 15
$O_2$ (%)	3 – 18	2 - 5	3 - 5
$H_2O(\%)$	8-19	9-12	7 - 10

Diluant

Diluant

 $N_{2}$ 

Tableau 1.1 : Nature et concentration moyenne des gaz émis par une centrale thermique (Ramachandran et al., 2000)

Le gaz naturel est relativement peu polluant en  $NO_x$  par rapport au fuel lourd et au charbon. En effet, le gaz naturel ne contient pas de dérivés azotés (atome d'azote lié aux molécules d'hydrocarbures) et la seule production de  $NO_x$  provient de l'oxydation de l'azote contenu dans l'air utilisé pendant la combustion.

Le soufre provient de minéraux (principalement pyrite,  $FeS_2$ ), de molécules organiques, des sulfates et de soufre élémentaire. La concentration en soufre varie de quelques ppm dans le gaz naturel à quelques dixièmes de pourcent dans le diesel et le fuel léger et jusqu'à 0,5 à 5% dans les fuels lourds et dans le charbon. Les composés soufrés sont pyrolysés au cours de la phase de volatilisation, lors de la combustion du pétrole ou du charbon. Ils réagissent dans la phase gazeuse pour former majoritairement  $SO_2$  et  $SO_3$ . La conversion des dérivés soufrés du pétrole en  $SO_2$  est généralement importante (80 - 90%) et elle est relativement indépendante des conditions de combustion. Il faut remarquer que 1 à 4% de  $SO_2$  se transforment en  $SO_3$  qui est très réactif et fortement hygroscopique.  $SO_3$  se combine avec l'eau pour donner l'acide sulfurique sous forme d'aérosol présent dans les brouillards. La réduction des émissions de  $SO_2$  peut être obtenue soit par élimination du soufre avant ou pendant la combustion, ou par la désulfuration des gaz de post-combustion.

La nature des particules émises au cours de la combustion dépend de la nature du combustible. Elles peuvent être soit :

- Des particules minérales provenant de cendres qui sont présentes dans des combustibles liquides ou solides après vaporisation et condensation sous forme d'aérosols de taille submicronique,
- Des particules de sulfates formées en phase gazeuse,
- Des particules de carbone comprenant du carbone imbrûlé, du coke et des suies. Ces dernières sont de très fines particules (0,02 à 0,2 μm) souvent agglomérées en filaments ou chaînes de quelques millimètres.

Le monoxyde de carbone est l'intermédiaire clé dans l'oxydation de tous les hydrocarbures. Dans un système de combustion bien réglé, la très grande majorité du CO est oxydée en  $CO_2$  et son émission est faible (quelques ppm). Cependant à basse température avec une combustion mal réglée, les émissions de CO peuvent être importantes. La meilleure méthode pour avoir un taux de CO faible est la réalisation d'une bonne configuration géométrique du réacteur de combustion et l'utilisation de conditions adéquates. De nombreux autres composés provenant des hydrocarbures imbrûlés peuvent être émis lors de leur combustion. Parmi celles-ci :

- □ De petites molécules, telles que le formaldéhyde, qui sont généralement des intermédiaires de combustion,
- De grosses molécules telles que le benzène, le toluène, les xylènes, des hydrocarbures polyaromatiques (HAPs). Ces derniers sont formés par pyrosynthèse dans les zones de combustion riches en hydrocarbures. Dans un système de combustion optimisé, les émissions de HAPs sont extrêmement faibles (concentration entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-6</sup> ppm). Cependant l'émission de HAPs peut être plus importante si les appareils sont mal adaptés ou mal réglés.

#### 1.2. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)

Plusieurs types d'oxydes d'azote, de propriétés physiques et chimiques différentes existent (Tableau 1.2).

Oxydes d'azote			
Nombre	Formule	Nom	Remarques
d'oxydation			
+1	$N_2O$	Oxyde nitreux	Gaz sans couleur, peu réactif.
+2	NO	Oxyde nitrique	Gaz sans couleur, gaz réactif
			paramagnétique.
+3	$N_2O_3$		Forme un solide bleu et se dissocie
			en <i>NO</i> et $NO_2$ en phase gazeuse.
+4	$NO_2$	Dioxyde d'azote	Brun, gaz réactif paramagnétique.
+4	$N_2O_4$		Liquide incolore en équilibre avec
			$NO_2$ en phase gazeuse.
+5	$N_2O_5$		Solide ionique coloré $[NO_2][NO_3];$
			instable.
Ions d'oxyde d'	azote		
+1	$N_2 O_2^{2-}$	Hyponitrite	Réagit comme agent réducteur.
+3	$NO_2^-$	Nitrite	Base faible, réagit comme agent
			oxydant et réducteur.
+3	$NO^+$	Cation nitrosyl	Agent oxydant
+5	$NO_3^-$	Nitrate	Base très faible, agent oxydant.
+5	$NO_2^+$	Cation nitronium	Agent oxydant et nitrant. Acide de
			Lewis.

Tableau 1.2 : Oxydes d'azote<sup>\*</sup> et ions d'oxyde d'azote (Shriver et Atkins, 1999)

\* Les oxydes d'azote peuvent être considérés comme donneurs de un, deux ou trois électrons et/ou comme accepteur d'électrons

Cependant, leur caractérisation lorsqu'ils sont adsorbés sur différentes surfaces fait encore l'objet de discussions (Hadjiivanov, 2000). Le monoxyde et le dioxyde d'azote  $(NO \text{ et } NO_2)$ , rassemblés sous le nom de  $NO_x$  sont les principaux oxydes d'azote formés par la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles. NO est le produit primaire de la combustion et représente environ 95% du total des  $NO_x$  (Bosch et Jansen, 1988; Fritz et Pitchon, 1997; Janssen, 1999).

Les  $NO_x$  sont produits non seulement par la combustion mais aussi par oxydation de  $NH_3$  formé par décomposition microbienne de protéines dans le sol et par l'activité volcanique. La Figure 1.1 montre les sources d'émissions de  $NO_x$  et leurs contributions relatives.



Figure 1.1 : Sources d'émissions des  $NO_x$  (Schnelle et Brown, 2002)

La très grande quantité de  $NO_x$  générée par les centrales thermiques apparaît clairement de même que la forte contribution des véhicules à moteurs et des autres moyens de transport. Il faut remarquer que les sources naturelles ne représentent qu'une faible partie des  $NO_x$  formés, alors que les activités anthropogènes sont les sources principales d'émissions. En se basant sur des données récentes (Armor, 1997), on peut estimer que uniquement aux Etats-Unis, 21 millions de tonnes de  $NO_x$  sont émises chaque année. Sur ces 21 millions de tonnes, 95% proviennent des véhicules à moteur et de la production d'énergie.

En dehors de NO et  $NO_2$ ,  $N_2O$  joue également un rôle important dans la pollution atmosphérique. Il est principalement produit par l'activité microbienne mais son niveau de concentration dans l'atmosphère augmente continuellement du fait des activités anthropogènes (Li et Armor, 1993a). Environ 4,7 à 7 millions de tonnes par an (30 - 40% des émissions totales de  $N_2O$ ) sont produites par l'activité humaine : synthèse d'acide adipique pour le Nylon 6,6, usines d'acide nitrique, combustions des carburants fossiles et de la biomasse, utilisation des engrais... (Kapteijn et al., 1996). La formation de  $NO_x$  se fait, au cours de la combustion, selon trois chemins réactionnels, chacun ayant ses propres caractéristiques (Figure 1.2) :

- 1. Formation thermique des  $NO_x$  par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'atmosphère à haute température : " $NO_x$  thermique".
- 2. Oxydation des dérivés azotés contenus dans les carburants : "NO<sub>x</sub> carburants".
- 3. Réaction des intermédiaires hydrocarbures oxydés formés au cours de la combustion avec l'azote atmosphérique: " $NO_x$  rapides".



Figure 1.2 : Différents chemins de formation des  $NO_x$  pendant la combustion (Perry et al., 1997)

#### 1.2.1. NO<sub>x</sub> thermique

La majorité de *NO* est formée par réaction entre l'azote et l'oxygène selon le mécanisme établi par Zeldovich (1946):

$$N_2 + O^* \to NO + N^* \tag{1.1}$$

$$N^* + O_2 \to NO + O^* \tag{1.2}$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

Ce mécanisme propose une réaction en chaîne des atomes  $O^*$  et  $N^*$  activés (équations (1.1) et (1.2)). La quantité de *NO* produit dans la combustion dépend de la quantité de  $N_2$  et de  $O_2$  présents dans les produits de la combustion et de la température. Elle n'est pas directement liée à la nature du combustible. La vitesse de production de *NO* selon le mécanisme de Zeldovich est donnée avec une bonne exactitude selon :

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k[O^*][N_2]$$
(1.3)

avec  $k = 1.8 \times 10^{11} \exp(-38370/\text{T}) \text{ m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (T en K) comme proposé par Miller et Bowman (1989). Comme indiqué, la vitesse de formation de *NO* augmente exponentiellement avec la température et augmente avec la concentration d'oxygène  $O^*$  et de  $N_2$ .

Ainsi, la formation de  $NO_x$  thermique est rapide dans les zones de flamme où la température est élevée et où la concentration en hydrocarbures est faible. L'équation (1.3) montre que la formation de NO est contrôlée essentiellement par la réaction (1.1). Elle montre aussi l'importance à la fois de la température et de la concentration en oxygène atomique. Le mécanisme radicalaire en chaîne de Zeldovich est le mécanisme le plus important dans conditions classiques de fonctionnement les des moteurs. Cependant, d'autres mécanismes mettant en jeu les intermédiaires  $N_2O$  et des radicaux hydrocarbures tels que CH peuvent être importants (Perry et al., 1997). La formation des  $NO_x$ décroît si on diminue la température de combustion du moteur en travaillant en excès d'air ou en recirculant les gaz d'échappements dans le moteur. Cette solution est souvent utilisée bien que cette approche, en réalité, ne soit pas aussi efficace que souhaité.

La conversion de NO en  $NO_2$  se fait à basse température au moment du passage des gaz d'échappements dans l'atmosphère. Cette réaction est donnée par l'équation (1.4).

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \tag{1.4}$$

Le rapport  $NO/NO_2$  dans l'atmosphère polluée est selon certains auteurs de 10/1, comme calculée à partir de données cinétiques par Schnelle et Brown (2002). Cependant, il existe un équilibre entre NO et  $NO_2$  dans l'air. La courbe d'équilibre  $NO_2 \leftrightarrow NO$  en présence de 5% d'oxygène et de 10% d'eau est montrée Figure 1.3.



Figure 1.3 : Equilibre thermodynamique entre *NO* et *NO*<sub>2</sub> d'un gaz contenant 500 ppm de *NO*<sub>2</sub>, 5% de O<sub>2</sub> et 10% d'eau

On constate qu'à hautes températures (> 600°C) les  $NO_x$  sont presque exclusivement sous la forme de NO. A environ 400°C le mélange devient équimolaire. Si la température diminue,  $NO_2$  devient très largement majoritaire.

#### 1.2.2. $NO_x$ carburants

Les dérivés azotés des hydrocarbures sont la source principale des  $NO_x$  lors de la combustion des pétroles lourds, du charbon et du coke. La formation des  $NO_x$  est décrite de la manière suivante :

$$C(N) \to I(N) \tag{1.5}$$

$$I(N) + O(ou \ O_2, OH) \to NO + \dots$$
(1.6)

où C(N) correspond à l'azote contenu dans les résidus carbonés et I(N) à l'azote contenu dans des espèces intermédiaires telles que CN, HCN, NH ou  $NH_2$ . Dans les conditions d'atmosphère réductrice, les composés hydrocarbures azotés localisés autour des particules ou des gouttelettes enflammées sont transformés en composés azotés tels que HCN ou  $NH_3$ . Ces derniers sont alors rapidement oxydés en NO qui est ensuite réduit par les espèces hydrocarbonées ou les résidus provenant du charbon. La réaction avec les résidus carbonés est particulièrement complexe et mal comprise (Tomita, 2001). Les principales réactions de transformation des dérivés azotés hydrocarbonés sont montrées sur la Figure 1.4.



Figure 1.4 : Chemins réactionnels de la formation et de la destruction de NO au cours de la combustion du charbon (Perry et al., 1997)

#### 1.2.3. NO<sub>x</sub> rapides

Les fragments hydrocarbonés tels que *C*, *CH*, *CH*<sub>2</sub> peuvent réagir avec l'azote de l'atmosphère dans des conditions réductrices (riches en hydrocarbures) pour former des espèces telles que *NH*, *HCN*, *H*<sub>2</sub>*CN*, et *CN* (Fenimore, 1972). Celles-ci sont oxydées en *NO* dans la zone de flamme pauvre en hydrocarbures. Ce mécanisme n'est responsable que de la formation d'une faible partie de l'ensemble des  $NO_x$ , mais le contrôle de cette réaction est important lorsqu'on cherche à atteindre les taux d'émissions de  $NO_x$  les plus bas possibles.

#### 1.3. L'impact des $NO_x$

#### 1.3.1. Toxicité

Les  $NO_x$  sont toxiques de deux manières : à l'état liquide et concentré, ou sous forme de gaz. Les  $NO_x$  liquides peuvent se former dans les unités de production d'acide ou lorsque le gaz est stocké en bouteilles pressurisées. En France l'exposition limite permise pour le dimère de  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ , est de 3 ppm (6 mg.m<sup>-3</sup>). Pour *NO* elle est de 25 ppm (30 mg.m<sup>-3</sup>). Une exposition prolongée de plus de 15 min à une concentration de  $N_2O_4$  supérieure à 5 ppm provoque des fortes irritations et des modifications irréversibles des tissus pulmonaires.  $N_2O_4$ est déjà irritant à des concentrations plus faibles.

#### 1.3.2. Impact sur l'environnement

La déforestation de l'hémisphère nord par dépérissement des arbres est parmi les problèmes écologiques les plus actuels. Les pluies acides en sont certainement la cause la plus probable et la plus importante. Le pH des pluies acides est compris entre 4,5 et 5 (conséquence de la présence de  $SO_2$  et de  $NO_2$  dans l'atmosphère) alors que normalement il est compris entre 5 et 6. Les oxydes d'azote ont un rôle primordial dans la photochimie de la tropo et de la stratosphère (Armor, 1997; Cohen et Murphy, 2003). La transformation des oxydes d'azote est résumée sur la Figure 1.5.



Figure 1.5 : Transformation chimique des  $NO_x$  de l'atmosphère (Bosch et Jansen, 1988)

Les oxydes d'azote sont divisés en deux catégories : les espèces actives  $(NO_x)$  et les espèces réservoirs : peroxyacétylnitrate (PAN). Ces derniers peuvent se transformer à nouveau en  $NO_2$  et en espèces stables ( $HNO_3$ , nitrates organiques) qui ne contribueront plus à une transformation photochimique car elles se déposent facilement sur le sol. Pendant l'hiver, sont transportés haute les PAN sont stables et dans la troposphère. En été, la durée de vie des PAN est courte (quelques heures), c'est pourquoi leur concentration reste basse malgré une forte activité photochimique qui favorise leur formation (Kermikri, 1995). Ainsi la température affecte directement le partage des oxydes d'azote sur notre planète. L'oxyde nitrique est rapidement oxydé par l'ozone alors que des radicaux tels que  $OH^*$  et  $HO_2$  se transforment rapidement et contribuent à la formation de  $NO_2$ ,  $HNO_2$  et  $HO_2NO_2$ . Les pluies acides se forment habituellement au-dessus des nuages, dans un environnement où les oxydes d'azote réagissent avec l'eau, l'oxygène ou les autres oxydants. Les oxydes d'azote sont transformés en acide nitrique ce qui acidifie les pluies. Les précipitations acides perturbent gravement les écosystèmes aquatiques et causent la mort biologique des lacs et des rivières.

#### 1.4. Contrôle des émissions

Les règles de contrôle des  $NO_x$  sont apparues au début des années 1970. Elles se sont graduellement renforcées dans les pays industrialisés pour établir un programme précis de réduction des niveaux d'émissions des différents polluants provenant des sources fixes ou des sources mobiles. Le Tableau 1.3 donne un aperçu des différents objectifs retenus.

Décision /Polluant	Année de	Année de	Réduction (%)
	référence	l'objectif	
<u>CLRTAP</u> *			
Dioxyde de soufre	1980	2000	62
Dioxyde de soufre <sup>a</sup>	1990	2010	75
Oxydes d'azote <sup>b</sup>	1987	1994	Stabilisation
Oxydes d'azote <sup>a</sup>	1990	2010	50
Ammoniaque	1990	2010	12
<u>5<sup>th</sup> Plan Environnement</u>			
Dioxyde d'azote	1990	2000	30
National Emission Ceiling Directive <sup>b</sup>			
Dioxyde de soufre	1990	2010	78
Oxydes d'azote	1990	2010	55
Ammoniaque	1990	2010	21

	Tableau 1.3 :	Objectifs	de réduction	des polluants	de l'air	dans	l'Union	Européenne
(	Erisman et al.	, 2003)						

<sup>a</sup> Objectifs du protocole de Göteborg pour les polluants multiples

<sup>b</sup> Objectifs du premier protocole  $NO_x$ 

\* Convention on Long Range Trans-boundary Air Pollution

Le dernier protocole, celui de Göteborg, est particulier car il établit les réductions pour quatre polluants pour combattre trois effets (acidification, eutrophisation et effets de l'ozone troposphérique sur la santé humaine et la végétation). Le protocole a été signé par 29 pays européens, le Canada et les Etats-Unis. A côté des protocoles signés, les différents états se sont engagés à suivre plusieurs directives. En mai 1999 le commission européenne a présenté une proposition de plafonds d'émissions pour les mêmes polluants que l'accord *CLRTAP* complété par l'ammoniac. Aux Etats-Unis, une partie des "1990 *Clean Air Act Amendments*" concerne les émissions de  $NO_x$  et de  $SO_2$  des centrales d'énergie. Ceci est destiné à contrôler les précurseurs des pluies acides et fixe un pourcentage d'émission maximum pour les nouvelles centrales d'énergie qui dépend de la capacité électrique. Les émissions annuelles autorisées sont fixées par le programme coopératif d'évaluation et de prévention de la *CLRTAP* en Europe (Verstreng et Støren ; 2000). Une visualisation de la répartition des émissions des  $NO_x$  en Europe est présentée Figure 1.6.



Figure 1.6 : Emissions estimées des  $NO_x$  en Europe : tonnes de  $NO_2$ , année 1998 (Erisman et al., 2003)

Cette carte montre que les émissions ne sont pas réparties également en Europe mais selon les pays et selon les zones d'un même pays. Les émissions de  $NO_x$  sont localisées principalement sur les zones industrielles et les métropoles urbaines.

#### 1.5. Approches actuelles pour la réduction des NO<sub>x</sub> provenant de sources fixes

Une première approche consiste à modifier les conditions opérationnelles pour diminuer la formation des  $NO_x$ . Parmi les nouvelles technologies développées, les fours à basse production de  $NO_x$  représentent une contribution importante (diminution des  $NO_x$  de ~ 40%). Ils réduisent la formation des  $NO_x$  thermique par diminution de la température de combustion et par contrôle de l'air ajouté. Cependant cette procédure implique des effets secondaires comme l'augmentation du carbone dans les cendres, une plus grande formation de CO, ainsi que des problèmes de corrosion et de scories à cause d'un environnement réducteur local.

Une seconde approche consiste à détruire ou à faire réagir les  $NO_x$  formés avec des réactifs permettant de les éliminer ou de les modifier. D'un point de vue thermodynamique, NO et  $NO_2$  sont instables :

$$NO \leftrightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (\Delta G^\circ = -86 \text{ kJ.mol}^{-1})$$
$$NO_2 \leftrightarrow \frac{1}{2}N_2 + O_2 \qquad (\Delta G^\circ = -51 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

Malgré l'instabilité thermodynamique, les études cinétiques ont montré, par exemple, que l'énergie d'activation pour la décomposition de *NO* est importante (~335 kJ.mole<sup>-1</sup>) (Garin, 2001). C'est pourquoi un catalyseur est nécessaire pour diminuer cette énergie d'activation et faciliter sa décomposition. Par conséquent, une troisième approche est la réduction catalytique des  $NO_x$ . En général, le traitement des gaz après leur sortie du four est préférable pour un meilleur contrôle des  $NO_x$ . Les méthodes utilisées pour éliminer  $NO_x$  des gaz provenant de sources fixes sont résumées ci-dessous (Lyon et al., 1990; Ramachandran et al., 2000) :

- 1. Injection de méthanol dans les gaz de sortie pour convertir NO en  $NO_2$ . Les produits secondaires formés sont le monoxyde de carbone et le formaldéhyde.  $NO_2$  est éliminé en employant l'absorption à sec par pulvérisation de chaux avec NaOH comme additif. Le taux d'élimination est 35 - 50%.
- 2. L'addition de l'ethylènediaminetetraacétate ferreux ( $Fe^{2+}$ .EDTA) dans le dispositif de lavage permet d'augmenter le pourcentage d'élimination des  $NO_x$  en produisant le complexe nitrosylique ferreux ( $Fe^{2+}$ .EDTA.NO). La solution résultante est alors traitée biologiquement pour enlever le NO de l'EDTA ferreux et pour ramener le complexe ( $Fe^{3+}$ .EDTA<sup>-</sup>) à la forme ferreuse qui est active pour le lavage de  $NO_x$ . Le taux d'élimination peut atteindre 75%.
- 3. Utilisation d'adsorbants, comme de l'alumine imprégnée de carbonate de sodium pour former le nitrate de sodium (*NaNO*<sub>3</sub>). L'efficacité d'élimination de *NO*<sub>x</sub> atteint 70%.
- 4. Réduction non catalytique sélective (SNCR) par des injections d'ammoniac ou de solution aqueuse d'urée (équation (1.7)) dans le brûleur entre 875 et 1150°C.

$$CO(NH_2)_2 + 2NO + 1/2 O_2 \leftrightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$(1.7)$$

Le niveau de réduction des  $NO_x$  est de 30 à 75%.

- 5. La réduction catalytique sélective (SCR) de *NO* par l'ammoniac ou d'autres réducteurs comme les hydrocarbures transforme *NO* en azote et eau. Les principaux catalyseurs testés pour la SCR sont :
  - a. Les métaux nobles supportés :  $Pd/Al_2O_3$ .
  - b. Des oxydes métalliques principalement ceux à base de vanadium.
  - c. Les zéolithes échangées par les métaux comme Cu-ZSM-5.

Les caractéristiques typiques d'un processus SCR inclut des efficacités de réduction des  $NO_x$  pouvant atteindre 85% et une conversion de  $SO_2$  entre 1 - 2% (Orsenigo et al., 1996). La réduction de NO par  $NH_3$  peut se faire selon l'équation (1.8). La technique SCR est efficace même en présence d'oxygène (équation (1.9)). Cependant, un excès d'oxygène peut conduire à des réactions parallèles (équation (1.10)) avec formation de  $N_2O$ . Si NO est oxydé en  $NO_2$  (réaction favorisée à basse température), ce dernier peut également être réduit par  $NH_3$  en présence d'oxygène (équation (1.11)).

$$6NO + 4NH_3 \leftrightarrow 5N_2 + 6H_2O \tag{1.8}$$

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \iff 4N_2 + 6H_2O \tag{1.9}$$

- $4NO + 4NH_3 + 3O_2 \leftrightarrow 4N_2O + 6H_2O \tag{1.10}$
- $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \leftrightarrow 3N_2 + 6H_2O \tag{1.11}$

Les méthodes catalytiques sont probablement les plus utilisées et les plus adéquates car elles transforment les  $NO_x$  en azote, ce qui représente une vraie solution aux problèmes de pollution. C'est pourquoi la méthode SCR sera décrite d'une manière plus détaillée.

#### 1.5.1. Réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub>

L'application de la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote avec l'ammoniac est basée sur les réactions suivantes :

□ Réactions sélectives ou désirées

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \iff 4N_2 + 6H_2O$$
$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \iff 3N_2 + 6H_2O$$

Réactions non sélectives

$$4NH_{3} + 5O_{2} \leftrightarrow 4NO + 6H_{2}O$$
$$4NH_{3} + 3O_{2} \leftrightarrow 2N_{2} + 6H_{2}O$$

L'ammoniac et dans certains cas l'urée réagissent sélectivement pour réduire les  $NO_x$ en azote. Les réactions non sélectives consomment du réactif et diminuent la conversion des  $NO_x$ . Lorsque les dérivés soufrés sont présents, l'oxydation de  $SO_2$  en  $SO_3$  doit être minorée pour éviter la formation de sulfate d'ammonium et son dépôt sur les parois des échangeurs de chaleur et ainsi réduire leur efficacité (corrosion et chute de pression) (Satterfield, 1991; Svachula et al., 1993). De plus, la température doit être surveillée car l'oxydation de  $NH_3$ devient significative au-delà de 400°C. La composition des gaz de sortie doit être contrôlée en permanence pour optimiser la quantité de  $NH_3$  additionnée et limiter la présence de  $NH_3$  dans les gaz de sortie. En général, la technique SCR permet d'éliminer entre 60 et 85% des  $NO_x$  en utilisant entre 0,6 et 0,9 mole de  $NH_3$  par mole de  $NO_x$ . Entre 1 et 5 ppm de  $NH_3$  sont retrouvés dans les gaz de sortie. Les différents catalyseurs utilisés et les principales caractéristiques de leur fonctionnement sont donnés dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Caractéristiques opérationnelles de différents catalyseurs SCR (Heck, 1999)

Températures basses – (Catalyseur à base de platine)
$150 - 300^{\circ}C$
Ouverture de la fenêtre de température peu importante.
Pas de tolérance au soufre
Températures moyennes – Catalyseur VNX <sup>TM</sup> ( $V_2O_5/TiO_2$ )
260 – 425°C
Le plus largement utilisé.
Tolérance au soufre.
Températures élevées – Catalyseur ZNX <sup>TM</sup> (zéolithe)
345 – 590°C
Très forte conversion de $NO_x$
Très faible dégagement de <i>NH</i> <sub>3</sub>
Certaine tolérance au soufre

Le catalyseur le plus largement utilisé est une combinaison de  $V_2O_5$  et de  $TiO_2$  supporté sur un monolithe ou sur une grille avec  $NH_3$  comme réducteur. Un des catalyseurs

les plus performants contient environ 6% d'oxyde de vanadium sur oxyde de titane (Vogt et al., 1991). Il est promu par WO<sub>3</sub> ou MoO<sub>3</sub>. A cause des variations dans la composition des gaz de sortie, de la quantité de particules et de contaminants émis, les catalyseurs ont des mises en forme différentes. Les catalyseurs extrudés et les supports métalliques sont utilisés lorsqu'il y a beaucoup de poussières, les catalyseurs composites (avec un monolithe métallique ou céramique) sont utilisés lorsque la quantité de poussière est faible. Cependant le catalyseur à base de  $V_2O_5/TiO_2$  n'est performant que dans une zone assez étroite de température (au-dessus de 450°C si WO<sub>3</sub> est ajouté pour stabiliser le catalyseur). Lorsque des températures élevées sont utilisées, l'anatase de grande surface est transformée en rutile de faible surface avec une désactivation irréversible. Si WO<sub>3</sub> n'est pas ajouté, l'optimum d'utilisation se situe entre 300 et 400°C (Gutberlet et Schallert, 1993). A températures plus basses NO peut toujours être réduit mais  $SO_2$  est oxydé en  $SO_3$  par l'oxyde de vanadium. Des composés tels  $NH_4HSO_4$  ou  $(NH_4)_2S_2O_7$  se forment et se déposent sur le catalyseur si les températures sont plus basses que 250°C. Il a également été indiqué que WO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub> rendent le catalyseur plus résistant à l'empoisonnement (Satterfield, 1991), mais l'évolution du catalyseur dépend de la quantité de  $V_2O_5$  (Machej et al., 1990a, 1990b; Yang et Cheng, 1992). Cette quantité doit être aussi contrôlée pour réduire la formation de  $SO_3$  (Machej et al., 1990c). Pour les catalyseurs  $V_2O_5/TiO_2$ , la vitesse de réaction dépend de la concentration en ammoniac et pour des rapports  $NH_3/NO_x$  inférieurs à 1, la conversion en  $NO_x$ croît linéairement avec la valeur de ce rapport. Pour des rapports supérieurs à 1, la vitesse de réaction dépend de la concentration en NOx. Les principaux poisons du catalyseur dans la combustion du charbon sont le sodium, le potassium et l'arsenic et dans le cas de turbines, le phosphore. Des aspects chimiques et mécanistiques de la réduction catalytique sélective des NOx par l'ammoniaque ont été passés en revue près Busca et al. (1998) et Pârvulescu et al. (1998).

Un procédé permettant la substitution de l'ammoniac par un réactif moins toxique et moins dangereux aurait un potentiel important de développement. C'est pour quoi la combustion catalytique des hydrocarbures a été testée pour le contrôle de l'émission des NO<sub>x</sub>. Malheureusement, un pouvoir réducteur équivalent à celui de NH<sub>3</sub> n'est obtenu qu'à une température plus élevée. Cependant des avancées significatives ont été obtenues pour l'utilisation des hydrocarbures dans la technique SCR (Amiridis et al., 1996; Bosch et Janssen, 1988). Le premier catalyseur utilisé pour cette modification appelée HC-SCR a été le catalyseur Cu-ZSM-5 (Iwamoto et Hamada, 1991). Plus récemment, il a été montré que des zéolithes échangées par d'autres cations (Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ga, In) sont aussi actives (Kikuchi et al., 1996). Différents systèmes d'oxydes métalliques/métaux ont été proposés (par exemple, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO et promus par Co, Ni, Cu, Fe, Sn. Ga. In ou Ag) (Burch et al., 2002). Une importante amélioration proposée par Li et Armor (1992, 1993b, 1993c) a été la découverte de la réduction des  $NO_x$  par le méthane avec les catalyseurs Co-ZSM-5 et Ga-H-ZSM-5. Cependant, la sélectivité de CH<sub>4</sub> vers la réaction avec NO est beaucoup plus importante sur Ga-ZSM-5 (100% à 450°C, ce qui signifie que  $CH_4$  réagit seulement avec NO sans combustion) que sur Co-ZSM-5 (46% à 450°C); cette différence augmente avec la température (82 et 22% à 550°C pour Ga-H-ZSM-5 et Co-ZSM-5, respectivement). Il est évident que deux mécanismes différents peuvent fonctionner pour la réduction de NO sur Co-ZSM-5 ou sur Ga-H-ZSM-5, et que cette différence est probablement liée à leurs centres actifs très différents (sur Co-ZSM-5, NO est adsorbé sur les sites du Co tandis que sur Ga-H-ZSM-5, CH<sub>4</sub> est activé sur des sites de Ga). La réduction des  $NO_x$  par des hydrocarbures a été passée en revue par Armor (1996).

#### 1.5.2. Conclusions sur la réduction catalytique sélective des NO<sub>x</sub>

Bien que la réduction catalytique par l'ammoniac soit actuellement la méthode la plus largement employée pour la purification des gaz rejetés par les installations fixes, de nombreux problèmes sont encore à surmonter avec cette technologie. L'avantage principal de cette technologie est la très grande sélectivité de la réaction de  $NH_3$  avec NO en présence d'oxygène qui joue le rôle de promoteur. Le catalyseur du procédé commercial SCR est  $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$ . Dans ce procédé le contrôle du rapport  $NH_3/NO_x$  est primordial pour éviter l'émission de  $NH_3$  n'ayant pas réagi. Cependant, il serait nécessaire de développer de nouveaux catalyseurs opérant à basse ou à haute température. Il serait aussi souhaitable de substituer l'ammoniac par un autre réducteur du fait des dangers de stockage, de fuite et de transport de l'ammoniac liquide. L'utilisation d'hydrocarbures à la place d'ammoniac semble prometteuse.

#### 1.6. Nouvelles techniques pour l'élimination des $NO_x$

L'élimination des  $NO_x$  a été facilitée ces dernières années par la mise au point de deux nouvelles techniques par l'intermédiaire de l'industrie automobile : Recirculation Sélective des  $NO_x$  (SNR) et Stockage et Réduction des  $NO_x$  (NSR). Ces deux techniques ont en commun une première étape qui consiste au piégeage des NO<sub>x</sub> sur un matériau solide. La seconde étape est différente dans chacun des procédées et nous détaillerons ces deux étapes ci-dessous. Le point crucial des deux procédés est l'efficacité de piégeage du matériau solide. En général les matériaux utilisés doivent avoir une très forte capacité de piégeage des  $NO_x$ , une grande sélectivité vers les  $NO_x$  dans un mélange complexe de gaz, une température de désorption suffisamment basse pour ne pas nécessiter un surcoût en énergie trop important et, point essentiel, une très bonne résistance à l'empoisonnement par  $SO_2$ .

#### 1.6.1. Recirculation sélective des NO<sub>x</sub> (SNR)

La technique *SNR* a été développée par Daimler-Chrysler en 1994 et elle se rapporte aux traitements des gaz d'échappement des moteurs diesel ou *"lean burn"* (Bögner et al., 1995; Kiennemann et al., 1998). Deux adsorbants placés en parallèle opèrent alternativement en mode adsorption et désorption dans le système d'échappement. A l'avant des systèmes d'adsorption, une vanne de contrôle oriente les gaz d'échappement vers l'une ou l'autre des lignes. A l'arrière des adsorbants, des vannes permettent la recirculation vers le moteur des  $NO_x$  désorbés. Pour des opérations coordonnées du mode adsorption-désorption, l'ensemble des vannes est en communication. Les matériaux adsorbants choisis doivent posséder une grande capacité et une grande efficacité d'adsorption. Selon les travaux de Daimler-Chrysler, plus la concentration des  $NO_x$  sera importante dans le moteur, plus la décomposition thermique des  $NO_x$  sera favorisée. Il existe donc une relation directe entre l'efficacité de destruction thermique des  $NO_x$  et le processus de piégeage de  $NO_x$ . Daimler-Chrysler a également développé un catalyseur qui contient des oxydes réfractaires d'*Al*, *Ce* et *Zr* et un métal noble : *Pt* et/ou *Rh*.

#### 1.6.2. Stockage et réduction des NO<sub>x</sub> (NSR)

Ce concept implique que la destruction des  $NO_x$  soit faite par une opération en deux étapes, avec la succession de deux rapports air/hydrocarbures différents à la place d'un seul. Au cours de l'étape où l'on est en défaut d'hydrocarbure (étape "*lean*"), les  $NO_x$  sont piégés

sous forme de nitrates ( $NO_3^{-}$ ) sur l'adsorbant sélectif comme proposé par Takahashi et al. (1995). Comme il y a un large excès d'oxygène dans cette étape, les hydrocarbures restants, l'hydrogène et le *CO* sont facilement oxydés en eau et en dioxyde de carbone. Puis, lorsque les conditions moteurs sont modifiées pour opérer avec un rapport air/hydrocarbure riche en hydrocarbures, les gaz d'échappement deviennent relativement pauvres en oxygène et les hydrocarbures restants, l'hydrogène et le monoxyde de carbone ne sont plus oxydés (Matsumoto, 1996). Ainsi ces trois composés peuvent réagir avec les nitrates adsorbés pour donner de l'azote, de l'eau et du dioxyde de carbone (Figure 1.7).



Figure 1.7: Adsorption et réduction des  $NO_x$  selon le concept NSR ( $NO_x$  Storage and Reduction). (Misono et Inui, 1999)

Le premier catalyseur de ce type a été développé par Toyota (Kato et al., 1993). Sa composition était basée sur celle des catalyseurs trois voies. La préparation consistait en une imprégnation d'alumine essentiellement par des métaux nobles (Pt) et par des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) et/ou de terres rares (principalement  $La^{3+}$ ) (Matsumoto, 2000). La basicité des composants du matériau solide détermine les quantités de  $NO_x$  adsorbés et stockés. Cependant, le pouvoir d'oxydation du platine, en particulier pour les hydrocarbures, décroît avec la basicité du support. La taille des particules de platine et d'oxyde de baryum et la distance entre eux sont aussi des facteurs qui gouvernent la capacité de stockage des  $NO_x$ . Par exemple, de petites particules avec un bon contact entre elles adsorbent plus que de grandes particules (Takahasi et al., 1996).

#### 1.6.3. Régénération des matériaux pour le piégeage des NO<sub>x</sub>

La séparation en continu des gaz exige au moins deux lits indépendants de sorbant en parallèle, qui sont alternativement employés pour des étapes de sorption et de régénération. La complexité mécanique résultante limite l'application pratique de ces processus, mais des tentatives récentes ont été faites afin de surmonter ce problème. Les interactions  $NO_x$ -solide décrites dans les sections précédentes obéissent à l'équilibre chimique qui dépend de la température, de la pression et de l'atmosphère (oxydante ou réductrice). Ainsi, la régénération des sorbants de  $NO_x$  peut utiliser l'oscillation thermique, les opérations d'oscillation de pression ou le traitement cyclique d'oxydation - réduction.

#### 1.6.3.1. Processus d'Oscillation de Pression (PSA)

La Figure 1.8 montre le schéma de principe de l'oscillation de pression et de l'oscillation thermique (respectivement PSA et TSA).



Figure 1.8 : Principe de l'oscillation de pression et de l'oscillation thermique (Arai et Machida, 1994)

Dans le processus de PSA, l'adsorption a lieu à une pression partielle élevée tandis que la désorption à lieu lorsque la pression est basse. Le PSA a été largement appliqué dans différent processus, tels que la séparation de l'oxygène ou de l'anhydride carbonique de l'air et la purification de l'hydrogène. L'application de ce processus pour enlever les  $NO_x$  exige des matériaux avec une capacité d'adsorption élevée et réversible. C'est ainsi que, pour les adsorbants conventionnels tels que charbons actifs, gels de silice et zéolithes, la capacité d'adsorption des  $NO_x$  n'est pas suffisante pour des utilisations pratiques. La Figure 1.9 représente la courbe typique obtenue lors de la répétition des cycles d'adsorption et de désorption. Sur la Figure 1.9, les lignes pleines et en pointillés indiquent la concentration de NO respectivement avec et sans l'adsorbant. La quantité de NO adsorbé correspond au secteur dénoté  $a_n$ , tandis que  $b_n$  représente le NO désorbé. Quand  $a_n$  est égal à  $b_n$ , l'adsorption réversible est possible.



Figure 1.9 : Courbe typique des cycles d'adsorption et de désorption de *NO*: ligne solide : avec l'adsorbant; ligne en pointillée, sans adsorbant;
C<sub>0</sub>, concentration initiale de *NO*; a<sub>n</sub> : *NO* adsorbé; b<sub>n</sub>, *NO* désorbé. (Iwamoto, 1990)

#### 1.6.3.2. Processus d'Oscillation de Thermique (TSA)

Le processus de TSA utilise la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la température (Figure 1.8). Le lit d'adsorbant fonctionne de façon isotherme pendant les étapes de adsorption, tandis que, lors des étapes de régénération, le lit est chauffé pour donner l'énergie nécessaire à la désorption ou à la décomposition des  $NO_{\rm r}$ . Les températures des étapes d'adsorption-régénération varient cycliquement soit par réchauffement externe soit en alternant les températures de gaz d'alimentation. Ce processus est tout à fait utilisable pour les adsorbants thermostables, dont l'isotherme de adsorption des NO<sub>x</sub> est fortement dépendante de la température. Puisque la plupart des réactions NO<sub>x</sub>-solide, à l'exception de la physisorption simple, dépendent fortement de la température de réaction, on s'attend à ce qu'un processus de TSA provoque des capacités et des efficacités de adsorption beaucoup plus importantes que des processus PSA.

#### 1.6.3.3. Cycles d'oxydation-réduction

Un cycle d'oxydation-réduction peut être appliqué non seulement pour régénérer les adsorbants mais pour réduire les  $NO_x$  accumulés en  $N_2$ . Dans une atmosphère d'oxydation, aux températures relativement basses (< 300°C), NO est converti en  $NO_2$ , qui est beaucoup plus réactif.  $NO_2$  réagit alors avec les solides en produisant des nitrates. Dans une atmosphère réductrice, le nitrate sera décomposé et réduit en  $N_2$  avec des catalyseurs appropriés tels que les métaux nobles.

#### 1.6.4. Conclusions sur les nouvelles techniques pour l'élimination des NO<sub>x</sub>

De la même manière que se déroule une opération à double lit, la possibilité de développer des catalyseurs ayant intégré dans leurs structures des sites pour le piégeage de  $NO_x$  et des sites catalytiques actifs pour réduire les  $NO_x$  est envisageable. En effet, la combinaison du stockage et de la réduction catalytique des  $NO_x$  peut provoquer un effet de synergie vis à vis du développement d'un catalyseur capable de piéger et de réduire les  $NO_x$ . Le concept de cycles d'oxydation-réduction nous semble être le plus approprié pour les applications aux installations fixes.

#### 1.7. Matériaux pour le piégeage des NO<sub>x</sub>

L'élimination des  $NO_x$  utilise des réactions d'adsorption, d'absorption (que signifie des réactions type volume entre le sorbant et les  $NO_x$ ) et/ou de réactions solide-gaz. L'adsorption sur les surfaces solides peut être divisée en physisorption et chimisorption. La physisorption est rapide, réversible et est le résultat des forces intermoléculaires non spécifiques, telles que la condensation du vapeur. Elle est habituellement efficace pour l'élimination des vapeurs (gaz au-dessous de leur température critique). La chimisorption se produit habituellement par interaction spécifique de la molécule adsorbée avec le site d'adsorption menant à une sélectivité marquée vis à vis de l'espèce gazeuse spécifique. Différents types de matériaux sont indiqués dans la littérature comme ayant de bonnes propriétés de piégeage des  $NO_x$ . Certains piégent NO et  $NO_2$ , d'autres seulement NO ou  $NO_2$ . On peut les classer de la manière suivante : oxydes métalliques, spinelles, perovskites, cuprates à double couche, hydrotalcites, zéolithes, matériaux carbonés et hétéropolyacides. Ces matériaux et leurs mécanismes de piégeage seront discutés plus en détails dans les parties qui vont suivre.

#### 1.7.1. Oxydes métalliques

#### 1.7.1.1. Oxydes de métaux de transition

De nombreuses données concernant l'adsorption de  $NO_x$  sur les oxydes métalliques de transition sont fournies dans la littérature (Winter, 1971; Ghandi et Shelef, 1972, 1973; Yao et Shelef, 1973; Otto et Shelef, 1969, 1970, 1973; Shelef, 1975; Kiel et al., 1992; Eguchi et al., 1996). La plupart des oxydes sont supportés sur alumine-silice (95:5 en poids). Le Tableau 1.5 donne des informations sur les matériaux et sur leur capacité d'adsorption. Celle-ci est donnée pour une pression partielle de 1 mbar de *NO* ce que correspond pour un pression totale de 1 bar à une concentration de 1000 ppm de *NO* dilué dans un gaz inerte.

Tableau 1.5 : Capacité d'adsorption (mg de  $NO.m^{-2}$ ) pour oxydes métalliques supportés sur l'alumine-silice (95-5%poids) à la pression de 1 mbar de NO. (Shelef, 1975; Kiel et al., 1992; Eguchi et al., 1996)

Oxyde métallique	Supporté,	Température,	Surface spécifique,	Capacité,
	(%poids)	°C	$(m^2.g^{-1})$	$(mg NO.m^{-2})$
$Fe_3O_4$	8,5	26	90	0,23
CuO	8,9	26	104	0,12
NiO	6,9	26	73	0,15
$Cr_2O_3$ avec $Cr_4O_{11}$	10	0	50	0,12
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	8,5	26	90	0,06
$Co_3O_4$	-	25	20	0,23
Pt	_	0	86	0.20
(surface oxydée)		0	0,0	0,20

Les formes réduites de  $Fe_2O_3$  (comme  $Fe_3O_4$ ), d'oxyde de chrome (comme  $Cr_2O_3$ ), de  $MnO_2$  (comme MnO) ainsi que le noir de platine sont obtenues par réduction par CO ou  $H_2$  à 450°C. Ces formes réduites ont une capacité d'adsorption plus importante que l'oxyde de départ. Il a été montré que la chimisorption de NO sur  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  est particulièrement importante grâce à la formation de liaisons covalentes entre NO et l'ion métallique. Ces surfaces d'oxydes réduits ne sont probablement pas stables dans un gaz d'échappement chaud contenant de l'oxygène.  $Fe_3O_4$  et MnO sont également oxydés par NO. CuO est le seul oxyde qui a une capacité d'adsorption plus forte que sa forme réduite  $Cu_2O$ . Cependant CuObien qu'ayant une capacité d'adsorption importante ne peut être utilisé car il est aussi un bon adsorbant de SO<sub>2</sub> avec la formation du CuSO<sub>4</sub> (Kiel et al., 1992). Comparée aux oxydes supportés (Tableau 1.5) la capacité de stockage des NO<sub>x</sub> pour des particules de platine non supporté (~30 nm) est faible si l'on se réfère au poids de l'adsorbant mais relativement élevée par unité de surface. Sur Pd on observe une forte chimisorption des NO<sub>x</sub> mais aucune capacité de stockage n'est donnée (Zuelke et al., 1968). Les résultats sur Pd et sur Pt sont intéressants car ils indiquent que les métaux précieux peuvent être efficaces pour le piégeage des  $NO_{r}$ . Il faut remarquer de plus que Pt ou Pd, sur  $\gamma$ -alumine, catalysent l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> (Karlsson et Rossenberg, 1984). Sur Pt, SO<sub>2</sub> est facilement oxydé en SO<sub>3</sub> avec une formation rapide de sulfate et un dépôt sur le catalyseur. Ce problème peut être résolu par l'addition d'oxydes tels que  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  ou  $Nb_2O_3$ . Une très faible adsorption de NO est observée sur  $TiO_2$  (Abad et al., 2004) et  $SnO_2$  (Solymosi, 1976) à température ambiante. Si pour  $SnO_2$  la capacité de stockage est faible, celle-ci s'accroît cependant lorsqu'une partie des ions  $Sn^{4+}$  est réduite en  $Sn^{3+}$ .

#### 1.7.1.2. Oxydes de terres rares

Plusieurs études montrent que les énergies d'activation pour la dissociation de NO et/ou pour la désorption de  $N_2$  sont diminuées en présence de cérine (Oh et Eickel, 1988; Lööf at al., 1991, Padeste et al., 1994, Rao et al., 1994; Trovarelli, 1996). Si CeO<sub>2</sub> est prétraité par l'oxygène, 3,5 mg de NO.g<sup>-1</sup> sont adsorbés à 4 mbar de pression de NO à température ambiante. Ceci montre que l'adsorption pourrait être liée aux propriétés redox des supports (Niwa et al., 1982).. La réduction de NO se fait à l'interface M-CeO<sub>2</sub> et la cérine est réoxydée par l'oxygène de NO. Les travaux sur Pd/CeO<sub>2</sub> de Cordatos et Gorte (1996) confirment cette étude en montrant que NO s'adsorbe sur la cérine réduite en présence de Pd mais que l'adsorption des NO<sub>x</sub> est négligeable sans palladium. Une explication possible du rôle du support cérine est un déplacement facile de l'oxygène et peut - être de NO entre le métal et le support. Le réseau d'oxygène de la cérine à l'interface métal-cérine fournit l'oxygène au métal pour les réactions d'oxydation alors que les sites réduits peuvent être oxydés par NO, donnant  $N_2$  en terminant le cycle d'oxydo-réduction. Le mouvement relativement libre des molécules entre les sites catalytiques du métal et de la cérine favorise la dissociation de NO. Ceci est très important pour les métaux tels que Pd, Pt et Rh qui par eux-mêmes sont inactifs pour la dissociation de NO (Bhattacharyva et Das, 1999; Garin, 2001). L'introduction d'autres cations tels que  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Si^{4+}$  dans le réseau cristallin de la cérine pour former une solution solide, peut augmenter sensiblement la surface spécifique et les propriétés redox de la cérine (Fornasiero et al., 1995; Zhang et al., 1995; Colón et al., 1999). L'augmentation du stockage et du transport d'oxygène ainsi que des propriétés redox sont le résultat d'une plus grande mobilité dans le réseau due à la formation d'une structure déficiente en électrons. Cette propriété permet d'expliquer la plus grande réductibilité et des capacités de stockage supérieures dans les solutions solides CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Fornasiero et al., 1996; Colón et al., 1998). La mobilité de l'oxygène est augmentée dans ces solutions à cause de la substitution de  $Ce^{4+}$ par un cation  $Zr^{4+}$  de taille inférieure (0,84 Å) ce qui conduit à une contraction du réseau cristallin fluorite de CeO<sub>2</sub> et à la formation de défauts de structure (Cutrufello et al., 2002). Le calcul de l'énergie pour le transport des ions d'oxygène dans les solutions solides CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> a été étudié par des techniques de simulation. Balducci et al. (1997, 1998) ont étudié les propriétés des défauts dans une large gamme de rapport Ce/Zr et ont obtenu des informations pertinentes pour la catalyse :

- ✓ L'énergie d'activation de la migration de l'oxygène dans le cœur est faible et diminue régulièrement avec la proportion de zirconium. Ceci indique une diffusion facile de l'oxygène vers l'intérieur du cœur.
- ✓ L'énergie de la réduction  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  est fortement diminuée même en présence de faibles quantités d'oxydes de zirconium.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des  $NO_x$  sur *Ce-Zr*, des études d'adsorption de *NO* sur des échantillons préréduits (les vacances anioniques peuvent être bien caractérisées) ont été développés en suivant l'adsorption par IR et spectrométrie de masse (Daturi et al., 2000, 2001). Selon le modèle proposé, la capacité de réduction du catalyseur dépendra de la quantité de lacunes de surface créées par le traitement réducteur et de la quantité d'azote formée par la réduction de *NO* a été augmentée par un facteur de 3,3 pour la *CeO*<sub>2</sub>-*ZrO*<sub>2</sub> comparé à *CeO*<sub>2</sub>. Les défauts de surface en oxygène, rapidement comblés par *NO* sont recréés par une migration de l'oxygène à travers le cœur du réseau. En fait, le processus de réduction de la cérine peut être représenté par les équations suivantes :

$$2Ce_{(s)}^{4+} + 4O_{(s)}^{2-} \rightarrow 2Ce_{(s)}^{3+} + 3O_{(s)}^{2-} + \Box + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$
(1.12)

$$Ce^{4+}, Zr^{4+}_{(s)} + 4O^{2-}_{(s)} \rightarrow Ce^{3+}, Zr^{4+}_{(s)} + 3O^{2-}_{(s)} + \Box_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$
 (1.13)

$$O_{(sb)}^{2-} + 2 \Box_{(s)} \rightarrow O_{(s)}^{2-} + \Box_{(s)} + \Box_{(sb)}$$

$$(1.14)$$

$$= {}_{sb)} + 2Ce^{4+}_{(sb)} \rightarrow \square_{(sb)} + 2Ce^{3+}_{(sb)}$$

$$(1.15)$$

Ici la notation utilisée est la suivante : lacune d'oxygène sans électrons :  $\Box$  ; un électron (centre F<sup>+</sup>): , ou deux électrons (centre F) : ; (s) indique la surface ; (g) des espèces en la phase gazeuse et (sb) des espèces de cœur. L'équation (1.12) est valable pour la cérine et l'équation (1.13) pour la cérine-zircone. La perte d'un oxygène de la surface produit une lacune ou un centre  $F_{(s)}^+$  et une réduction  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ . L'équation (1.14) traduit la migration des atomes d'oxygène du cœur vers la surface avec formation de centre F de cœur. Les électrons de ce centre permettront ensuite de stabiliser  $Ce^{3+}$  (équation (1.15)). Le processus inverse permet la réoxydation. L'ensemble du mécanisme est représenté sur le Figure 1.10.



Figure 1.10 : Mécanisme proposé pour la réduction des  $NO_x$  sur  $CeO_2$  et  $CeO_2$ - $ZrO_2$  (Daturi et al., 2001)

Ce modèle justifie l'activité mais aussi la sélectivité vers  $N_2$ .  $N_2O$  n'est pas formé contrairement à ce qui se passe lorsque NO est adsorbé et décomposé sur les catalyseurs au platine. Même si  $N_2O$  était formé, il serait rapidement dissocié sur le catalyseur réduit comme montré par d'autres études (Fally et al., 2000).

#### 1.7.1.3. Oxydes alcalino-terreux

Hodjati et al. (1998a, 1998b) ont développé un nouveau type de matériau de la famille des aluminates de baryum ( $BaAl_2O_4$ ,  $BaAl_{12}O_{19}$ ). Pour BaO testé dans des conditions "*lean*", la capacité d'adsorption était de 15 mg de  $NO_x.g^{-1}$ . Seul  $NO_2$  est adsorbé. Cependant BaO ne conduit qu'à une désorption faible à partir de 550°C (maximum de la température utilisée). Un chauffage à 650°C permet une désorption complète des  $NO_x$  précédemment adsorbés. Il n'est pas possible de retrouver totalement la capacité d'adsorption lors de tests d'adsorption successifs. Ceci est du à une compétition entre l'adsorption des  $NO_x$  et l'adsorption de  $CO_2$ contenu dans le mélange de gaz envoyés. Pour les aluminate de baryum, la forme cristalline dépend fortement de la température de calcination : en dessous de 1200°C, le solide a une structure nanocristalline alors qu'au-delà de 1200°C une structure bien définie est observée. Pour ces composés (surface spécifique 90 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) la capacité d'adsorption de  $NO_2$  est de 21 mg de  $NO_x.g^{-1}$  de catalyseur. Il est à remarquer que les propriétés d'adsorption de l'aluminate de baryum dépendent de la température de calcination comme indiqué Tableau 1.6.

en fonction de la température de calcination (Hodjati et al., 1998b)				
T, °C	$NO_2 a$ dsorbées et désorbées (mg.g <sup>-1</sup> )			
800	24			
1000	21			
1200	3			

Tableau 1.6 : Quantités de *NO*<sub>2</sub> adsorbées et désorbées sur aluminate de baryum en fonction de la température de calcination (Hodjati et al., 1998b)

Si on compare ces résultats avec ceux publiés par Toyota (Kato et al., 1993), la conclusion est que NO<sub>2</sub> n'a pas besoin d'être formé sur la surface pour être piégé par l'aluminate de baryum mais qu'il y a une véritable réaction entre les oxydes de baryum et NO<sub>2</sub>. L'addition d'un métal précieux permet de travailler avec un mélange NO/NO<sub>2</sub>. NO est oxydé en NO<sub>2</sub> avant d'être adsorbé sur l'oxyde de baryum. Sur BaO, d'autres espèces : carbonates et/ou sulfates, peuvent entrer en compétition avec la formation de nitrates (Hodjati et al., 1998c). Si l'oxyde et l'aluminate de baryum sont exposés à un mélange gazeux contenant 500 ppm de NO et de NO<sub>2</sub>, 5% de CO<sub>2</sub> et de  $H_2O$ , 10% de O<sub>2</sub>, et dans quelques expériences 25 ppm de SO<sub>2</sub>, la différence entre BaO et l'aluminate de baryum est remarquable. Avec ce mélange représentant le mélange issu d'un gaz d'échappement, il est possible de faire de nombreuses adsorption-désorption de  $NO_2$  (20 mg de  $NO_2$ .g<sup>-1</sup>) sans désactivation avec l'aluminate de baryum alors que BaO se désactive rapidement. Sur BaO l'infra-rouge montre la présence de trois espèces différentes de nitrate : des bandes à 1235, 1610 cm<sup>-1</sup> (épaulement) sont attribuées aux nitrates pontés, celles à 870 et 1375 cm<sup>-1</sup> à des nitrates libres et les bandes à 1270 et 1500 cm<sup>-1</sup> (épaulement) à des nitrates monodentés (Figure 1.11a). Avec l'aluminate de baryum (Figure 1.11b), les structures des nitrates adsorbés sont différentes. Les nitrates libres sont formés (1385 cm<sup>-1</sup>) mais il apparaît une nouvelle espèce liée par l'atome d'azote (*O-Ba-NO*<sub>2</sub>), avec des bandes à 1360 et 1415 cm<sup>-1</sup>.


Figure 1.11 : Spectres infra-rouge des catalyseurs saturés par  $NO_2$  à  $25^{\circ}$ C : a. *BaO* ; b. Aluminate de baryum. (Hodjati et al., 1998c)

Avec l'aluminate de baryum, le phénomène d'adsorption-désorption est reproductible sans désactivation. La différence de comportement s'explique que sur *BaO*, des carbonates sont formés irréversiblement et occupent les sites d'adsorption de *NO*<sub>2</sub> ce qui n'est pas le cas pour l'aluminate de baryum où la compétition est toujours en faveur des nitrates. A cause de leur forte basicité, les oxydes et les aluminates forment des sulfates en présence de *SO*<sub>2</sub>. Ces sulfates sont formés aux dépends des nitrates. Dans le cas de l'aluminate de baryum ceci implique la rupture des liaisons *Ba-Al* pour la formation de *BaSO*<sub>4</sub> (caractérisées par IR et DRX). Ces sulfates sont très stables et ne se décomposent qu'à des températures supérieures à 1000°C. Cependant, quand le niveau de l'empoisonnement est bas (moins de 30% de *BaO* impliqué dans la formation de sulfate), il est possible de régénérer le catalyseur sous des conditions réductrices et de rétablir la capacité de stockage initiale même en présence de quelques sulfates restants (Courson et al., 2002).

Des études d'infrarouge et de thermodynamique ont été effectuées par Breen et al. (2002) afin d'établir les températures et les compositions de gaz sous lesquelles du sulfate de baryum peut être converti en carbonate de baryum ou en oxyde de baryum. Les résultats sont présentés Figure 1.12 (pour les températures supérieures à  $T_{\Delta Grxn} = 0$ , les produits de la réaction seront spontanément formés, et aux températures inférieures à  $T_{\Delta Grxn} = 0$  il n'y a pas de réaction).



Figure 1.12 :  $\Delta G_{rxn}$  en fonction de la température pour les différentes réactions de décomposition de sulfate et carbonate de baryum (Breen et al., 2002)

La Figure 1.12 montre la stabilité inhérente de BaSO<sub>4</sub>. La décomposition spontanée se produit seulement aux températures supérieures à 1393°C. BaCO3 est également stable mais pas autant que  $BaSO_4$ . En effet la Figure 1.12 indique que  $BaSO_4$  remplace  $BaCO_3$  ((a)-(b)) jusqu'à 1471°C même dans des conditions où la pression partielle de CO<sub>2</sub> dépasse de loin cela du SO<sub>2</sub>. Le comportement de BaSO<sub>4</sub> sous des conditions réductrices est particulièrement intéressant. La réaction du sulfate de baryum avec de l'hydrogène pour former l'oxyde de baryum,  $SO_2$  et  $H_2O$  (c) se produit à une température beaucoup plus basse (963°C) que la décomposition du sulfate de baryum en oxyde de baryum en absence d'hydrogène (1393°C). Cependant, la température de la substitution du sulfate de baryum peut être encore réduite à  $623^{\circ}$ C en incluant le  $CO_2$  dans le mélange gazeux et en tenant compte de la formation du carbonate de baryum plutôt que de l'oxyde de baryum (d). Cela est important car il prouve que l'addition du CO<sub>2</sub> au mélange de gaz peut considérablement abaisser la température à laquelle le sulfate stable peut être éliminé. En employant seulement l'oxyde de carbone comme agent réducteur, la température de la substitution des sulfates par des carbonates peuvent être encore réduite à 547°C (e). Le  $\Delta G_{rxn}$  change considérablement si le sulfure d'hydrogène est formé au lieu de l'anhydride sulfureux dans des conditions riches. La décomposition de BaSO<sub>4</sub> en BaO (f) peut se produire à une température beaucoup plus basse (553°C) que la température de 963°C exigée pour décomposer BaSO<sub>4</sub> en BaO avec du SO<sub>2</sub> si on envisage la formation de  $H_2S$  au lien de  $SO_2$  (équations (c) et (f)).

#### 1.7.2. Spinelles (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Les spinelles sont une catégorie différente d'oxydes à structures définies, de formule  $AB_2O_4$ . Les cations A sont généralement divalents et occupent les sites tétraédriques, les cations B sont trivalents et occupent les sites octaédriques. Il a été montré que l'activité catalytique des spinelles dépend essentiellement de deux paramètres : le degré de substitution du cation A par un autre cation A' et le degré d'inversion de la spinelle. En effet des variantes de la structure sont possibles telles que les spinelles inverses de structure  $B[AB]O_4$  où la moitié des cations B est en sites tétraédriques et l'autre moitié en sites octaédriques avec les cations A (Müller-Bushbaum, 2003). Des spinelles comme  $CuCo_2O_4$  ont une bonne capacité d'adsorption de NO<sub>x</sub> (Panavotov et al., 1986). Dans cette spinelle, la position octaédrique des ions  $Co^{3+}$  semble importante pour les propriétés d'adsorption. En effet,  $Co_3O_4$  forme avec le support  $Al_2O_3$  la spinelle  $CoAl_2O_4$  inactive. Dans ce cas le cation cobalt ( $Co^{2+}$ ) est en position tétraédrique. Cependant les spinelles au cobalt avec une substitution partielle de l'ion  $Co^{2+}$ par  $Ni^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  décomposent totalement  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  à respectivement 200 et 300°C en absence ou en présence d'un excès d'oxygène et d'eau (Yan et al., 2003). Shelef (1975) en a déduit la séquence suivante de réactivité pour l'adsorption de NO par unité de surface à 25°C et sous pression de NO entre 10 et 80 torr de NO :

$$CuAl_2O_4 \gg CuCr_2O_4 \gg NiAl_2O_4 \gg CoAl_2O_4$$

#### 1.7.3. Perovskites (ABO<sub>3</sub>)

Les perovskites idéales ont une structure face cubique centrée (fcc). Le cation A est souvent volumineux et occupe une position dodécaédrique, le cation B (plus petit) est souvent un métal de transition et occupe les sites octaédriques. L'intérêt des perovskites peut se résumer ainsi :

- ✓ Possibilités de stabiliser les ions des métaux de transition dans différents états de valence,
- ✓ Modification, à température élevée, de la stœchiométrie de l'oxygène,
- ✓ Force importante de la liaison entre NO ou CO chimisorbés et le métal de transition,
- ✓ Modification possible de la structure cubique en structure orthorhombique ou rhomboédrique.

Le plus souvent, les ions *La*, *Sr*, *Ba*, *Cs*, *K* ou *Na* occupent les sites *A* (Viswanathan, 1992). La plupart des travaux liés à l'adsorption de *NO* ont été obtenus avec *Ba* ou *La*. Des études systématiques sur l'adsorption de *NO* sont généralement réalisées en faisant varier le cation *B*, *A* étant un facteur secondaire qui influence la stabilité et la valence du métal de transition *B*. Tascón et al. (1985) ont publié une étude systématique et quantitative de l'adsorption de *NO* sur les perovskites  $LaMO_3$  (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni). L'adsorption de *NO* à température ambiante montre des maximums pour  $LaMnO_3$  et  $LaCoO_3$ . Cependant, le nombre de molécules de *NO* adsorbées pour assurer une monocouche au dessus des oxydes de  $LaMO_3$  diffère de celui estimé à partir du nombre d'ions de métal de transition pour ce type de composés.

Hodjati et al. (2000a, 2000b) ont préparé différentes perovskites avec A = Ba, Sr, Ca et B = Sn, Zr et Ti par la méthode sol-gel. Pour ces matériaux, les quantités de  $NO_x$  piégées sont données pour une concentration de NO (500 ppm) et de  $NO_2$  (500 ppm) présents dans une atmosphère représentative des gaz d'échappements ( $O_2$ ,  $CO_2$ , CO, HC,  $N_2$ ). Seul  $NO_2$  est piégé et se désorbe quantitativement (par chauffage). Le Tableau 1.7 donne un résumé de la capacité d'adsorption de tous les échantillons testés.

Structure	$NO_2$ piégé (mg.g <sup>-1</sup> )
BaSnO <sub>3</sub>	17
$SrSnO_3$	13
$CaSnO_3$	9
$BaZrO_3$	12
$SrZrO_3$	8
$CaZrO_3$	3
BaTiO <sub>3</sub>	3

Tableau 1.7 : Quantités de  $NO_2$  piégés sur différentes perovskites dans un gaz représentatif d'un gaz d'échappement (Hodjati et al., 2000a)

Une adsorption uniquement sur la surface ne peut expliquer de telles quantités de  $NO_2$  adsorbés sous forme de nitrates. Des nitrates de baryum de cœur sont caractérisés par DRX. La formation de  $Ba(NO_3)_2$  implique qu'une partie au moins de la structure de  $BaSnO_3$  s'ouvre pour participer à la formation de la structure. L'adsorption - désorption se reproduisant sur de nombreux cycles, cela implique également que la structure se reforme au cours de la désorption. Ceci a conduit les auteurs à proposer le mécanisme d'adsorption - désorption suivant :

Etape d'adsorption	$BaSnO_3 + 3NO_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + SnO_2 + NO$
Etape de désorption	$Ba(NO_3)_2 + SnO_2 \rightarrow BaSnO_3 + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

Les variations de concentration de NO,  $NO_2$  et  $NO_x$  avec  $BaSnO_3$  sont données Figure 1.13 en fonction de la température (Kiennemann et al., 2002). Dans la première étape, la formation de NO a été caractérisée de même que la formation de  $O_2$  dans l'étape de désorption. Ceci explique l'ouverture de la perovskite, sa reconstitution thermique et la continuation du processus d'adsorption - désorption sur un grand nombre de cycles. L'effet de la thermodynamique est mis en évidence par l'augmentation de la concentration de NO avec de la température après environ 450°C au profit de la concentration de  $NO_2$ (voir aussi Figure 1.3).



Figure 1.13 : Profil d'adsorption et de désorption de *NO* et *NO*<sub>2</sub> sur *BaSnO*<sub>3</sub> dans des conditions "*lean*" (Kiennemann et al., 2002)

### 1.7.4. Structures à double couche, La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>SrCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Machida et al. (1997, 1998) ont rapporté une réaction *NO*-solide basée sur l'intercalation de *NO* dans la structure de cuprates à double couche,  $La_{2-x}Ba_xSrCu_2O_6$ . Ce matériel montre un piégeage rapide de *NO* gazeux jusqu'à 30 mg.mol<sup>-1</sup><sub>Ba</sub> à 250°C. La structure d'un cristal de cuprate à double couche est présentée Figure 1.14.



Figure 1.14 : Structure d'un cristal idéal de cuprate à double couche,  $La_{2-x}Ba_xSrCu_2O_6$  (Machida et al., 1998)

Dans  $La_{2x}Ba_xSrCu_2O_6$ , Ba et La semblent être situés dans la surface intercalaire des couches de  $CuO_5$  où l'intercalation a lieu. L'intercalation de NO est obtenue par une interaction équimoléculaire avec Ba dans la couche intercalaire. Il est indiqué qu'une partie de NO incorporé réagit avec des atomes d'oxygène de la couche intercalaire près des espèces de Ba en produisant  $NO_2^-$ , menant à une évolution réversible de NO entre 300-650°C. L'autre partie de NO incorporé occupe des vacances anioniques dans les feuillets de  $CuO_5$  (Figure 1.15 (ii)), en conduisant à la formation de  $N_2$  à des températures supérieures à 850°C. Le système intercalaire de cuprate contient donc deux types différents de sites pour l'absorption de NO: un site réversible (intercouches de Ba) et un site irréversible (intercouches d'oxyde de cuivre  $CuO_5$ ). Dans le site irréversible, l'espèce Cu liée à NO est fortement oxydée de sorte que des atomes d'oxygène de  $CuO_5$  est partiellement remplacé par NO après l'élimination de l'oxygène. Un accroissement de la température a comme conséquence le rupture thermique du lien de NO au-dessus de 850°C (Figure 1.15 (iv)) suivi de l'élimination de  $N_2$ , tout en laissant l'oxygène de NO dans le réseau.



Figure 1.15 : Schéma de la désorption dissociative de *NO* intercalé dans la structure de cuprate à double couche (Machida et al., 1998)

Selon ce mécanisme, on s'attend à ce que la sorption/desorption de *NO* soit influencée par l'oxygène gazeux présent dans le gaz. Les auteurs ont confirmé que, lorsque la sorption de *NO* est conduite en présence de l'oxygène gazeux, *NO* est oxydé en *NO*<sub>2</sub>. La forte capacité de liaison du *NO*<sub>2</sub> avec *Ba* permet la sorption rapide dans un solide comme cela est rapporté pour le système de *Ba-Cu-O*. Ainsi, le solide exposé au mélange *NO/O*<sub>2</sub> à 250°C a montré une forte absorption des oxydes d'azote, détectés par IR à 1380 cm<sup>-1</sup> indicatif de l'ion de nitrate (*NO*<sub>3</sub><sup>-</sup>). Ceci est fondamentalement différent de la formation des ions nitrites (*NO*<sub>2</sub><sup>-</sup>) pour la sorption de *NO* en l'absence de *O*<sub>2</sub>. On peut penser que la concentration des espèces *NO* qui occupent les sites irréversibles diminue en présence de l'oxygène gazeux, car l'équilibre oxygène-site est fonction de la pression partielle d'oxygène. En plus, un problème sérieux est provoqué par la présence de *CO*<sub>2</sub> dans le gaz ce qui diminue de manière significative la capacité de sorption de *NO*.

#### 1.7.5. Hydrotalcites

Les argiles de type hydrotalcite (HT) sont caractérisés par la présence de couches bidimensionnelles positivement chargées comportant de l'eau et des anions situés entre ces couches pour compenser les charges positives de la structure. La formule générale est :

$$[M_{1-x}^{2+}M_{x}^{3+}(OH)_{2}]^{x+}(A_{x/n}^{n-})\cdot mH_{2}O$$

Dans cette formule,  $M^{2+}$  est un ion métallique divalent comme  $Co^{2+}$ ;  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ;  $M^{3+}$  est un ion métallique trivalent comme  $Al^{3+}$  dans les structures de type brucite.  $A^{n-}$  est un anion, le plus souvent carbonate. Les cations le plus présents dans la structure hydrotalcite sont le magnésium et l'aluminium conduisant à une structure du type  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$ . La structure hydrotalcite est proche de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ . Dans cette dernière, les cations magnésium sont coordonnés à huit ions hydroxyles conduisant à de couches d'octaèdres partagés. Dans la structure hydrotalcite, une partie des ions  $M^{2+}$  est remplacée par des ions  $M^{3+}$  ce qui conduit à des couches chargées positivement. Les contre-ions (généralement  $CO_3^{2-}$ ) et les molécules d'eau sont situés entre les couches comme présenté Figure 1.16.



Figure 1.16 : Représentation de la décomposition thermique et de la reconstitution de deux couches de l'hydrotalcite (Marchi et Apesteguia., 1998)

Une propriété intéressante de ces hydrotalcites traitées thermiquement est la capacité à piéger et à réduire les  $NO_x$ . Au cours du traitement hydrothermique, des ions  $M^{2^+}$  bien dispersés et provenant par exemple de MgO se forment. Ils ont la propriété de réagir avec les  $NO_x$ . Il était également suggéré que les ions  $M^{3^+}$  et  $M^{2^+}$  participent aussi à la décomposition des  $NO_x$  (Drago et al., 1997). Dans ces hydrotalcites, les  $NO_x$  sont stockés sous forme de nitrates (Centi et al., 2003). Les nitrates sont situés dans l'espace entre les couches pour compenser les charges de la structure hydrotalcite. Il s'agit donc dans la plupart des cas d'un échange carbonate-nitrate. Le positionnement des nitrates, par la proximité de métaux actifs, favorise leur réduction en nitrites, puis en azote (Corma et al., 1997). Une des caractéristiques principales de ces matériaux est leur possibilité de se reconstituer en hydrotalcite au cours de la réaction catalytique suite à leur « effet de mémoire » spécialement en forte présence d'eau et de  $CO_2$ . Ces conditions se retrouvent dans les gaz d'échappement. Cet « effet de mémoire » est possible car les atomes de l'hydrotalcite traités à température élevée conservent plus ou moins leurs positions initiales. La réversibilité de la structure est représentée Figure 1.16.

Les caractéristiques de l'hydrotalcite dépendent du rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  et de la présence dans la structure d'autres éléments. Armor et al. (1996) ont testés de nombreuses hydrotalcites substituées (*Co-Al*; *Ni-Al*; *Co/Pd-Al*; *Co/Rh-Al*, *Co/Mg-Al*...) et ils les ont comparées à *Co-ZSM-5*. Les hydrotalcites substituées au cobalt et calcinées (450 - 500°C) conservent leur activité en atmosphère humide riche en oxygène jusqu'à 670°C. La température à laquelle 50% des oxydes d'azote sont convertis est d'environ 75°C plus basse que celle obtenue avec les zéolithes les plus actives. Ces catalyseurs ont également une résistance accrue à l'empoisonnement par *SO*<sub>2</sub> comparé au catalyseur Toyota. Dans une étude récente, Centi et al. (2002) montrent qu'entre 100 et 200°C une conversion moyenne de 50 % de *NO*<sub>x</sub> pour un système 1 % *Pt-Mg-Al* est obtenu à partir d'hydrotalcite ( $Mg^{2+}/Al^{3+} = 66/34$ ). Ceci met en évidence la pertinence de ce type de matériau pour une application en moteurs diesel. Cependant, une plus grande résistance des particules de *Pt* au phénomène de coalescence est encore nécessaire. L'addition de *Cu* ou de *Fe* (Fornasari et al., 2002) permettrait de diminuer la coalescence des particules de *Pt*.

## 1.7.6. Zéolithes

Depuis les travaux initiaux de Iwamoto (1990) de très nombreux travaux sont parus dans la littérature. Ils concernent l'adsorption de *NO* sur *ZSM-5* échangée par différents cations métalliques à 0°C et sans autres gaz que l'hélium (Zhang et al., 1993). Les plus grandes capacités d'adsorption sont obtenues respectivement avec les cations *Co*, Cu, Ni et Mn (Tableau 1.8).

(Znang et al., 1993)			
Cation	Pourcentage, % (poids)	Degré d'échange, %	<i>NO</i> adsorbé, mol.g <sup>-1</sup>
Métaux de transition			
Со	3,1	90	28,4
Си	5,9	157	25,7
Ni	2,4	68	10,3
Mn	4,2	127	8,4
Ag	10,9	90	5,3
Fe	2,1	62	4,8
Cr	0,9	41	2,1
Zn	3,8	96	2,0
Métaux Alcalino- terreux, autres			
Ca	1,3	54	4,5
Sr	5,4	105	3,9
Ba	6,4	80	3,9
Mg	0,7	46	1,2
Се	0,43	8	1,0
La	0,40	7	0,6
Na	2.8	100	0.2

Tableau 1.8 : Capacité d'adsorption d'une zéolithe *ZSM-5* (*Si/Al* = 12) en fonction de la nature du métal échangé. Concentration de *NO* : 0.1% dans l'hélium, température : 0°C (*Z*hang et al., 1993)

Parmi les différentes structures possibles, *Cu-ZSM-5* est de loin la plus étudiée. Ce catalyseur a une activité faible mais constante pour la décomposition de *NO* (Iwamoto et al., 1981). Pour ces zéolithes échangées, la plus grande partie de *NO* adsorbé l'est irréversiblement. Il n'est pas éliminé de la zéolithe par une purge à l'hélium à la même température d'adsorption. Les zéolithes échangées par des alcalins (Na) ou des terres rares (La, Ce) n'adsorbent NO que faiblement mais réversiblement. L'adsorption de NO par atome de cuivre échangé varie avec la structure de la zéolithe selon (Arai et Machida, 1994):

$$ZSM-5 > offretite / érionite > mordenite > L > ferrite > Y$$

avec un maximum de 0,8 mole de *NO* par mole de *Cu* sur *ZSM-5*. La quantité de *NO* adsorbé par ion ne varie pas avec le taux d'échange de cuivre dans la *ZSM-5*. La quantité d'ions métalliques échangeables dépend du rapport *Si/Al* de la structure zéolithique. Un rapport optimal *Si/Al* pris entre 10 et 20 a été mis en évidence pour l'adsorption de *NO*. Si ce rapport est plus faible, l'adsorption de *NO* par atome de cuivre est faible, si le rapport est plus grand, la quantité de métal échangé (*Cu*) est trop faible, et par conséquent la quantité de *NO* adsorbée est aussi faible.

L'adsorption de NO sur plusieurs zéolithes échangées a été également déterminée entre 100 et 200°C et avec 10% de NO dans l'hélium. Le maximum obtenu est de 13 mg.g<sup>-1</sup> sur *Cu-ZSM-5* et *Cu*-mordénite et de 9.5 mg.g<sup>-1</sup> sur *Co-zéolithe*  $\beta$  à 100°C. Cependant, des tests proches de conditions plus réalistes (concentration des NO<sub>x</sub> d'environ 1000 ppm, avec 5% d'oxygène et une vélocité spatiale importante) n'ont montré qu'une faible adsorption de NO (Truex et al., 1992). NO2 préadsorbé et la présence de SO2 réduisent considérablement l'adsorption irréversible de NO. La présence de CO diminue la capacité d'adsorption et l'eau a un effet préjudiciable. En effet, le maximum d'adsorption passe à 2.6 mg de  $NO.g^{-1}$  sur Cu-mordénite à 100°C. Ceci est dû à l'adsorption de NO et de  $H_2O$  tout au moins partiellement sur le même site (Li et Armor, 1993b ; Li et al., 1993c). A l'inverse, la présence d'oxygène sur Na-Y augmente l'adsorption de NO par la formation de  $N_2O_3$  via la participation de  $NO_2$ . Des résultats très intéressants ont été reportés par Sultana et al. (2000) quand un mélange du gaz d'échappement oxydé composé d'hélium avec 500 ppm de NO et de  $NO_2$ , 5%  $H_2O$ , 10%  $O_2$  et 5% de  $CO_2$  a été passé sur la zéolite Na-Y à 150°C. Dans ces conditions, NO et NO<sub>2</sub> sont adsorbés simultanément sous la forme de  $N_2O_3$  en déplacant 3 molécules d'eau. Ce comportement dépend de la température avec un maximum à 250°C.

La réduction des  $NO_x$  sur zéolites en utilisant des hydrocarbures ou l'ammoniac est également très intéressante. Les zeolites Cu-ZSM-5 montre une augmentation de la réduction des  $NO_x$  dans les conditions riches en hydrocarbures (Adelmann et al., 1994). Martens et al. (1998) ont étudié la réduction de  $NO_2$  en  $N_2$  à différentes températures sur ferrierite et mordénite contenant 5% (poids) de métal de transition tels que Ag, Co, Cu ou 1% de Pt. Les zéolithes à l'argent sont très actives à toute température. En particulier, la zéolithe Ag/H- FER transforme plus de 60% de NO2 en N2 entre 250 et 450°C. Aucune désactivation n'est mise en évidence jusqu'à 600°C, même en présence d'eau et parfois de  $SO_2$  (150 ppm). Cette remarquable stabilité catalytique est due à une faible tendance à subir une hydrolyse et aussi à ce que les particules d'oxydes d'argent sont stables thermiquement. Le facteur limitant est la stabilité hydrothermique des sites acides de Brönsted de la zéolithe. Un mélange mécanique de ferrierite au platine et de mordénite à l'argent ou de chabazite au platine et de mordénite à l'argent montre un effet de synergie pour la réduction catalytique de NO en  $N_2$  en présence d'octane ou d'isooctane, et de concentrations d'oxygène et d'eau voisines de celles rencontrées dans les gaz d'échappements des moteurs pauvres. La synergie est expliquée par l'oxydation sélective de NO en NO<sub>2</sub> dans les petits pores de la zéolithe au platine et par la réduction de  $NO_2$  dans les larges pores de la zéolithe à l'argent (Martens et al., 2001).

La sélectivité de réduction élevée de NH3 vis à vis de NO, combinée avec l'accélération de la cinétique de réaction en présence d'oxygène, fait de NH<sub>3</sub> l'agent réducteur idéal avec des catalyseurs zéolithes. Avec les zéolithes, la conversion des  $NO_x$  en utilisant  $NH_3$  est indépendante de la concentration de  $O_2$  sur un grand interval de concentrations. La grande surface interne des zéolites a l'avantage de permettre une grande capacité de stockage de NH<sub>3</sub>. Comme alternative aux métaux nobles (Pt), des métaux de transition comme le vanadium (V) et le cuivre (Cu) ont été utilisés comme dopant de la mordenite et des zéolites-Y. Parmi ces catalyseurs, la zéolites-Y dopée avec du Cu (Cu-Y) a montré la meilleure activité avec une conversion de NO supérieure à 90% pour l'intervalle de température entre 300-380°C. Cependant, un accroissement de la température a comme conséquence une forte diminution de la conversion de NO en raison de l'oxydation rapide de *NH*<sub>3</sub>. La présence des cations  $Fe^{+3}$  ont été rapportées pour rendre actif le catalyseur *Fe*-Y pour le SCR de *NO* par *NH*<sub>3</sub> en présence et en absence de  $O_2$  (Amiridis et al., 1993). Les résultats de l'application d'un catalyseur d'oxydation et de la technologie SCR à un moteur diesel bicarburant (gaz naturel - diesel) ont été présentés par Bittner et Aboujaoude (1992). La diminution de la conversion des hydrocarbures (différents du méthane) sur le catalyseur d'oxydation est attribuée à une concentration plus élevée des hydrocarbures légers, (éthane et propane), dans l'échappement. Le catalyseur SCR réduit des émissions de NO<sub>x</sub> jusqu'à 90% pour le diesel avec un mode de fonctionnement bicarburant (VVH 15000 h<sup>-1</sup>;  $NH_3/NO_x \ge 1.0$ ).

Des revues sur la réduction catalytique sélective de NO par les hydrocarbures ont été par exemple par Amiridis et al. (1996) et Traa et al. publiées (1999). Les avis convergent pour indiquer que des limitations significatives à son utilisation pour des applications commerciales existent, bien que Cu-ZSM-5 soit un catalyseur actif pour la réduction sélective de NO par les hydrocarbures en présence d'oxygène en excès. Elles proviennent principalement de l'effet inhibiteur de l'eau, de sa faible stabilité hydrothermique et de sa vulnérabilité à l'empoisonnement par SO<sub>2</sub> dans des conditions réalistes de gaz de sortie. De plus, la production de cyanure d'hydrogène à des niveaux de 20-30 ppm sur ce type de catalyseurs, dans des conditions de SCR de NO-hydrogène, réduit leur applicabilité. L'utilisation de Co-ZSM-5 semble être plus attractive, d'autant plus qu'elle peut activer le méthane comme agent réducteur. Malheureusement, les catalyseurs Co-ZSM-5 présentent également une désactivation en présence d'eau et de SO<sub>2</sub>, bien qu'en général ils soient plus stables que Cu-ZSM-5. Les catalyseurs à base de métal noble semblent surmonter la plupart de ces derniers problèmes, mais requièrent une fenêtre très étroite de température  $(250 - 350^{\circ}C)$ . Ils peuvent de plus conduire à la formation de  $N_2O$  élevée et à l'oxydation de  $SO_2$  en  $SO_3$ .

# 1.7.7. Matériaux carbonés

*NO* s'adsorbe sur des matériaux carbonés spécifiques tels que fibres de carbone actif (ACF) ou nanotubes avec la plus forte capacité connue par gramme d'adsorbant. Alors que les fibres de carbone sont des plaques de carbone assemblées de différentes manières le long de l'axe de la fibre et disposées en forme d'arête de poisson, les nanotubes ont une structure de parois concentriques de plaquettes de graphite, ceci aussi bien pour les tubes monoparois (SWNT) que pour les multiparois (MWNT). La morphologie et la taille de ces matériaux, principalement parce qu'ils présentent un rapport longueur/diamètre très conséquent, peuvent jouer un rôle important pour des applications catalytiques.

Pour les fibres de carbone actif, modifiées par l'addition d'oxyde de fer ou de cuivre à leur surface, la capacité d'adsorption de NO est de plus de 320 mg.g<sup>-1</sup> à 30°C.

Des valeurs d'adsorption plus grandes sont même indiquées pour  $NO_2$ . Le maximum de désorption a lieu entre 120 et 170°C. NO est totalement désorbé à 200°C. Le mécanisme d'adsorption est lié à une augmentation importante de la physisorption impliquant la dimérisation de NO et un processus de liquéfaction dans les micropores. Sur les fibres de charbon actif non modifiées, NO s'adsorbe également mais en quantités nettement plus faibles. Il est désorbé à basse température (Kaneko, 1987; Kaneko et Kobayashi, 1988). Le mécanisme de remplissage des micropores par le NO supercritique n'est pas clair au stade actuel. Cependant, il est évident que le fer fortement dispersé est indispensable pour le remplissage. Du fait de la variation des isothermes d'adsorption avec la température, ce type d'adsorption de NO semble posséder des caractéristiques de l'adsorption chimique et physique. En effet, des molécules de NO gazeux conduisent à une forte adsorption chimique sur  $Fe_2O_3$  bien dispersé autour de l'entrée des micropores de carbone actif. Après l'étape d'adsorption, presque toutes les molécules de NO absorbées migrent pour remplir les micropores sous la forme de  $(NO)_2$  comme présenté Figure 1.17. Cette interaction intermoléculaire joue le rôle principal dans le remplissage de micropore.



Figure 1.17 : Modèle de l'adsorption de *NO* sur un système ACF (Kaneko et Kobayashi, 1988)

D'une manière surprenante, les fibres de carbone actif modifié ont une forte sélectivité pour les  $NO_x$ . Par exemple, un mélange de 300 ppm de NO, en présence de  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$  ne permet pas une désorption complète du NO adsorbé. Ces matériaux présentent cependant de nombreux inconvénients, en particulier leur faible stabilité à l'oxydation. C'est ainsi que les premières traces de  $CO_2$ , obtenu par oxydation de l'adsorbant, sont détectées entre 110 et 160°C (Kaneko et al., 1987).

En présence d'oxygène (5%) une adsorption de 78 mg de  $NO.g^{-1}$  a été mise en évidence à température ambiante avec des nanotubes de carbone. Cette adsorption est réversible et les MWNT sont régénérés par chauffage à 300°C.  $SO_2$  peut également être adsorbé mais avec une vitesse et une capacité d'adsorption moindre que pour NO (Long et Yang, 2001).

Bien que ces matériaux carbonés aient des résultats attrayants, deux inconvénients ne sont pas encore surmontés : la stabilité dans un milieu oxydant (et par conséquent, la régénération) et la mise en place dans un réacteur catalytique.

#### 1.7.8. Hétéropolyacides

Les hétéropolyacides sont utilisés en catalyse depuis une vingtaine d'années. Une de leurs caractéristiques la plus intéressante, en dehors de leurs propriétés acides, est que certains de ces composés sorbent facilement une grande quantité de réactifs polaires ou basiques tels que les alcools ou les bases azotées à l'intérieur de leur structure (Okuhara et al., 1996). La structure des hétéropolyacides, telle que décrite par Brown et al. (1977) est constituée par des unités primaires appelées anions de Keggin  $[XM_{12}O_{40}^{-3}]$ . Ces anions sont constitués d'une structure centrale  $XO_4$  (X = hétéroatome ou atome central), entourée par douze octaèdres  $MO_6$  (M = atome addenda). Les polyanions de Keggin sont liés des ponts  $H^+(H_2O)_2$  pour former une entre eux par structure secondaire (Bardin et Davis, 2000). Le structure primaire est représentée sur le Figure 1.18.



Figure 1.18 : Visualisation de l'anion de Keggin représentant une unité de Keggin (Bardin et Davis, 2000)

La structure de Keggin correspond à la structure primaire de l'hétéropolyacide et contient 12 atomes d'un métal de transition (le plus généralement W ou Mo), un atome central généralement P, et quatre types d'atomes d'oxygène : central, terminaux et pontés (2 types). Structure secondaire correspond à l'arrangement tridimensionnel des structures primaires. Elle correspond dans le solide hydrate à des hydrogènes lies à une structure protonique compose de deux molécules d'eau  $(H_5O_2^+)$ . La structure tertiaire (ensemble de structures secondaires) correspond à l'hétéropolyacide cristallisé.

Du fait de la nature modulable de la structure secondaire de HPW, des molécules polaires peuvent être absorbées à l'intérieur par substitution de l'eau en modifient l'interdistance entre les polyanions. Ce phénomène ne correspond pas à un processus de diffusion dans des micropores. Les hétéropolyacides ayant absorbé une quantité significative de molécules polaires se comportent d'une certaine manière comme une solution concentrée (cet état s'appelle "phase pseudo-liquide"). Ainsi, les réactions sur hétéropolyacides peuvent se faire suivant un phénomène de surface ou de volume comme le montre le Figure 1.19.



Figure 1.19 : Représentation schématique des interactions possibles entre les réactifs et l'hétéropolyacide (Misono et al., 1988)

Les réactions "surface" se produisent de manière identique à celles des catalyseurs solides. Cependant, pour les réactions de type "Volume (I)", tous les protons dans le volume participent à la catalyse et l'environnement réactif est tout à fait différent de celui des réactions de type surface. Dans le mécanisme type "Volume (II)" le catalyseur participe à un cycle redox où la totalité du volume du solide est impliquée dans la catalyse du fait de la migration rapide des protons et des électrons.

Initialement deux groupes différents ont montré l'absorption d'oxydes d'azote sur les hétéropolyacides : Yang et Chen (1994) ; et Bélanger et Moffat (1995a, 1995b). Ces derniers ont étudié l'absorption de  $NO_2$  et analysés les effets de la modification de la composition des anions : HPW, HPMo, HSiW. Leurs résultats montrent que la capacité d'absorption suit l'ordre HPW > HSiW > HPMo (Figure 1.20) et que la quantité de  $NO_2$  absorbé dépend fortement de la température. Elle atteint un maximum entre 150 et 300°C puis décroît fortement. Des études complémentaires ont montré que la quantité maximum de NO absorbé est approximativement égale à celle de  $NO_2$  (Bélanger et Moffat, 1996 ; 1998).



Figure 1.20 : Absorption de *NO*<sub>2</sub> sur HPW, HPMo et HSiW. L'absorption est faite en envoyant des pulses de *NO*<sub>2</sub> (17 μmole) à 150°C (masse de solide : 0,075 g) (Bélanger et Moffat, 1995a)

Chen et Yang (1995) ont effectué d'autres travaux pour analyser le mode de liaison de *NO* sur HPW. Ils proposent plusieurs modes de liaison à partir de résultats de DRX, TPD et IR dans lesquels trois molécules de *NO* substituent six molécules d'eau de la structure de HPW (ils ont proposé que le *NO* est protoné sous forme de *NOH*<sup>+</sup> dans la phase pseudoliquide). Si la réaction est complète, ceci représente 3 % en poids de *NO* absorbé dans HPW. Par ailleurs, ils ont indiqué que le paramètre de maille cubique centrée diminue de 12,2 à 11,7 Å. L'absorption de *NO* est définie comme une absorption de cœur ("Volume (I)"). A partir de l'ensemble des résultats, un mécanisme d'absorption et décomposition de *NO* sur HPW a été proposé :

Absorption 
$$H_{3}PW_{12}O_{40} \cdot 6H_{2}O \xrightarrow{NO/O_{2},150^{\circ}C} H_{3}PW_{12}O_{40} \cdot 3NO$$
  
Décomposition 
$$H_{2}PW_{12}O_{40} \cdot 3NO \xrightarrow{H_{2}O, \Delta} H_{2}PW_{12}O_{40} \cdot 6H_{2}O + N_{2}O_{40} \cdot 6H_{2}O + N_{2}O_{4} \cdot 6H_{2}O$$

Ceci a comme conséquence, compte tenu du mécanisme d'absorption, que ni  $CO_2$  ni  $SO_2$  ne pourront se substituer comme le fait NO aux molécules d'eau de la structure secondaire.  $CO_2$  et  $SO_2$  n'auront aucune influence sur la vitesse de diffusion de NO pour la substitution de cœur. Par contre, ces auteurs ont montré une diminution très forte de la vitesse d'absorption en présence de  $NH_3$  (réaction de  $NH_3$  sur les sites  $H^+$ ) et une augmentation de l'absorption en présence de  $O_2$ .

Hodjati et al. (2000c, 2001a, 2001b) ont une approche différente pour comprendre le mécanisme d'absorption et les interactions entre les  $NO_x$  (NO et  $NO_2$ ) et HPW en utilisant des conditions aussi proches que possibles de celles obtenues avec des gaz d'échappement réels. Leurs premiers résultats (DRX, ATG, IR) montrent la fragilité thermique de HPW et la dégradation des propriétés de la structure à cause de la perte des ponts  $H^+(H_2O)_2$ . Cette perte est accompagnée d'une perte de capacité d'absorption. Pour HPW, la température sera limitée à 400°C pour l'absorption, ce qui permet d'envisager des applications pratiques. Différents tests, effectués en isotherme entre 170 et 350°C ont permis de fixer les capacités d'adsorption en  $NO_x$  (Figure 1.21).



Figure 1.21 : Influence de la température sur la capacité d'absorption des  $NO_x$  sur HPW massique (Hodjati et al., 2001b)

L'eau est un des facteurs clé pour le processus d'absorption - désorption des  $NO_x$ . L'absence d'eau au cours de la phase d'absorption conduit à une diminution de la température de désorption d'environ 20°C. Ceci est une indication de la compétition  $NO/NO_2$  avec l'eau sur les sites d'absorption. L'eau est nécessaire à la desorption des  $NO_x$ . Cependant, des que l'eau est ajoutée au mélange, les  $NO_x$  désorbent immédiatement et ceci à température inférieure à 120°C. A partir de l'ensemble des résultats présentés, un mécanisme d'absorption - désorption des  $NO_x$  sur HPW a été proposé (Figure 1.22).



Figure 1.22 : Mécanisme d'absorption - désorption de  $NO_x$  sur HPW (Hodjati et al., 2001a)

L'absorption se fait par une substitution réversible des molécules d'eau du réseau de HPW par  $NO_x$  pour former un complexe  $[H^+(NO_2^-,NO^+)]$ . Cette substitution implique une co-absorption de NO et de  $NO_2$  dans un rapport 1/1. La présence de  $H^+$  dans le complexe est essentielle pour l'absorption car la substitution complète du  $H^+$  par  $Na^+$  par exemple conduit au sel d'hétéropolyacide qui a une capacité d'absorption nulle.

Pour les applications pratiques, il serait important d'améliorer les propriétés physiques de HPW (c'est à dire leur résistance mécanique et thermique). Ceci pourrait être atteint en déposant HPW sur un support approprié de manière à préserver ses propriétés chimiques (capacité d'absorption). Cette dispersion est importante pour les propriétés catalytiques car la surface spécifique des hétéropolyacides non supportés est généralement faible. Malgré des vides interstitiels créés par les atomes d'oxygène terminaux liant les protons hydratés, ceux-ci n'étant pas reliés ensemble, il en résulte que l'acide solide possède une surface spécifique faibles : 1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ainsi, dans le cas d'un mécanisme de type "Volume I", comme pour l'absorption des  $NO_x$ , la dispersion de HPW jouera un rôle primordial. Plusieurs travaux sur l'imprégnation de HPW sur différents supports sont décrits dans la littérature. Si l'on disperse le HPW sur un support solide, il réagit en général fortement avec le support si la quantité imprégnée est faible. Si la quantité imprégnée est importante, alors les propriétés des *HPW* non supportés réapparaissent.

Plusieurs auteurs ont montré que les supports basiques tels que MgO ou  $Al_2O_3$  conduisent à une décomposition de l'hétéropolyacide (Cheng et Luthra, 1988; Rao et al., 1989). Belanger et Moffat (1995b) et McCormick et al. (1998) ont trouvé pour  $SiO_2$  une forte influence dans la structure de Keggin des éléments (W, Mo, Si) entourant l'hétéroatome central (P) sur les propriétés catalytiques de l'hétéropolyacide. Kozhevnikov et al. (1996) et plus récemment Dias et al. (2003) ont repris les travaux sur  $HPW/SiO_2$  pour connaître la nature des polyanions à la surface. Ils trouvent deux types

d'acide phosphotungstique à la surface du support et mettent en évidence une relation directe entre la surface du support et la quantité de HPW nécessaire pour l'obtention de la structure de Keggin de l'hétéropolyacide sur le support. Marme et al. (1998) ont obtenu des résultats complémentaires avec des silicates lamellaires et mésoporeux (argile et kenysite). Ils concluent que la structure de Keggin est conservée sur ce type de support qui ne contient pas ou peu de cations alcalins. Lopez-Salinas et al. (2000) ont analysé, sur HPW/ZrO<sub>2</sub>, l'influence de la température de calcination et les interactions HPW/support. Ils ont observé que la structure de Keggin est conservée sur le support pour une température inférieure à 400°C. La diffraction des rayons X de 20% pds de HPW sur  $SiO_2$  et sur  $ZrO_2$  indique que l'interaction HPW-SiO<sub>2</sub> est plus faible que l'interaction HPW-ZrO<sub>2</sub>. Pour le support SiO<sub>2</sub>, il est alors indiqué que l'atome de phosphore de  $H_3PW_{12}O_{40}$  est partiellement substitué par un atome de silicium du support. Edwards et al. (1998) ont analysé la structure de la surface de HPW supporté sur *TiO*<sub>2</sub> sous forme d'extrudés, de pastilles ou de poudres. Ils montrent que l'atome de phosphore est au moins sous cinq formes différents sur la surface catalytique avant utilisation.  $H_3PW_{12}O_{40}$  supporté sur silice mésoporeuse MCM-41 est aussi décrit dans la littérature. Il est indiqué que la structure de HPW est conservée pour des taux d'imprégnation supérieurs à 20% pds (Kozhevnikov et al., 1995 ; Hu et al., 1996). Certains types de carbones actifs peuvent piéger fortement les hétéropolyacides. La structure de l'hétéropolyacide change modérément selon les propriétés physiques du support carbone mais très peu avec un traitement chimique du carbone (Schwegler et al., 1991 ; 1992). L'activité catalytique des hétéropolyacides est augmentée s'ils sont supportés sur une résine échangeuse d'ions fortement acide telle que l'Amberlyst-15. L'augmentation de l'activité est expliquée par une synergie due à l'interaction des hétéropolyanions avec les protons de la résine échangeuse d'ions (Baba et Ono, 1986).

En général, comme indiqué ci-dessus, l'activité de HPW supporté est liée à la nature du support, à la quantité de hétéropolyacide déposée et aux conditions de pré-traitement. La valeur du point isoélectrique d'un solide (IEPS) (Brunelle, 1978; Parks, 1965) a été utilisé par Hodjati et al. (2001b) avec l'objectif de classer les supports, lesquelles seront utilisées comme "*wash-coat*" d'un monolithe pour y déposer ensuite le HPW. Le but final a été l'obtention d'un matériau fortement accroché sur le support avec une forte capacité d'absorption des  $NO_x$ . Les résultats dans le cas d'un rapport 50/50% pds HPW/support sont donnés dans le Tableau 1.9.

Support	Point isoélectrique	DRX structure	$mg NO_2.g^{-1}_{HPW}$
MgO	12.1 - 12.7	Non	0
$Al_2O_3$	7.0 - 9.0	Non	0
$ZrO_2$	6.7	Non	34
$TiO_2$	6.0	Oui	39
$SnO_2$	5.5	Oui	36
$SiO_2$	1.0 - 2.0	Oui	17

Tableau 1.9 : Capacité d'absorption de  $NO_x$  (mg  $NO_2.g^{-1}_{HPW}$ ) sur HPW supportés (50/50% (pds) HPW/support) (Hodjati et al., 2001b)

\**HPW/ZrO*<sub>2</sub>: Perte de la structure de HPW après un test

Si le support a une basicité allant de modérée à fortement basique ( $Al_2O_3$ , MgO), l'interaction *HPW*-support est trop forte. Elle conduit à une perte de cristallinité de l'hétéropolyacide (DRX) et à une dégradation complète des propriétés d'absorption. Si le support est fortement acide ( $SiO_2$ ), l'absorption dans l'hétéropolyacide est encore possible, la structure DRX de l'hétéropolyacide existe mais l'ancrage de ce dernier sur le support est insuffisant. Un monolithe préparé ainsi et soumis à un flux d'air sec perdra une grande partie de HPW dans le flux gazeux. Pour une acidité moyenne ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ), la structure de HPW est maintenue, la capacité d'absorption est élevée et l'ancrage de HPW sur le support important. Le monolithe ne perdra pas de HPW au cours du test avec un flux gazeux sec. Avec  $SnO_2$ , 36 mg de  $NO_2$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> sont ainsi absorbés. Avec  $TiO_2$  la valeur de  $NO_2$  piégée est plus forte (39 mg de  $NO_2$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>) ce qui correspond à la même valeur que pour HPW seul. Sur ce support, les propriétés d'absorption des  $NO_x$  sur HPW sont totalement préservées. Partant de ce constat, il serait alors intéressant d'utiliser des supports ayant un point isoélectrique compris entre ceux de  $SnO_2$  et  $ZrO_2$  (composés amphotères).

Des expériences complémentaires menées par Vaezzadeh (2001) dans le cadre de l'optimisation de l'imprégnation de HPW sur support, ont mis en évidence deux facteurs essentiels : la surface spécifique initiale du support et la charge massique de HPW sur le support. L'imprégnation sur supports de grandes surfaces s'est révélée particulièrement préjudiciable à la structure cristalline de HPW. Les meilleurs résultats de piégeage des NO<sub>x</sub> sont obtenus sur les supports de faibles surfaces spécifiques. De la même manière, une charge massique faible de HPW sur le support conduit à une perte importante de la structure cristalline et des propriétés de piégeage. Le meilleur compromis entre l'exigence de faibles charges d'acide et une grande capacité de piégeage lui a conduit à retenir le groupe de composés dont la teneur en HPW est comprise entre 40 et 60% poids et la surface de support entre 20 à 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. De plus, la possibilité de réduire le  $NO_x$  absorbé dans HPW a été récemment étudiée en employant un système contenant HPW-Pt (Vaezzadeh et al., 2002). Des capacités de réduction ont été mesurées dans des états représentatifs de gaz pauvre  $(CO, H_2$  et  $C_3H_6$ ) des mélanges pauvres et riches. La présence de la Pt mène à une augmentation de l'efficacité de l'absorption de 50 à 85% avec une réduction partielle de NO2 en NO et en  $N_2$ .

### 1.7.9. Conclusions sur les matériaux pour le piégeage des NO<sub>x</sub>

A partir de l'information présentée ci-dessus, on peut affirmer que la quantité de  $NO_x$  piégée dépend fortement du mécanisme de sorption mais aussi des propriétés physiques des sorbents et des espèces piégées. Ainsi, les mécanismes de piégeage des  $NO_x$  peuvent être classés en cinq catégories :

- ✓ Formation d'espèces de surface nitrosyle (*NO*<sup>-</sup>), nitrosonium (*NO*<sup>+</sup>) ou d'espèces voisines ( $NO_2^-$ ;  $N_2O_3^-$ ...). Les espèces de surface adsorbées sont partiellement désorbées avec l'augmentation de la température sous la forme de  $NO_x$ . Les espèces restantes sont décomposées en azote et en oxygène lorsque la température s'accroît encore (cas de *Cu*-ZSM-5). La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface de l'adsorbant.
- ✓ La formation des nitrates ou des nitrites sur les oxydes métalliques. Cette réaction n'est pas limitée à la surface mais elle se produit également au cœur du solide. Pour avoir une vitesse suffisante de formation des sels, il faut opérer à température élevée. A température encore plus élevée, les sels se décomposent en l'oxyde initial avec formation de  $NO_x$  et de  $O_2$ .
- ✓ Un troisième mécanisme d'adsorption, appelé intercalation, a été montré pour les oxydes ayant une structure en feuillets (cuprates, titanates, hydrotalcites...). Les molécules de *NO* sont insérées entre les feuillets sans modification de la structure cristalline.
- ✓ Les matériaux carbonés sont particuliers. Le type d'adsorption des  $NO_x$  est cependant moins intéressant pour les applications en mélange pauvre car l'adsorption est faible et se fait à basse température.
- ✓ Le dernier mécanisme correspond à une absorption de cœur avec formation d'ions solutés. Dans l'exemple des hétéropolyacides, les molécules polaires ont une activité catalytique au cœur de leurs structures cristallines. Ainsi les hétéropolyacides solides fonctionnent comme le feraient des solutions concentrées : pratiquement tous leur protons participent à la réaction catalytique.

Plusieurs challenges doivent être relevés lorsqu'on tente de résoudre par la catalyse le problème de la pollution par les NO<sub>x</sub> provenant de sources fixes. Le système catalytique doit être actif, sélectif, opérer dans une zone de température convenable et résister à l'empoisonnement. Un point essentiel est la performance du matériau de piégeage dans un mélange complexe de gaz. Un catalyseur plus actif que ceux connus à ce jour doit être imaginé. En particulier le catalyseur devrait être suffisamment actif pour travailler à des vélocités spatiales très élevées (> 30000 GHSV pour les installations industrielles). Les émissions de  $NO_x$  étant généralement accompagnées de l'émission de vapeur d'eau et de composés soufrés (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>), l'activité catalytique doit être mesurée en présence de tels composés et surtout maintenue sur des périodes de plusieurs mois. Le challenge est difficile car la vapeur d'eau et les dérivés soufrés sont connus comme étant des inhibiteurs pour la plupart des catalyseurs de réduction des  $NO_x$ . Finalement, dans le cas de nombreux catalyseurs, en particulier ceux contenant du platine, le problème de la formation de  $N_2O$  doit être résolu avant le développement de toute application. De par leur très forte capacité de piégeage, le HPW et les matériaux à basse de carbone (nanotubes) ont un grand potentiel pour des applications futures. Cependant l'amélioration de certaines propriétés (résistance thermique dans une atmosphère de composition variable) doit être obtenue.

# 1.8 Objectifs de ce travail

L'objet de la présente thèse, sous l'égide de l'ADEME, est l'étude de la réduction catalytique des  $NO_x$  provenant d'installations fixes en utilisant des agents réducteurs autres que l'ammoniac et disponibles sur des sites industriels. Le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procèdes pour la Catalyse (LMSPC), avec la thèse de Hodjati (1998) suivie par celle de Vaezzadeh (2001), a démontré que le système HPW-métal est un des meilleurs candidats pour le piégeage et la réduction des  $NO_x$  selon le concept NSR. Cependant, l'application de ce composé en conditions réelles exige un support adéquat afin de créer l'interface entre l'acide et la structure céramique d'un monolithe. L'imprégnation sur des supports d'acidité intermédiaire préserve la structure et les propriétés de piégeage de HPW avec ou sans métal. Nous avons choisi  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  comme supports principalement du fait de ses propriétés superficielles (point isoélectrique) et de leur capacité à adsorber  $NO_x$ . De cette façon, on pourra profiter d'un effet de synergie (HPW-métal)-support pour intégrer un système catalytique multifonctionnel.

Notre contribution a été d'évaluer et d'améliorer le potentiel des hétéropolyacides dans le cadre des technologies de dépollution selon le concept NSR. En effet, le concept de cycles de piégeage et réduction sera utilisé pour le traitement des  $NO_x$ .

Dans première partie de ce travail, nous avons conçu d'un banc de réactivité susceptible de reproduire les exigences particulières des émissions des gaz de sortie provenant des installations fixes. La concentration de chaque gaz est proche de la réalité des gaz de sortie et l'effet de la présence de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $SO_2$  fait partie intégrante des expériences.

Nous nous consacrerons aussi dans un premier temps à préparer et à caractériser les séries de supports  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  et les catalyseurs supportés imprégnés par HPW et HPW-métal. Puisque le système catalytique sera exposé à une atmosphère réductrice, l'étude de la réductibilité des supports et des catalyseurs supportés est d'une importance primordiale. De même, nous attacherons beaucoup d'importance à la conservation de la structure de HPW au cours et après imprégnation. En effet, la présence de la structure cristalline de HPW est l'élément clé pour les propriétés catalytiques des systèmes HPW-métal-support et la sélection des meilleurs systèmes supportés.

L'évaluation des propriétés de stockage et de désorption des  $NO_x$  sur les différents systèmes caractérisés a fait l'objet d'une autre partie de cette recherche. Plusieurs études ont été entreprises dans le but de maintenir ou d'améliorer les propriétés de stockage lors de l'évolution du système catalytique de HPW à HPW-métal puis à HPW-métal-support. Elles concernent l'évolution et l'optimisation des propriétés de stockage selon la nature du support, la nature du métal, la quantité de HPW déposé sur le support et la température à laquelle a lieu ce stockage.

Nous étudierons enfin dans une dernière partie la performance de systèmes catalytiques optimisés dans le cadre du concept NSR. Nous y distinguerons notamment l'influence de la nature du métal, du mode opératoire (cycles) et de la nature l'agent réducteur (en incluant l'analyse des résultats expérimentaux pour comprendre le mécanisme de réduction). L'optimisation de ces derniers paramètres nous permettra de définir un système catalytique complet permettant de considérer une application pratique pouvant respecter les normes de dépollution actuelles.

## Références bibliographiques

- Abad, J.; Böhme, O.; Román; E. Dissociative adsorption of *NO* on *TiO*<sub>2</sub> (1 1 0) argon ion bombarded surfaces. *Surf. Sci.* **2004**; 549 : 134 142.
- Adelmann, B. J.; Lei, G. D.; Schatler, W. M. H. Coadsorption of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide in zeolithe de-*NO<sub>x</sub>*. *Catal. Lett.* **1994** ; 28 : 119 130.
- Amiridis, M. D.; Puglisi, F.; Dumesic, J. A.; Millmann, W. S.; Topsøe, N. Y. Kinetic and infrared spectroscopic studies of *Fe*-Y Zeolites for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. *J. Catal.* **1993**; 142 : 572 - 584.
- Amiridis, M. D.; Zhang, T.; Farrauto, R. J. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Appl. Catal. B: Environ.* **1996**; 10: 203 – 227.
- Arai, H.; Machida, M. Removal of  $NO_x$  through sorption-desorption cycles over metal oxides and zeolites. *Catal. Today.* **1994**; 22: 97 109.
- Armor, J. N. *NO<sub>x</sub>*/hydrocarbon reactions over gallium loaded zeolites: A review. *Catal. Today.* **1996**; 31 : 191 198.
- Armor, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. *Catal. Today.* **1997**; 38 : 163 167.
- Armor, J. N. Braymer, T. A. Farris, T. S. Li, Y. Petrocelli, F. P. Weist, E. L. Kannan, S. Swamy, C. S. Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of  $N_2O$  in simulated process streams. *App. Catal. B* : *Environm.* **1996**; 7:397–406.
- Baba, T.; Ono, Y. Heteropolyacids and their salts supported on acidic ion-exchange resin as highly active solid-acid catalysts. *Appl. Catal.* **1986** ; 22 : 321 324.
- Balducci, G.; Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Saiful Islam, M.; Gale, J. D. Computer simulation studies of bulk reduction and oxygen migration in *CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>* solid solutions. *J. Phys. Chem. B.* **1987**; 101 : 1750 - 1753.
- Balducci, G.; Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Saiful Islam, M. Surface and reduction energetics of the *CeO*<sub>2</sub>-*ZrO*<sub>2</sub> catalysts. *J. Phys. Chem. B.* **1998**; 102 : 557 561.
- Bardin, B. B.; Davis, R. J. Effect of water on silica-supported phosphotungstic acid catalysts for 1-butene double bond shift and alkane skeletal isomerization. *Appl. Catal. A* : *General.* **2000**; 200 : 219 231.
- Bélanger, R.; Moffat, J. B. A comparative study of the adsorption and reaction of nitrogen oxides on 12-tungstophosphoric, 12-tungstosilicic, and 12-molybdophosphoric acids. *J. Catal.* **1995a**; 152 : 179 - 188.
- Belanger, R.; Moffat, J. B. Interaction of *NO* and *NO*<sub>2</sub> on 12-tungtophosphoric acid. *Catal. Lett.* **1995b**; 32: 371 378.
- Bélanger, R.; Moffat, J. B. The interaction of nitrogen oxides with metal-oxygen cluster compounds (heteropolyoxometalates). J. Mol. Catal. A. Chemical. 1996; 114: 319-329.
- Bélanger, R.; Moffat, J. B. The sorption and reduction of nitrogen oxides by 12-tungstophosphoric acid and its ammonium salt. *Catal. Today.* **1998** ; 40 : 297 306.
- Bhattacharyya, S.; Das, R. K. Catalytic control of automotive *NO<sub>x</sub>*: A review. *Int. J. Energy Res.* **1999**; 23 : 351 369.
- Bittner, R. W.; Aboujaoude, F. W. Catalytic control of  $NO_x$ , CO and NMHC emissions from stationary diesel and dual-fuel engines. *Trans. ASME, J. Engng. Gas Turbines Power*. **1992**; 114 : 597 601.
- Bögner, W.; Krämer, M.; Krutzsch, B.; Piscinger, S.; Voigtländer, D.; Wenniger, G.; Wiirbeleit, F.; Brogan, M. S.; Brisley, R. J.; Webster, D. E. Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine. *App. Catal. B.: Environ.* 1995; 7:153-171.

- Bosch, H.; Janssen, F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catal. Today.* **1988**; 2: 369–379.
- Breen, J. P.; Marella, M.; Pistarino, C.; Ross, J. R. H. Sulfur-tolerant  $NO_x$  storage traps: an infrared and thermodynamic study of the reactions of alkali and alkaline-earth metal sulfates. *Catal. Lett.* **2002**; 80 : 123 128.
- Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, M. R.; Levy, H. A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate,  $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$ . The true structure of Keggin's "pentahydrate" from single-crysral X-ray and neutron diffraction data. *Acta Cryst. B.* **1977**; 33 : 1038 – 1046.
- Brunelle, J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure & Appl. Chem.* **1978** ; 50 : 1211 1229.
- Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier, F. C. A review of the selective reduction of  $NO_x$  with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**; 39 : 283 303.
- Busca, G.; Lietti, L.; Ramis, G.; Berti, F. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of  $NO_x$  by ammonia over oxide catalysts: A review. *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**; 18 : 1 36.
- Centi, G.; Fornasari, G.; Gobbi, C.; Livi, M.; Trifiro, F.; Vaccari, A.  $NO_x$  storage-reduction catalysts based on hydrotalcite. Effect of Cu in promoting resistance to deactivation. *Catal. Today.* **2002**; 73 : 287 296.
- Centi, G.; Arena, G. E.; Perathoner, S. Nanostructured catalysts for  $NO_x$  storage-reduction and  $N_2O$  decomposition. J. Catal. **2003**; 216: 443 454.
- Chen, N.; Yang, R. T. Activation of nitric oxide by heteropoly compounds: structure of nitricoxide linkages in tungstophosphoric acid with keggin units. J. Catal. **1995**; 157 : 76-86.
- Cheng, W. C.; Luthra, N. P. NMR study of the adsorption of phosphomolybdates on alumina. *J. Catal.* **1988**; 109 : 163 – 169.
- CITEPA. Emissions dans l'air en France Métropolitaine. Avril. 2002.
- Cohen, R. C.; Murphy, J. G. Photochemistry of *NO*<sub>2</sub> in Earth's stratosphere: constraints from observations. *Chem. Rev. ASAP* article. **2003**.
- Colón, G.; Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Vidal, H.; Kašpar, J.; Finocchio, E.; Daturi, M.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Baker, R. T.; Bernal, S. Surface and structural characterization of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1998**; 94 : 3717 – 3726.
- Colón, G.; Valdivieso, F.; Pijolat, M.; Baker, R. T.; Calvino, J. J.; Bernal, S. Textural and phase stability of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  mixed oxides under high temperature oxidising conditions. *Catal. Today.* **1999**; 50: 271 284.
- Cordatos, H.; Gorte, R. J. CO, NO and  $H_2$  adsorption on ceria-supported Pd. J. Catal. **1996**; 159 : 112 118.
- Corma, A. Palomares, A. E. Rey, F. Márquez F. Simultaneous catalytic removal of  $SO_x$  and  $NO_x$  with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper. J. Catal. **1997**; 170 : 140 149.
- Courson, C.; Khalfi, A.; Mahzoul, H.; Hodjati, S.; Moral, N.; Kiennemann, A.; Gilot, P. Experimental study of the  $SO_2$  removal over a  $NO_x$  trap catalyst. *Catal. Commun.* **2002**; 3:471-477.
- Cutrufello, M. G.; Ferino, I.; Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V. Acid-Base properties of zirconium, cerium and lanthanum oxides by calorimetric and catalytic investigation. *Topics in Catal.* **2002** ; 19 : 225 240.

- Daturi, M.; Finocchio, E.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Fally, F.; Perrichon, V.; Vidal, H.; Hickey, N.; Kašpar, J. Reduction of high surface area *CeO*<sub>2</sub>-*ZrO*<sub>2</sub> mixed oxides. *J. Phys. Chem. B.* **2000**; 104: 9186-9194.
- Daturi, M.; Bion, N.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; Hedouin, C.; Seguelong, T.; Blanchard, G. Evidence of a lacunar mechanism for de- $NO_x$  activity in ceria-based catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**; 3 : 252 255.
- Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; Paulo, M.; Thyrso, A.; de Souza, C. P. Preparation and characterization of supported  $H_3PW_{12}O_{40}$  on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. *Catal. Today.* **2003**; 85 : 39 48.
- Drago, R. S.; Jurczyk, K.; Kob, N. Catalyzed decomposition of *N*<sub>2</sub>*O* on metal oxide supports. *App. Catal. B* : *Environm.* **1997** ; 13 : 69 79.
- Edwards, J. C.; Thiel, C.; Benac, B.; Knifton, J. F. Solid-state NMR and FT-IR investigation of 12-tungstophosphoric acid on *TiO*<sub>2</sub>. *Catal. Letters.* **1998** ; 51 : 77 83.
- Eguchi, K.; Watabe, M.; Machida, M.; Arai, H. Selective removal of *NO* by absorption in mixed oxide catalysts. *Catal. Today.* **1996**; 27 : 297 305.
- Erisman, J. W.; Grennfelt, P.; Sutton, M. The European perspective on nitrogen emission and deposition. *Environm. Int.* **2003**; 29 : 311 325.
- Fally, F.; Perrichon, V.; Vidal, H.; Kašpar, J.; Blanco, G.; Pintado, J. M.; Bernal, S.; Colon, G.; Daturi, M.; Lavalley, J. C. Modification of the oxygen storage capacity of *CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>* mixed oxides after redox cycling aging . *Catal. Today.* **2000**; 59 : 373 -386.
- Fenimore, C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. 13<sup>th</sup> Symp. Combustion. 1972; 373 380.
- Fornasiero, P.; Di Monte, R.; Rao, G. R.; Kašpar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. *Rh*-loaded *CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>* solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behaviour and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *J. Catal.* **1995**; 151 : 168 -177.
- Fornasiero, P.; Balducci, G.; Di Monte, R.; Kašpar, J.; Sergo, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A.; Graziani, M. Modification of the Redox Behaviour of *CeO*<sub>2</sub> Induced by Structural Doping with *ZrO*<sub>2</sub>. *J. Catal.* **1996**; 164 : 173 -183.
- Fornasari, G. Trifiro, F. Vaccari, A. Prinetto, F. Ghiotti, G. Centi, G. Novel low temperature  $NO_x$  storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds. *Catal. Today.* **2002**; 75 : 421 429.
- Forzatti, P. Environmental catalysis for stationary applications. *Catal. Today.* **2000** ; 62 : 51–65.
- Fritz, A.; Pitchon, V. The current state of research on automotive lean  $NO_x$  catalysis. Appl. Catal. B: Environ. **1997**; 13 : 1 – 25.
- Gandhi, H. S.; Shelef, M. The adsorption of nitric oxide and carbon monoxide on nickel oxide. *J. Catal.* **1972**; 24 : 241 249.
- Gandhi, H. S.; Shelef, M. The adsorption of nitric oxide on copper oxides. J. Catal. 1973; 28:1-7.
- Garin, F. Mechanism of  $NO_x$  decomposition. *App Catal A: General.* **2001** ; 222 : 183–219.
- Gutberlet, H.; Schallert, B. Selective catalytic reduction of  $NO_x$  from coal fired power plants. *Catal. Today.* **1993** ; 16 : 207 235.
- Hadjiivanov, K. I. Identification of neutral and charged  $N_x O_y$  surface species by IR spectroscopy. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**; 42:71–144.
- Heck, R. M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications. *Catal. Today.* **1999**; 53 : 519 – 523.
- Hodjati, S. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur. Strasbourg, 1998a.

- Hodjati, S.; Bernhardt, P.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Removal of NO<sub>x</sub>: Part I. Sorption/desorption processes on barium aluminate. *App. Catal. B: Environ.* **1998b**; 19:209-219.
- Hodjati, S.; Bernhardt, P.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Removal of  $NO_x$ : Part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates. *App. Catal. B: Environ.* **1998c**; 19 : 221 232.
- Hodjati, S.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Absorption/desorption of  $NO_x$  process on perovskites. Nature and stability of the species formed on  $BaSnO_3$ . App. Catal. B: Environ. **2000a**; 27: 117 126.
- Hodjati, S.; Vaezzadeh, K.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Absorption/desorption of  $NO_x$  process on perovskites: performances to remove  $NO_x$  from a lean exhaust gas. *App. Catal. B: Environ.* **2000b**; 26 : 5 16.
- Hodjati, S.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. The mechanism of the selective  $NO_x$  adsorption on 12-tungstophosphoric acid hexa-hydrate. *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2000c**; 130 : 1265 1270.
- Hodjati, S.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Removal of  $NO_x$  from a lean exhaust gas by absorption on heteropolyacids: reversible sorption of nitrogen oxides in  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O. J. Catal.$  **2001a**; 197 : 324 – 334.
- Hodjati, S.; Vaezzadeh, K.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. The mechanism of the selective  $NO_x$  sorption on  $H_3PW_{12}O_{40.}6H_2O$  (HPW). *Topics in Catal.* **2001b** ; 16-17 : 151 155.
- Hu, C.; He, Q.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Tang, T.; Zhang, J.; Wang, E. Synthesis of new types of polyoxometallate pillared anionic clays. J. Chem, Soc. Chem. Commun. 1996; 2:121-123.
- Iwamoto, M.; Yokoom, S.; Sakai, K.; Kagawa, S. Catalytic decomposition of nitric oxide over copper(II)-exchanged, Y-type zeolites. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1981; 77: 1629 – 1639.
- Iwamoto, M. Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. *Stud. Surf. Sci. Cata.* **1990** ; 54 : 121–143.
- Iwamoto, M.; Hamada, H. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. *Catal. Today.* **1991** ; 10 : 57 71.
- Janssen, F. Emission control from stationary sources. In : Environmental Catalysis (edited by F. J. J. Jansen and R. A. van Santen). Imperial College Press. **1999** : 293 234.
- Kaneko, K. Anomalous micropore filling of nitric oxide on iron hydroxide oxide-dispersed activated carbon fibers. *Langmuir*. **1987**; 3: 357 363.
- Kaneko, K.; Kobayashi, A. The dimer state of *NO* in micropores of *Cu(OH)*<sub>2</sub>-dispersed activated carbon fibres. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I.* **1988**; 84 : 1795 1804.
- Kapteijn, F.; Mirasol, J. R.; Moulijn, J. A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* **1996**; 9:25-64.
- Karlsson, H. T.; Rossenberg, H. S. Flue gas denitrification. Selective catalytic oxidation of nitric oxide to nitrous oxide. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1984 ; 23 : 808-814.
- Kato, K.; Nohira, H.; Nakanishi, K.; Igushi, S.; Kihara, T.; Muraki, H. Europ. Patent. 1993 ; 0573672 A1.
- Kermikri, I. L'air des villes rend bien malade. La Recherche. 1995 ; 279 : 884 888.
- Kiel, J. H. A.; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M. Performance of silica-supported copper oxide sorbents for  $SO_x/NO_x$ -removal from flue gas I. Sulphur dioxide absorption and regeneration kinetics. *App. Catal. B: Environ.* **1992**; 1 : 13 39.

- Kikuchi, E.; Ogura, M.; Terasaki, I.; Goto, Y. Selective reduction of nitric oxide with methane on gallium and indium containing *H*-ZSM-5 catalysts: formation of active sites by solid-state ion exchange. *J. Catal.* **1996**; 161 : 465 470.
- Kiennemann, A.; Martens, J.A.; Kasemo, B.; Chaize, E.; Webster, D.; Krutzsch, B.; Wenninger, G.; Weibel, M.; Stapf, P.; Funk, A. Reduction of  $NO_x$  in lean exhaust by selective  $NO_x$ -recirculation (SNR-Tecnique). Part I. System and decomposition process. *SAE.* **1998**; n° 982592.
- Kiennemann, A.; Petit, C.; Roger, A. C.; Pitchon, V. Perovskites: a versatile material in heterogeneous catalysis. *Current Topics in Catal.* **2002**; 3 : 147 160.
- Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Jansen, R. J. J.; van Bekkum, H. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. *Catal. Lett.* **1995**; 30: 241 252.
- Kozhevnikov, I. V.; Kloetstra, K. R.; Sinnema, A.; Zandbergen, H. W.; van Bekkum, H. Study of catalysts comprising heteropoly acid  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica. *J. Molec. Catal. A: Chemical.* **1996**; 114 : 287 298.
- Long, R. Q.; Yang, R. T. Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**; 40 : 4288 – 4291.
- Lopez-Salinas, E.; Hernández-Cortéz, J. G.; Schifter, I.; Torres-Garcia, E.; Navarrete, J.; Gutierrez-Carrillo, A.; López, T.; Lottici, P. P.; Bersanni, D. Thermal stability of 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Appl. Catal. A: General.* 2000; 193: 215 – 225.
- Li; Y.; Armor, J. N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. *Appl. Catal. B: Environ.* **1992**; 1 : L31 L40.
- Li, Y.; Armor, J. N. Simultaneous, catalytic removal of nitric oxide and nitrous oxide. *Appl. Catal. B: Environ.* **1993a**; 3:55-60.
- Li, Y.; Armor, J. N. Selective catalytic reduction of *NO<sub>x</sub>* with methane over metal exchange zeolites. *App. Catal. B: Environ.* **1993b** ; 2 : 239 256.
- Li, Y.; Battari, P. J.; Armor, J. N. Effect of water vapor on the selective reduction of *NO* by methane over cobalt-exchanged ZSM-5. *J. Catal.* **1993c**; 142 : 561 571.
- Lööf, P.; Kasemo, B.; Anderson, S.; Frestad, A. Influence of ceria on the interaction of *CO* and *NO* with highly dispersed *Pt* and *Rh*. *J. Catal.* **1991** ; 130 : 181 191.
- Lyon, R. K.; Cole, J. A.; Kramlich, J. C.; Chen, S. L. The selective reduction of *SO*<sub>3</sub> to *SO*<sub>2</sub> and the oxidation of *NO* to *NO*<sub>2</sub> by methanol. *Comb. Flame*. **1990** ; 81: 30 39.
- Machej, T.; Remy, M.; Ruiz, P.; Delmon, P. Studies on the  $V_2O_5$ -TiO<sub>2</sub> system. Part 1. TiO<sub>2</sub>(rutile)- $V_2O_5$ . J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1990a**; 86 : 715 -723.
- Machej, T.; Remy, M.; Ruiz, P.; Delmon, P. Studies on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> system. Part 2. TiO<sub>2</sub>(anatase)-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1990b**; 86: 723 -730.
- Machej, T.; Ruiz, P.; Delmon, P. Studies on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> system. Part 3. Monolayers of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1990c**; 86 : 731 738;.
- Machida, M.; Murakami, H.; Kitsubayashi, T.; Kijima, T. *NO*-intercalation properties of a double-layered cuprate,  $La_{2-x}Ba_xSrCu_2O_6$ . Dissociative desorption of intercalated *NO*. *Chem. Mater.* **1997**; 9:135–140.
- Machida, M.; Murakami, H.; Kijima, T. Temperature-swing sorption/desorption cycles of nitric oxide through intercalation by double layered cuprate. *App. Catal. B: Environ.* 1998; 17: 195 – 203.
- Marchi, A. J.; Apesteguía, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *App. Clay Sci.* **1998**; 13 : 35 48.

- Martens, J. A.; Cauvel, A.; Francis, A.; Hermans, C.; Jayat, F.; Remy, M.; Keung, M.; Lievens, J.; Jacobs, P. A. NO<sub>x</sub> Abatement in exhaust from lean-burn combustion engines by reduction of NO<sub>2</sub> over silver-containing zeolite catalysts. Angew. Chem. Int. Ed. 1998; 37: 1901 – 1903.
- Martens, J. A.; Cauvel, A.; Jayat, F.; Vergne, S.; Jobson, E. Molecule sieving catalysts for *NO* reduction with hydrocarbons in exhaust of lean burn gasoline and diesel engines. *App. Catal. B: Environ.* **2001**; 29 : 299 306.
- Marme, F.; Coudurier, G.; Védrine, J. C. Acid-type catalytic properties of heteropolyacid  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on various porous silica-based materials. *Microp. & Mesop. Materials.* **1998**; 22:151-163.
- Matsumoto, S. De- $NO_x$  catalyst for automotive lean-burn engine. *Catal. Today.* **1996**; 29:43-45.
- Matsumoto, S. Catalytic reduction of nitrogen oxides in automotive exhaust containing excess oxygen by  $NO_x$  storage-reduction catalyst. *Cat. Tech.* **2000** ; 4 : 102 -109.
- McCormick, R. L.; Boonrueng, S. K.; Herring, A. M. In situ IR and temperature programmed desorption-mass spectrometry study of *NO* absorption and decomposition by silica supported 12-tungstophosphoric acid. *Catal. Today.* **1998**; 42 : 145 157.
- Miller, J. D.; Bowman, C. T. Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Prog. Energy Combustion. Sci.* **1989**; 15 : 287-338.
- Misono, M.; Okuhara, T.; Mizuno, N. Catalysis by heteropoly compounds. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**; 44 : 267 278.
- Misono, M.; Inui, T. New catalytic technologies in Japan. Catal. Today. 1999 ; 51 : 369-375.
- Müller-Bushbaum, H. The crystal chemistry of  $AM_2O_4$  oxometallates. J. Alloyds Comp. **2003**; 349 : 49 104.
- Niwa, M.; Furukawa, Y.; Murakami, Y. Adsorption of nitric oxide on cerium oxide. *J. Colloid Interfase Sci.* **1982**; 86 : 260 – 265.
- Oh, S. H.; Eickel, C. C. Effects of cerium addition on *CO* oxidation kinetics over aluminasupported rhodium catalysts. *J. Catal.* **1988** ; 112 : 543 – 555.
- Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic chemistry of heterocompounds. *Adv. Catal.* **1996**; 41 : 113 252.
- Orsenigo, R C.; Beretta, A.; Forzatti, P.; Svachula, J.; Tronconi, E.; Bregani, F.; Baldacci, A. Theoretical and experimental study of the interaction between  $NO_x$  reduction and  $SO_2$ oxidation over  $DeNO_x$ -SCR catalysts. *Catal. Today.* **1996**; 27 : 15 – 21.
- Otto, K.; Shelef, M. The adsorption of nitric oxide on chromia supported on alumina. *J. Catal.* **1969**; 14: 226 237.
- Otto, K.; Shelef, M. The adsorption of nitric oxide on iron oxides. J. Catal. 1970; 18: 184-192.
- Otto, K.; Shelef, M. The adsorption of nitric oxide on platinum black. J. Catal. 1973 ; 29:138-143.
- Padeste, C.; Cant, N. W.; Trimm, D. L. Reactions of ceria supported rhodium with hydrogen and nitric oxide studied with TPR/TPO and XPS techniques. *Catal. Lett.* **1994** ; 28 : 301 312.
- Panayotov, D.; Matyshak, V.; Skyarov, V.; Vlasenko, V.; Mehandjev, D. Interaction between *NO* and *CO* on the surface of  $CuCo_2O_4$  spinel. *App. Catal.* **1986**; 24:37-51.
- Pârvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B. Catalytic removal of *NO. Catal. Today.* **1998** ; 46 : 233 316.
- Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineering Handbook. Seventh edition. McGraw Hill. **1997**.

- Ramachandran, B.; Hermann, R. G.; Choi, S.; Stenger, H. G.; Lyman, C. E.; Sale, J. W. Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for  $NO_x$  abatement from stationary emission sources. *Catal. Today.* **2000**; 55 : 281 290.
- Rao, K. M.; Gobetto, R.; Iannibello, A.; Zecchina, A. Solid state NMR and IR studies of phosphomolybdenum and phosphotungsten heteropoly acids supported on  $SiO_2$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , and  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ . J. Catal. **1989**; 119 : 512 516.
- Rao, G. R.; Kašpar, J.; Di Monte, R.; Meriani, R.; Graziani, M. NO decomposition over partially reduced metallized CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions. Catal. Lett. 1994 ; 24 : 107 - 112.
- Satterfield, C. H. Heterogeneous catalysis in industrial practice. Second edition. McGraw-Hill. **1991**.
- Schnelle, K. B., Brown. C. A. Air Pollution Control Technology Handbook. CRC Press. 2002.
- Schwegler, M. A.; van Bekkum, H.; de Munok, N. A. Heteropolyacids as catalysts for the production of phthalate diesters. *Appl. Catal.* **1991**; 74 : 191 204.
- Schwegler, M. A.; van Bekkum, H.; de Munok, N. A. Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts. *Appl. Catal.* **1992**; 80: 41 58.
- Shelef, M. Nitric oxide: surface reactions and removal from auto exhaust. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1975**; 11:1-40.
- Shelef, M.; McCabe, R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? *Catal. Today.* **2000**; 62 : 35 50.
- Shriver, D.F.; Atkins, P.W. Inorganic Chemistry. Third edition, Oxford Press. 1999.
- Solymosi, F.; Kiss, J. Adsorption and reduction of *NO* on tin(IV) oxide catalysts. *J. Catal.* **1976**; 41 : 202 211;.
- Sultana, A.; Loenders, R.; Monticelli, O.; Kirschhock, C.; Jackobs, P. A.; Martens, J. A.  $DeNO_x$  of exhaust gas from lean-burn engines through reversible adsorption of  $N_2O_3$  in alkali metal cation exchanged faujasite-type zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**; 39 : 2934 2937.
- Svachula, J.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Tronconi, E. Selective reduction of nitrogen oxides (*NO<sub>x</sub>*) by ammonia over honeycomb selective catalytic reduction catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993** ; 32 : 1053 1060.
- Tascón, J. M. D.; Tejuca, L. G.; Roschester, C. H. Surface interactions of *NO* and *CO* with *LaMO*<sub>3</sub> oxides. *J. Catal.* **1985**; 95 : 558 566.
- Takahasi, N.; Shinjoh, H.; Ijima, T.; Suzuki, T.; Yamakazi, K.; Yokota, K.; Suzuki, H.; Miyoshi, S.; Matsumoto, S.; Tanizawa, T.; Tanaka, T.; Tateishi, S.; Kasahara, K. Proc. 1<sup>st</sup> Int. Cong. Env. Catal, Pisa. **1995**; 45.
- Takahasi, N.; Shinjoh, H.; Ijima, T.; Suzuki, T.; Yamakazi, T.; Yokota, K.; Suzuki, H.; Miyoshi, S.; Matsumoto, S.; Tanizawa, T.; Tanaka, T.; Tateishi, S.; Kasahara, K. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine  $NO_x$  storage and reduction catalyst. *Catal. Today.* **1996**; 27:63–69.
- Thomas, S.; Vaezzadeh, K.; Pitchon, V. Supported heteropolyacids for  $NO_x$  storage and reduction. *Topics in Catal.* **2004** ; 30/31 : 207 213.
- Tomita, A. Suppression of nitrogen oxides emission by carbonaceous reductants. *Fuel Processing Technology*. **2001** ; 71 : 53 70.
- Traa, Y.; Burger, B.; Weitkamp, J. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of  $NO_x$  with hydrocarbons. *Microp. Macrop. Mat.* **1999**; 30 : 3 41.
- Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and *CeO*<sub>2</sub> containing materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996** ; 38 : 439 520.
- Truex, T. J.; Searles, R. A.; Sun, D. C. Catalysis for nitrogen oxides control under lean burn conditions. *Platinum Met. Rev.* **1992** ; 36 : 2 10.

Vaezzadeh, K. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur. Strasbourg. 2001.

- Vaezzadeh, K.; Petit, C.; Pitchon, V. The removal of  $NO_x$  from a lean exhaust gas using storage and reduction on  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ . *Catal. Today.* **2002**; 73: 297 305.
- Vestreng, V.; Støren, E. Analysis of the UNECE/EMEP Emission Data. MSC-W Status Report 2000. Norwegian Meteorological Institute: Blindern, Oslo. 2000.
- Viswanathan, B. *CO* oxidation and *NO* reduction on perovskite oxides. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**; 34 : 337 354.
- Vogt, E. T. C.; Boot, M.; Dillen, V. A. J.; Geus, J. W.; Jansen, F. J. J. G.; Kerkhof, F. M. G. V. D. The catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over clean and vanadium oxide-coated platinum foil. J. Catal. 1991; 129: 186 – 194.
- Winter, E. R. S. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. *J. Catal.* **1971**; 22: 158 170.
- Yang, J. P.; Cheng, R. T. Role of  $WO_3$  in mixed  $V_2O_5$ - $WO_3/TiO_2$  catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal. A: General.* **1992**; 80:135-148.
- Yang, R. T.; Chen, N. A New approach to decomposition of nitric oxide using sorbent/catalyst without reducing gas: use of heteropoly compounds *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994; 33: 825 – 831.
- Yan, L.; Ren, T.; Wang, X.; Ji, D.; Suo, J. Catalytic decomposition of  $N_2O$  over  $M_xCo_{1-x}Co_2O_4$  (M = Ni, Mg) spinel oxides. App. Catal. B: Environ. 2003; 45:85-90.
- Yao, H. C.; Shelef, M. The surface interaction of  $O_2$  and NO with manganous oxide. J. Catal. **1973**; 31: 377 – 383.
- Zeldovich, Y. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica* USSR. **1946**; 21: 577-628.
- Zhang, W.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Izumi, J.; Iwamoto, M. Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption *Langmuir*. **1993**; 9: 2337-2343.
- Zhang, Y.; Anderson, A.; Muhammed, M. Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *App. Catal. B: Environ.* 1995; 6:325-337.
- Zuelke, R. W.; Skibba, M.; Gottlieb, C. Sorption and magnetic susceptibility studies on metal-free-radical systems: nitric oxide on palladium. J. Phys. Chem. 1968; 72:1425-1431.



# **MATERIAUX ET METHODES**

# <u>Résumé</u>

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons de manière détaillée le montage ainsi que les procédures de test pour le piégeage, la désorption et la réduction des  $NO_x$ . Dans une seconde partie, nous détaillerons la préparation et les méthodes de caractérisation des catalyseurs utilisés dans ce travail de thèse.

Introduction	51
2.1. Description de l'appareillage	51
2.1.1. Conditions de test	51
2.1.2. Description du système réactionnel	53
2.1.3. Procédure standard des tests	54
2.1.3.1. Procédure avec montée en température contrôlée	55
2.1.3.2. Procédure en isotherme	56
2.2. Préparation des supports	58
2.2.1. Oxydes mixtes	58
2.2.1.1. Supports $Ce_xZr_{4-x}O_8$	58
2.2.1.2. Supports $Ti_x Zr_{1-x}O_4$	59
2.2.2. Catalyseurs supportés	60
2.3. Techniques de caractérisation des catalyseurs	60
2.3.1. Morphologie et propriétés texturales	60
2.3.1.1. Surface spécifique B.E.T. (S <sub>BET</sub> )	60
2.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	61
2.3.1.3. Microscopie électronique à transmission (TEM)	62
2.3.2. Caractérisations de surface	62
2.3.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)	62
2.3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)	63
2.3.3. Caractérisation de cœur	64
2.3.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	64
2.3.3.2. Réduction en Température Programmée (TPR)	65
2.3.3.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	66
Références bibliographiques	67

## Introduction

Les conditions très spécifiques utilisées au cours du processus catalytique conduisant à la destruction de *NO* et de *NO*<sub>2</sub> provenant des sources fixes ou mobiles demandent un équipement particulier pour pouvoir déterminer avec précision les performances catalytiques. Ceci est dû entre autre aux conditions spécifiques relatives à la détermination et à la diminution des polluants dans l'environnement : très faibles pressions partielles des polluants ( $<10^{-3}$  atm), élevés vitesse des réactants ( $10^{4} - 10^{5}$  h<sup>-1</sup>), très larges variations de la température et modifications des conditions réactionnelles dans un laps de temps très court (Armor, 1997 ; Schnelle et Brown, 2002 ; Ciambelli, 2003).

Cependant, à cause des faibles pressions partielles des réactifs, la chaleur dégagée par ou nécessaires aux réactions sera peu importante et donc la température du réacteur restera constante. A partir de ces exigences, un système réactionnel de laboratoire a été conçu spécifiquement pour le test de catalyseurs sous forme de poudre. La morphologie, les propriétés de surface, de bulk, les propriétés physiques des catalyseurs ont été déterminées avant et après test afin de mieux comprendre et expliquer leurs performances. La description du matériel de test catalytique constitue la première partie du chapitre 2, la seconde sera consacrée à la description succincte des techniques de préparation et de caractérisation des catalyseurs.

## 2.1. Description de l'appareillage

## 2.1.1. Conditions de test

La composition des gaz effluents a été choisie en fonction des émissions des gaz de sortie provenant d'installations fournissant de l'énergie par combustion du gaz naturel, du pétrole ou du charbon (Ramachandran et al., 2000) (Table 1.1 - chapitre I).

La composition du mélange pauvre et du mélange riche choisis est donnée Tableau 2.1.

	Mélange pauvre	Mélange riche
NO	500 ppm	
$NO_2$	500 ppm	
$O_2$	10 %	
$CO_2$	5 %	
$H_2O$	5 %	5 %
$H_2$		1 %, 2 %
СО		1 %, 3 %
$CH_4$		0,4 - 2%
Не	Complément	Complément
$\overline{SO_2}$	100 ppm	

Tableau 2.1: Composition du gaz de sortie prise en compte dans les différentes expériences a, b

<sup>*a*</sup> Par volume

<sup>b</sup> La plupart des expériences ont été réalisées sans SO<sub>2</sub>. SO<sub>2</sub> n'a été utilisé que pour des travaux complémentaires

Les expériences ont été réalisées pour les études de piégeage - désorption avec un mélange pauvre (caractérisé par une concentration en oxygène importante) et avec un mélange riche pour l'étape de réduction. Le mélange pauvre, comprend une concentration en NO<sub>2</sub> plus importante que celle utilisée habituellement. L'obtention d'un tel mélange implique la présence, avant le système de piégeage des  $NO_x$ , d'un système d'oxydation de NO en  $NO_2$ . Dans ce cas, les hydrocarbures et le CO présent éventuellement dans les gaz de sortie sont oxydés en  $CO_2$ . Le rapport  $NO/NO_2$  de 1/1 retenu tient compte de la présence de ce catalyseur d'oxydation et de l'équilibre thermodynamique NO/NO<sub>2</sub> (les températures de sortie des gaz peuvent varier respectivement entre 800 et 150°C entre la sortie du foyer de combustion et le sommet de la cheminée). La composition du mélange riche prend en compte une modification volontaire de la composition de l'atmosphère gazeuse par injection rapide et additionnelle de ce mélange riche juste avant le catalyseur. L'objectif de cette procédure est de créer les conditions appropriées à la réduction des NO<sub>x</sub> stockés. Le changement rapide entre un environnement oxydant (pauvre) et un environnement réducteur (riche) permet de réduire catalytiquement les NO<sub>x</sub> stockés grâce à la double fonction piégeage - réduction de notre système catalytique.

L'influence de chaque gaz des mélanges pauvres et riches sur l'absorption et la désorption des  $NO_x$  avec HPW a été étudiée précédemment (Hodjati et al., 2001). Pour la meilleure compréhension des résultats contenus dans cette thèse, un résumé des résultats obtenus par eux se trouve dans l'annexe I. Les conclusions les plus importantes sont les suivantes :

- ✓ Il n'y a pas de compétition lors de l'absorption entre les  $NO_x$ , les hydrocarbures imbrûlés et  $CO_2$ .
- ✓ Il y a compétition sur les sites d'absorption entre les  $NO_x$  et  $H_2O$ .
- ✓ L'oxygène ne participe pas à la phase d'absorption.
- ✓ La désorption des NO<sub>x</sub> n'est pas influencée par la présence de NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> dans les gaz de désorption.
- ✓ En absence d'eau dans le mélange de désorption, la désorption de NO et de  $NO_2$  est impossible au cours de la phase de refroidissement (80°C).

Au cours de ces tests, l'azote était le gaz vecteur. Un autre gaz serait nécessaire si l'on veut étudier précisément la réduction catalytique de NO et de  $NO_2$  par un mélange riche. De plus l'azote est formé au cours de nombreuses réactions réversibles entre l'ensemble des gaz présents. Si  $N_2$  est utilisé comme gaz vecteur, sa présence en large excès pourrait modifier les équilibres de ces réactions (principe de Le Chatelier). Nous avons étudié la thermodynamique des réactions envisageables pour préciser l'influence de la présence d'un excès d'azote. De cette étude nous concluons que l'influence de l'azote en tant que gaz vecteur n'est importante qu'au-delà de 800°C. Cette température est éloignée de nos conditions réactionnelles. La présence d'hélium comme gaz de complément est donc supposée n'avoir aucune influence sur les résultats catalytiques.

#### 2.1.2. Description du système réactionnel

Un schéma et une photographie du système réactionnel sont donnés sur les Figure 2.1 et 2.2.



Figure 2.1 : Schéma du montage catalytique : 1 : saturateur ; 2 : four ; 3 : thermocouples ;
4 : tubes à permuation ; 5 : analyseurs de NO (IR) et de NO<sub>2</sub> (UV) ;
6 : microchromatographe ; 7 : spectromètre de masse ; 8 : ordinateur

Le montage expérimental décrit est totalement piloté par ordinateur. Le mélange gazeux de NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> (si nécessaire), l'air et l'hélium sont déterminés à partir de deux ensembles de débitmètres contrôlés indépendamment l'un de l'autre. Après les débitmètres massiques, le mélange gazeux est homogénéisé avant d'aller dans la zone de saturateurs d'obtenir réaction. Les permettent la teneur en eau désirée (seuls l'air ou l'hélium passent par les saturateurs). Les pourcentages de méthanol et/ou d'hexane dans l'air humide (procédure de réduction) sont fixés en divisant le flux d'hélium et en faisant passer une partie dans deux saturateurs parallèles. Après les saturateurs, les différents flux d'hélium sont réunis avant d'arriver à la zone de réaction. Le montage permet d'envoyer les gaz selon trois directions : vers le réacteur, vers le by-pass, ou vers la hotte.

Les mélanges gazeux obtenus sont envoyés dans le réacteur en quartz (1 cm de diamètre). La masse de catalyseur est de 300 mg. Une vitesse volumique horaire (VVH) de 20000 h<sup>-1</sup> est obtenue. Les concentrations de *NO* et de *NO*<sub>2</sub> sont contrôlées respectivement par des analyseurs IR et UV (Binos Rosemount Analytical) pour une gamme de concentration allant de 0 à 3000 ppm (+ ou – 10 ppm). Il est nécessaire d'enlever l'eau avant les analyses à cause des interférences en IR mais aussi en analyses chromatographiques. L'eau est enlevée du mélange gazeux par deux tubes à permuation (Perma Pure) montés en série après la zone de réaction et avant la zone d'analyses. L'analyse de l'ensemble des gaz comprend également un microchromatographe (Agilent 3000, équipé d'une colonne de tamis moléculaire 5 Å et d'un TCD pour analyses de *N*<sub>2</sub> et *O*<sub>2</sub>) et d'un spectromètre de masse quadrupolaire (HPR-20, Hiden Analytical).



Figure 2.2 : Photographie de l'ensemble du montage de stockage - désorption / réduction des  $NO_x$ . Les numéros correspondent à ceux de la Figure 2.1

## 2.1.3. Procédure standard des tests

Deux procédures de test ont été définies. Dans la première, le stockage des  $NO_x$  est réalisé au cours d'une montée programmée en température jusqu'à une limite fixée. La désorption a lieu par diminution de la température. Cette procédure nous permet d'évaluer le stockage des  $NO_x$  et l'évolution de leur piégeage avec la température. La procédure isotherme est plus réaliste et permet d'étudier le stockage, la désorption et la réduction à une température donnée. Ces deux procédures sont expliquées en détail par après.
### 2.1.3.1. Procédure avec montée en température contrôlée

Un profil de stockage et de désorption de NO et de  $NO_2$  (500 ppm chacun) sur HPW entre 80 et 170°C est donné Figure 2.3.



Figure 2.3 : Procédure de test lors d'une augmentation contrôlée de la température

Après une période de stabilisation de l'appareillage avec passage des gaz dans le by-pass (séquence 0 et 1), le réacteur est chauffé jusqu'à 80°C et la température est stabilisée pendant 30 min. La température du four est élevée de 80 à 170°C (4°C.min<sup>-1</sup>) et le mélange gazeux pauvre est envoyé dans le réacteur. Le stockage de *NO* et *NO*<sub>2</sub> commence au cours de la séquence 3 et se poursuit au cours de la séquence 4 (température de 170°C constante). Le stockage des *NO*<sub>x</sub> se manifeste par la chute de la concentration de *NO* et de *NO*<sub>2</sub> en sortie de réacteur. A la fin de la séquence 4, la concentration en *NO*<sub>x</sub> des gaz de sortie est à nouveau équivalente à la concentration d'entrée (fin de stockage). La séquence 5 débute en modifiant la composition du mélange gazeux (uniquement air humide, 5 % d'eau) et en diminuant la température (4°C.min<sup>-1</sup>) jusqu'à 80°C.

La désorption des  $NO_x$  sous air humide commence à environ 120°C. Elle est maximum à 90°C. La température est maintenue à 80°C jusqu'à désorption complète des  $NO_x$ . Les quantités de  $NO_x$  stockés et désorbés sont estimées par intégration des courbes en dessous ou au-dessus de la ligne de base pour le stockage et la désorption. Elles sont exprimées en mg de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>.

Cette procédure a été répétée de nombreuses fois pour s'assurer de la reproductibilité des expériences.

#### 2.1.3.2. Procédure en isotherme

Cette procédure a été utilisée pour les mesures de stockage - désorption et les mesures de stockage - réduction. Un profil détaillé de la procédure à 250°C incluant une séquence riche (2 % *CO* et 1 %  $H_2$ ) ainsi qu'une désorption par refroidissement est représenté Figure 2.4 pour le catalyseur HPW.



Figure 2.4 : Procédure de test à température isotherme (250°C)

La procédure débute par une période de stabilisation (séquences 0 et 1) et une montée en température (4°C.min<sup>-1</sup>) jusqu'à 250°C. La température et la composition du mélange gazeux sont gardées constantes 15 minutes (séquence 2) avec passage par le by-pass. Le mélange gazeux est introduit dans le réacteur (séquence 3) et le stockage isothermal de  $NO_{\rm r}$ commence (diminution de la concentration de NO et de  $NO_2$ ). A la fin de la séquence 3, NO et NO2 retrouvent chacun leur concentration initiale (fin du stockage). A température constante, la composition des effluents gazeux traversant le réacteur est modifiée de pauvre à riche (séquence 4). Au cours de cette séquence les  $NO_x$  sont désorbés et/ou réduits. La séquence 5 se caractérise par une diminution de la température de 250°C à 80°C (4°C.min<sup>-1</sup>) et un changement de la composition des effluents gazeux de riche à un mélange d'air humide (5 %  $H_2O$ ). La séquence 5 nous indique s'il reste des  $NO_x$  stockés sur HPW après la séquence 4. Les mesures sont reproductibles et la quantité de  $NO_x$  stockés, désorbés et réduits est estimée comme dans la procédure précédente.

Avec l'objectif d'évaluer la capacité de stockage et de réduction de nos catalyseurs dans des conditions plus réalistes, la durée des séquences sous mélange pauvre et sous mélange riche a été modifiée et fixée respectivement à 120 et 60 secondes. Ainsi, après une période de stabilisation, la procédure isotherme permet une alternance de stockage (pauvre) et de réduction (riche) très courte. Cette procédure a été choisie car il a été montré que l'efficacité maximum de stockage est obtenue sur une courte période et que la désorption et la réduction des  $NO_x$  se fait également sur une très courte durée. A la fin de la série de cycles, la température est ramenée à 80°C (air humide) pour déterminer si des  $NO_x$  sont encore stockés sur le catalyseur (séquence 6 de la Figure 2.4). La procédure incluant des cycles de courte durée est indiquée Figure 2.5 pour le catalyseur HPW-*Pt*.



Figure 2.5: Procédure de test à température isotherme (250°C) incluant des cycles pauvres et riches courts (120s / 60s)

A partir de la Figure 2.5, l'interprétation des résultats est difficile. Une vue détaillée des cycles est donnée Figure 2.6.



Figure 2.6: Zoom de la Figure 2.5 pour les cycles pauvres- riches à 250°C

## 2.2. Préparation des supports

### 2.2.1. Oxydes mixtes

Un grand nombre de méthodes de préparation ont été préconisées pour la synthèse d'oxydes de cérium, de zirconium et de titane, ainsi que pour leurs oxydes mixtes. Cependant, de nombreuses questions restent d'actualité sur la structure de ces systèmes (Trovarelli, 2002). Dans notre travail, une méthode de type sol-gel et la méthode par coprécipitation nous a permis de préparer les oxydes mixtes  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Ti_xZr_{1-x}O_4$ . L'objectif était l'obtention de supports efficaces pour y déposer HPW en améliorant la résistance thermique et mécanique tout en conservant les propriétés chimiques.

## 2.2.1.1. Supports Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

Les solutions solides  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  (Zr/Ce = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2) ainsi que CeO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> ont été préparés par coprécipitation et une méthode dérivée des sol-gels. Cette dernière est basée sur une décomposition thermique de proprionates mixtes (Provendier et al., 1999; Les réactifs départ sont : l'acétylacétonate de zirconium 2001). de (IV) (Zr(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (Avocado) et l'acétate de cérium (III) Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>.1,5H<sub>2</sub>O) (Strem Chemicals). Ces deux sels sont dissous séparément dans l'acide propionique chaud à la concentration désirée. Les solutions sont mélangées et le solvant est évaporé jusqu'à l'obtention d'une résine. La résine est calcinée sous air à 680 ou 750°C pendant quatre heures. La Figure 2.7 schématise la procédure de préparation utilisée.



Figure 2.7: Schéma de la préparation de l'oxyde mixte *Ce-Zr* par la méthode dérivée des sol-gels

La seconde méthode est la coprécipitation. Les oxydes mixtes  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  sont préparés par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse (0,2 M) de nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3.6H_2O$  (Strem Chemicals) et de nitrate de zirconyle ( $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$ ) (Strem Chemical) de rapport *Ce-Zr* approprié à une solution d'ammoniaque concentrée. Après précipitation, le solide obtenu est filtré, lavé, séché à 100°C et calciné sous air à 680°C et 750°C (4 heures). La Figure 2.8 schématise la préparation par coprécipitation.



Figure 2.8: Schéma de la préparation de l'oxyde mixte *Ce-Zr* par la méthode de coprécipitation

## 2.2.1.2. Supports Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

Plusieurs solutions solides Ti-Zr (Zr/Ti = 0.25; 0,5; 1 et 2),  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  ont été préparés par coprécipitation ou précipitation.  $Ti_xZr_{1-x}O_4$  est préparé par un mélange dans les proportions désirées de n-propoxyde de zirconium IV ( $C_{12}H_{28}O_4Zr$ ) (Fluka), et d'isopropoxyde de titane (IV) (98 %) ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) (Strem Chemicals) dissout dans du propanol (solution 1 M). Un excès d'eau est ajouté et après précipitation ; le solide obtenu est filtré, séché puis calciné à 680 et 750°C (4 heures) (Merkle et al., 1998; Feth et al., 2002).

#### 2.2.2. Catalyseurs supportés

L'imprégnation des supports est réalisée de la manière suivante : L'acide tungstophosphorique ( $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O = HPW$ , Strem Chemicals) est séché une nuit à 120°C pour éliminer l'eau n'appartenant pas au réseau. Une quantité déterminée de HPW est dissoute dans l'eau (solution 0,01 M). Cette solution est additionnée goutte à goutte à une quantité déterminée de support dispersé dans l'eau (Kozhevnikov et al., 1995; Marme et al., 1998). Après agitation de la suspension, l'eau est évaporée doucement puis le catalyseur est séché et moulu en particules fines. Les catalyseurs préparés contiennent entre 20 et 65 % poids de HPW. Pour mieux comparer les catalyseurs, nous avons défini le paramètre R.

$$R = \frac{\% HPW \ support\acute{e}}{S_{BET}} = \%_{HPW} g.m^{-2}$$
(2.1)

Indiquant la quantité de HPW déposé par unité de surface.

Les catalyseurs contenant des métaux précieux sont préparés en utilisant une solution aqueuse contenant HPW et le précurseur métallique (1 % poids de métal). Nous avons utilisé les précurseurs métalliques chlorés ( $H_2PtCl_6$ ,  $PdCl_2$ ,  $RhCl_3xH_2O$ ) pour éviter la déprotonation de HPW ou la formation de sels de HPW avec des ligands anioniques ( $NO_3$ ) ou cationiques ( $NH_4^+$ ).

## 2.3. Techniques de caractérisation des catalyseurs

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et de cœur ont été développées. Un certain nombre de ces techniques sont présentées ci-après.

#### 2.3.1. Morphologie et propriétés texturales

### 2.3.1.1. Surface spécifique B.E.T. (S<sub>BET</sub>)

La surface spécifique  $(m^2.g^{-1})$  représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à 77°C (Brunnauer et al., 1938). L'adsorption de  $N_2$  vérifie l'équation :

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_o}$$
(2.2)

Où *v* est le volume adsorbé à une pression p et une température T (K),  $p_o$  est la pression de vapeur du gaz à la température T et  $v_m$  est le volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche ; *c* est égal à exp((E<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>)/RT), E<sub>1</sub> est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E<sub>L</sub> est sa chaleur de liquéfaction. En portant  $p/(v(p_o-p))$  en fonction de  $p/p_o$ , on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonnée à l'origine permet de calculer  $v_m$  ( $p/p_o$  doit être compris entre 0,05 et 0,35). La valeur de  $v_m$  est directement proportionnelle à la surface spécifique (Leofanti et al., 1998):

$$S = \sigma \frac{v_m N}{V_M} \tag{2.3}$$

- *S* : surface spécifique.
- $v_m$ : volume de la monocouche par g de solide.
- N: nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ ).
- $V_M$ : volume molaire de l'adsorbant.
- σ: surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $σ = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ pour  $N_2$  à 77 K).

Les surfaces BET ont été obtenues par adsorption de  $N_2$  sur un appareil Coulter S.A 3100 à 77K (50 mg d'échantillon).

## 2.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc. Dans l'étude de catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

Un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de l'ordre de 20-30 kV produit un faisceau d'électrons, qui est ensuite focalisé sur l'échantillon par plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseur). La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion réalisé par quatre bobines électromagnétiques, ce qui génère un balayage du faisceau électronique dans un plan parallèle à la surface étudiée. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes donnant naissance à différents rayonnements électromagnétiques. La MEB analyse les électrons réfléchis secondaires, qui possèdent une énergie faible (< 50 eV). Ces électrons, provenant de la couche superficielle des échantillons (quelques dizaines d'angströms d'épaisseur), sont déviés par le champ du collecteur et accélérés jusqu'au scintillateur. Le signal obtenu est amplifié par un photomultiplicateur et visualisé à l'écran. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. Le nombre d'électrons réfléchis est plus important sur les reliefs en arêtes et en pointes, qui apparaîtront alors plus brillants à l'écran. Cette technique permet donc d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Le grandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle du balayage objet qui est réglable (Lynch, 2001).

Les analyses par M.E.B. de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope JEOL JSM 840. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de 10<sup>-3</sup> Pa. Les poudres à analyser sont maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone. Avant l'analyse morphologique des systèmes, une fine couche d'or a été déposée sous vide à la surface des échantillons, afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre l'écoulement des charges. Une trop grande accumulation des électrons à la surface de l'échantillon entraîne une brillance exagérée, néfaste à la réalisation de clichés bien contrastés.

## 2.3.1.3. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Pour la microscopie électronique à transmission, un flux d'électrons de haute énergie est envoyé sur l'échantillon que a une épaisseur suffisamment fine pour être traversée pour les électrons. L'image TEM peut être magnifié d'un facteur supérieur à 10<sup>6</sup> et à haute résolution, on peut avoir une résolution point par point meilleur que 2 nm (Lynch, 2001)

Les observations ont été réalisées avec un microscope électronique TOPCON EM002 B ayant un voltage d'accélération de 200kV. Les échantillons sont déposés sur une membrane de carbone déposée elle-même sur une grille de cuivre.

# 2.3.2. Caractérisations de surface

## 2.3.2.1. Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet d'accéder aux informations concernant :

- la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å)
- l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes).

L'échantillon à analyser est bombardé par un rayonnement électromagnétique d'énergie h $\nu$  du domaine des rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons. Ces photoélectrons provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique (E<sub>c</sub>) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison (E<sub>L</sub>) des électrons sur les différentes orbitales atomiques par la relation fondamentale de conservation de l'énergie (2.4), ce qui permet de remonter à la nature des éléments.

$$h\nu = E_c + E_L + \phi_e \tag{2.4}$$

Où  $\phi_e$  est le potentiel d'extraction nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (en général 4-6 eV).

La mise à la masse entre l'échantillon et l'analyseur égalise les niveaux de Fermi. Il peut exister une différence entre le potentiel d'extraction de l'échantillon  $\phi_e$  et celui de l'analyseur  $\phi_a$ , ce qui entraîne une légère variation entre l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur (E<sub>c</sub>') et celle du photoélectron éjecté (E<sub>c</sub>). La relation (2.4) se transforme alors en (2.5).

$$h v = E'_c + E_L + \phi_a \tag{2.5}$$

Où  $\phi_a$  est une constante de l'appareillage appelée fonction de travail du spectromètre. Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 µm, la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée à quelques dizaines d'angströms. La gamme d'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés. Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectron induits à la surface l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons (Venezia, 2003).

Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées. Afin de recaler les spectres, nous utilisons comme référence le pic  $1s^{1/2}$  du carbone de contamination étalonné à 284,6 eV (pour les catalyseurs à basse de *Zr-Ti*); et pour *Zr-Ce*, nous avons choisi comme référence le pic  $3d_{3/2} 4f_0$ , du cérium à 916,6 eV, qui a l'avantage d'avoir un signal intense et d'être bien distinct des autres structures (voir annexe III).

Le spectromètre utilisé pour nos analyses est un ThermoVG (Multilab 2000) opérant sous ultra vide de  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Il est constitué d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse reliée par un soufflet métallique. L'échantillon, sous forme de pastille déposée sur une grille, est dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Le rayonnement X utilisé provient de la raie K<sub>\alpha</sub> d'aluminium (hv = 1486.6 eV). L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres. Le logiciel de décomposition des pics a été conçu par M. Roméo et al. (1990 ; 1993). Il permet de faire varier 4 paramètres : l'énergie du pic (E), le facteur d'asymétrie ( $\alpha$ ), la gaussienne ( $\gamma$ ) et la surface relative de chaque pic (S) ; comme proposé par Abid, (2001) (voir annexe II).

## 2.3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Les modes actifs en I.R. correspondent aux transitions associées aux modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule. Le spectre I.R. caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence (Hadjiivanov, 2000).

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5DXC, dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastilles de 100 mg contenant en général 1 mg de produit. Le diluant utilisé, *KBr*, est transparent aux rayonnements I.R. de fréquence comprise entre 300 et 10000 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.3.3. Caractérisations de cœur

## 2.3.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de d<sub>hkl</sub>, et une onde plane incidente de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde k<sub>o</sub>, faisant avec les plans un angle  $\theta$ , appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion. La loi de Bragg (n $\lambda = 2 \, d_{hkl} \sin \theta$ ) comporte deux paramètres expérimentaux variables,  $\theta$  et  $\lambda$ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Nous utilisons la méthode des poudres, pour laquelle  $\lambda$  est fixé et  $\theta$  variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg. Le nombre entier n, qui représente l'ordre de réfraction, peut être inclus dans la distance d ( $\gamma$ ) (Klung et Alexander, 1974 ; Perego, 1998).

Lorsque la taille des particules devient très inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme. Pour une orientation statistique des cristallites, la taille des particules  $(D_{hkl})$  est donnée par la relation de Scherrer (2.6) :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$
(2.6)

Avec  $\theta$ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

 $\beta$ : Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction.

k : Constante de Scherrer (égal a 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

La taille moyenne des particules ( $\overline{D_{hlk}}$ ) est donnée par la relation (2.7):

$$\overline{D_{hkl}} = \frac{\sum D_{hkl} * I}{\sum I}$$
(2.7)

Où *I* correspond à l'intensité de chaque pic relativement au pic le plus intense.

Nous avons utilisé un diffractomètre à poudre SIEMENS de type D5000, équipé d'une anticathode de cuivre (raie  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1,5406$  Å) ou de cobalt (raie  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1,7890$  Å) dans le mode normal couplé. Le solide à analyser est finement broyé, puis déposé en fine couche uniforme sur une plaque de verre que nous plaçons ensuite sur le porte-échantillon. L'acquisition et le traitement des diffractogrammes sont réalisés à l'aide d'un logiciel fourni par SIEMENS. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références *JCPDS* (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards). La plupart des diagrammes de diffraction a été enregistrée selon le programme suivant: angle de balayage : 20 deg.  $\leq 2\theta \leq 85$  deg ; pas en  $2\theta$  : 0,01 deg. ; temps de comptage : 1s.

## 2.3.3.2. Réduction en Température Programmée (TPR)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction, T.P.R.) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la T.P.R. ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide (Jones et McNicol, 1986). La T.P.R. donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

Le montage de la T.P.R. est composé de deux arrivées de gaz (Ar et  $H_2$ ) reliées à un débitmètre massique de type BROOKS 5878 qui régule les flux entrant, par l'intermédiaire de vannes commandées par des BROOKS 5850 TR, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données (Figure 2.9). La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.



Figure 2.9 : Schéma du montage de TPR

Le réacteur est un tube en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne, dans lequel on place l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz entourés de billes de quartz, afin d'obtenir un lit fixe. Le système de détection consiste en un catharomètre, fonctionnant par la mesure de la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone. Sa réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux en sortie de réacteur. L'argon est utilisé comme gaz de dilution, car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène, ce qui permet une meilleure quantification de l'hydrogène consommé, qu'avec l'utilisation d'hélium comme gaz diluant. (Par contre, la mesure de la quantité d'eau produite nécessiterait l'emploi d'hélium comme gaz de dilution.).

# 2.3.3.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer *in situ* les variations de masse subies par un solide en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé. Cette technique est couplée à une Analyse Thermique Différentielle (ATD) qui permet de suivre les effets thermiques (réactions exo- ou endothermiques) de l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée (Imelik et Védrine, 1988). Pour faire une étude qualitative et quantitative, il est absolument nécessaire de coupler la technique ATG à une technique d'analyse de gaz, tel que la spectrométrie de masse (MS). Pour ce couplage, la présence d'une interface ATG-MS est nécessaire car l'ATG travaille à pression atmosphérique alors que la MS fonctionne sous vide (10<sup>-7</sup> Pa).

Les mesures ont été réalisées sur une balance thermogravimétrique SETARAM 92-12, couplée à un spectromètre de masse (Fisons). La première se compose d'une balance à compensation électromagnétique atteignant une précision supérieure au  $\mu$ g, installée dans une chambre thermorégulée (25°C à 1000°C) et étanche permettant un balayage gazeux (*He* ou air/*He*). L'échantillon, dont la masse initiale est connue, est placé dans un creuset en alumine. Un deuxième creuset restant vide sert de référence pour l'analyse thermique différentielle. Les masses correspondent à 18 (*H*<sub>2</sub>*O*), 28 (*CO*), 32 (*O*<sub>2</sub>), 35 (*Cl*) et 44 (*CO*<sub>2</sub>) ont été suivies par spectrométrie de masse.

# Références bibliographiques

Abid, M. Thèse de doctorat. Universite Louis Pasteur. Strasbourg, 2001.

- Armor, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. Catal. Today. 1997; 38: 163-167.
- Brunnauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**; 60 : 309 – 319.
- Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Russo, P. Experimental methods for activity measurements in environmental catalysis. *Catal. Today.* **2003**; 77: 347 358.
- Feth, M. P.; Weber, A. ; Merkle, R.; Reinöhl U.; Bertagnolli H. EXAFS and X-ray diffraction studies on sol-gel prepared zirconium titanium oxides. J. Non-Cryst. Sol. 2002 ; 298 : 43 – 52.
- Hadjiivanov, K. I. Identification of neutral and charged  $N_x O_y$  surface species by IR spectroscopy. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**; 42: 71 144.
- Hodjati, S.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Removal of  $NO_x$  from a lean exhaust gas by absorption on heteropolyacids: reversible sorption of nitrogen oxides in  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O. J. Catal.$  **2001**; 197 : 324 – 334.
- Imelik, B.; Védrine, J. C. Les techniques physiques d'étude des catalyseurs. Technip, Paris, 1988.
- Jones, A.; McNicol, B. D. Temperature-programmed reduction for solid materials characterization. Chemical Industries Series, Vol. 24. Marcel Dekker. **1986**.
- Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Jansen, R. J. J.; Pamin, K.; van Bekkum, H. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41. *Catal. Lett.* **1995** ; 30 : 241 252.
- Klug, H. P.; Alexander, L. E. X-ray diffraction procedure for polycristalline and amorphous materials. 2nd Ed. Wiley, New York. **1974**.
- Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli. B. Surface area and pore texture of catalysts *Catal. Today.* **1998**; 41 : 207 219.
- Lynch, J. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels. Technip, Paris. 2001.
- Marme, F.; Coudurier, G.; Védrine, J. C. Acid-type catalytic properties of heteropolyacid  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on various porous silica-based materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**; 22 : 151 163.
- Merkle, R.; Bertagnolli, H. J. Mat. Chem. Crystallization behaviour of the series of solid solutions  $Zr_xTi_{1-x}O_2$  and  $Pb_yZr_xTi_{1-x}O_{2+y}$  prepared by the sol-gel process **1998**; 11: 2433 2440.
- Perego, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. *Catal. Today.* **1998**; 41 : 251 – 259.
- Provendier, H.; Petit, C.; Schmitt, J. L.; Kiennemann, A.; Chaumont, C. Characterisation of the solid solution *La*(*Ni*,*Fe*)*O*<sub>3</sub> prepared via a sol-gel related method using propionic acid. *J. Mat. Scie.* **1999** ; 34 : 4121 4127.
- Provendier, H.; Petit, C.; Kiennemann, A. Steam reforming of methane on  $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ ( $0 \le x \le 1$ ) perovskites. Reactivity and characterization test. *C. R. Acad. Sci : Chimie.* **2001**; 4 : 57 – 66.
- Ramachandran, B.; Hermann, R. G.; Choi, S.; Stenger, H. G.; Lyman, C. E.; Sale, J. W. Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for  $NO_x$  abatement from stationary emission sources. *Catal. Today.* **2000**; 55 : 281 290.
- Roméo, M.; Majerus, J.; Légaré, P.; Castellani N. J.; Leroy, D. B. Photoemission study of *Pt* adlayers on *Ni*(111). *Surf. Sci.* **1990**; 238 : 163 168.
- Roméo, A M.; Bak, K.; El Fallah, J.; Le Normand F.; Hilaire, L. XPS study of the reduction of cerium dioxide. *Surf. Interf. Anal.* **1993**; 20: 508 512.

- Schnelle, K. B. Jr.; Brown. C. A. Air pollution control technology handbook. CRC Press. 2002.
- Trovarelli A. (Ed.). Catalysis by ceria and related material. ICP. London. 2002.
- Venezia. A. M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catal. Today.* **2003** ; 77 : 359.



# CARACTERISATION ET SELECTION DES SYSTEMES CATALYTIQUES UTILISES POUR LE PIEGEAGE ET LA REDUCTION DES NO<sub>X</sub>

## <u>Résumé</u>

Les catalyseurs HPW, HPW-métal (Pt, Rh ou Pd), les supports d'oxydes mixtes  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Zr_xTi_{1-x}O_4$ , ainsi que les systèmes HPW-support et HPW-métal-support ont été caractérisés par de nombreuses techniques de surface et de cœur telles que : physisorption rayons d'azote  $(S_{\text{BET}}),$ diffraction des Х (DRX), infra-rouge (IR), analyse thermogravimétrique (TGA), réduction à température programmée (TPR), microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (TEM), et spectroscopie X de photo-électrons (XPS). La caractérisation de HPW seul servira de base et de modèle pour la caractérisation des catalyseurs supportés imprégnés par HPW et HPW-métal. La sélection des supports oxydes sera faite à partir de leurs propriétés physiques (en particulier de leur surface spécifique) et de leur réductibilité. Puisque chaque système catalytique sera exposé à une atmosphère réductrice (mélange riche), l'étude de la réductibilité des supports et des catalyseurs supportés est d'une importance primordiale. De même, nous attacherons beaucoup d'importance à la conservation de la structure HPW au cours et après imprégnation car la présence de la structure cristalline de HPW est l'élément clé pour les propriétés catalytiques des systèmes HPW-support et HPW-métal-support.

Introduction	69
3.1. Caractérisation de $H_3PW_{12}O_{40}$ ·6 $H_2O$ (HPW)	71
3.1.1. Caractérisations texturales et morphologiques de HPW	71
3.1.2. Stabilité thermique	74
3.1.3. Etat cristallin	75
3.1.4. Effet d'imprégnation par les métaux nobles	76
3.1.5. Conclusions concernant la caractérisation de systèmes	
HPW et HPW - métal	79
3.2. Caractérisation des catalyseurs à base de Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub>	81
3.2.1. Caractérisations texturales et morphologiques de Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub>	81
3.2.2. Cristallinité des supports Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub>	82
3.2.3. Réductibilité des supports Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub>	85
3.2.4. Caractérisation de la composition de surface des supports $Ce_xZr_{4-x}O_8$	88
3.2.5. Imprégnation des supports Ce <sub>x</sub> Zr <sub>4-x</sub> O <sub>8</sub> par HPW	90
3.2.6. Conclusions concernant la caractérisation des systèmes catalytiques	
à base de $Ce_x Zr_{4-x}O_8$	95
3.3. Caractérisation des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$	97
3.3.1. Caractérisations texturales et morphologiques de $Zr_xTi_{1-x}O_4$	97
3.3.2. Cristallinité des supports Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>	98
3.3.3. Réductibilité des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$	100
3.3.4. Caractérisation de la composition de surface des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$	101
3.3.5. Imprégnation des supports $Zr_xTi_{1-x}O_4$ par HPW	102
3.3.6. Conclusions concernant la caractérisation des systèmes catalytiques	
à base de $Zr_xTi_{1-x}O_4$	104
Références bibliographiques	105

## Introduction

Une application pratique de HPW pour le stockage des  $NO_x$  et leur réduction nécessite obligatoirement qu'il soit supporté de manière à pouvoir le déposer, en dernière opération, sur un monolithe. En effet, HPW présente une surface spécifique relativement faible (1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et donc une faible concentration de protons sera disponible à sa surface. La surface initiale et le nombre de protons exposés augmente en supportant HPW. Il sera primordial de conserver la structure de HPW après dépôt sur la surface du support puisque elle est la cause des propriétés catalytiques particulières de cœur : les  $NO_x$  sont stockés dans la structure.

Les supports oxydes *Ce-Zr* et *Ti-Zr* ont été choisis en prenant leur point isoélectrique comme critère principal comme discuté au chapitre 1. Ces deux matériaux, bien qu'ayant une acidité de surface voisine, se différencient par beaucoup d'autres propriétés en particulier par leur réductibilité.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la caractérisation des systèmes HPW et HPW-métal (*Pt, Rh* ou *Pd*). Ces résultats serviront de base pour l'évaluation des systèmes supportés. Il est à souligner que la caractérisation des systèmes contenant HPW est délicate à cause des modifications des propriétés physiques de HPW sous vide ou avec l'augmentation de température.

Certaines techniques comme les rayons X et l'Infra-Rouge ont été particulièrement pertinentes pour l'avancement de notre travail. La caractérisation des supports comporte plusieurs parties : analyse des propriétés texturales et morphologiques par mesures BET et microscopie électronique (MEB et TEM), du degré de cristallinité et caractérisation des phases présentes par diffraction des rayons X (DRX), de la composition de surface par spectroscopie X de photo-électrons (XPS). La stabilité thermique a été étudiée par thermogravimétrie (ATG) et la réductibilité par réduction à température programmée (TPR). Ces caractérisations nous ont permis de choisir les supports adéquats pour y déposer HPW seul ou avec un sel métallique.

Le choix du support sera réalisé à partir des propriétés physiques (surface BET par exemple) mais aussi sur des critères de réductibilité. La comparaison de la résistance de HPW à la température et à une atmosphère réductrice avant et après imprégnation sur le support est d'une importance toute particulière si l'on se rappelle que l'ensemble du système catalytique sera exposé alternativement à des atmosphères oxydantes (air,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) et réductrices (hydrogène, CO, hydrocarbures etc...) mais aussi à des températures élevées nécessaires pour l'activation des agents réducteurs.

Finalement les différentes caractérisations nous permettront de sélectionner à la fois un ensemble de supports particuliers et un pourcentage d'imprégnation de HPW optimum pour le stockage et la réduction des  $NO_x$ .

# 3.1. Caractérisation de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·6H<sub>2</sub>O (HPW)

## 3.1.1. Caractérisations texturales et morphologiques de HPW

La famille des hétéropolyacides (HPA) se compose à l'état solide de polyanions volumineux (structure primaire), de cations, d'eau de cristallisation ou d'autres molécules polaires tels que les alcools ou les bases azotées. Les HPW appartiennent à cette famille et sa structure a été caractérisée par Brown et al. (1977). Highfield et Moffat (1984a, 1984b) ont également décrit sa stabilité et ses propriétés acides. Les HPW sont des solides ioniques avec des anions volumineux et approximativement sphériques. Ces anions comprennent un atome central tel que le phosphore qui est lié à quatre atomes d'oxygène disposés de manière tétraédrique (Figure 3.1).



Figure 3.1 : Visualisation de l'anion  $(PW_{12}O_{40}^{+3})$  représentant une unité de Keggin de la structure de HPW (Bardin et Davis, 2000 ; Janik et al., 2003)

Nous rappelons que la structure de Keggin est la « structure primaire » de l'hétéropolyacide et contient douze atomes d'un métal de transition (généralement tungstène ou molybdène), un atome central (généralement l'atome de phosphore) et quatre types d'atomes d'oxygène : les oxygènes centraux ( $O_a$ ), les oxygènes terminaux ( $O_d$ ) et deux types d'oxygène pontés (oxygène partagé de coin  $O_b$  et  $O_c$  oxygène partagé de bord). Entourant un oxygène central tétraédrique et les oxygènes pontés, il y a 12 octaèdres contenant un atome métallique périphérique (tungstène par exemple). Le tungstène est approximativement au centre de chaque octaèdre et les atomes d'oxygène aux sommets.

L'arrangement tridimensionnel des structures primaires forme la « structure secondaire » de HPW (Figure 3.2). Elle correspond dans le solide hydraté à des hydrogènes liés à une structure protonique composée de deux molécules d'eau  $H_5O_2^+$ .



Unités de Keggin

Figure 3.2 : Visualisation montrant les liens entre les structures de Keggin. Pour plus de clarté une seule unité  $H_5O_2^+$  est montrée (Bardin et Davis, 2000)

En plus de ces deux structures, il existe une structure tertiaire (ensemble des structures secondaires) qui correspond à la structure de l'hétéropolyacide cristallisé. Cette structure tertiaire (taille des grains, structure des pores, distribution des protons dans le grain etc...) aura une grande influence sur les propriétés catalytiques des hétéropolyacides. HPW solide comporte une structure hiérarchisée (primaire, secondaire, tertiaire). Le mode de liaison de l'hydrogène décrit dans la Figure 3.2 et la Figure 3.3 est tout à fait singulier. Les 24 atomes d'oxygène qui sont pontés et partagés des molécules d'eau sont disposés en six carrés de 1,676 Å de côté. 48 atomes d'hydrogène partagés sont associés avec ces 24 atomes d'oxygène de telle manière qu'ils génèrent de fortes liaisons hydrogènes avec les 24 atomes d'oxygène de coins non partagés des octaèdres autour de chaque atome de tungstène. Un proton  $H^+$ provenant de l'ionisation de l'acide est situé au centre de chaque carré dessiné par les oxygènes partagés. L'ion  $H_5O_2^+$  peut être orienté de deux manières. Dans ces deux orientations le proton  $H^+$  est lié aux quatre mêmes oxygènes pontés. La structure de HPW peut être considérée comme formée de deux structures différentes : l'une étant l'anion et l'autre l'ion  $H_5O_2^+$ . Ces deux structures ne sont pas liées entre elles par des liaisons hydrogène (Brown et al., 1977).



Figure 3.3 : Structure de l'ion  $H_5O_2^+$  et représentation des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène pontés des anions voisins (unités de Keggin). Les distances sont données en angströms

L'analyse de microscopie à balayage (MEB) donne une image de la morphologie de HPW. Plusieurs micrographies de MEB de HPW sous forme de poudre sont données Figure 3.4 à différents agrandissements.



Figure 3.4 : Micrographies de MEB de HPW sous forme de poudre à différents agrandissements

La poudre de HPW est représentée par des agrégats plats distribués au hasard. Il n'y a pas de porosité apparente même à très fort agrandissement. Cependant, il est important de noter que les faibles pressions nécessitées par la technique MEB peuvent modifier quelque peu la morphologie du matériel (perte de l'eau de structure).

## 3.1.2. Stabilité thermique

Une attention particulière doit être portée à l'étude de la stabilité thermique de la structure de HPW (Soutward et al., 1995). Cette stabilité sera mesurée à la fois par DRX et ATG. Les résultats de l'ATG de  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  sont donnés sur la Figure 3.5.



Figure 3.5 : Analyse thermogramétrique de  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ 

La perte totale de poids entre la température ambiante et 750°C est égale à 10.5%. Cette perte de poids a lieu dans trois zones distinctes. La perte d'eau la plus importante (60% du total) se situe entre 20 et 80°C. Elle est constituée par de l'eau physisorbée sur la structure. Elle varie donc en fonction de la température de traitement préalable. La deuxième zone, située entre 100 et 250°C, représente 3% et la masse d'eau perdue correspond exactement aux six molécules d'eau constituant la structure. La perte finale est localisée entre 400 et 480°C. Elle provient de la décomposition irréversible de  $H_3PW_{12}O_{40}$  en oxydes de tungstène et de phosphore et correspond à 1,5 molécules d'eau. Les étapes de décomposition thermique de  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  sont résumées par les équations (3.1) (Okuhara et al., 1996).

$$H_{3}PW_{12}O_{40}, nH_{2}O \xrightarrow{80^{\circ}C} H_{3}PW_{12}O_{40}, 6H_{2}O$$

$$\xrightarrow{250^{\circ}C} \downarrow^{-6H_{2}O}$$

$$\frac{1}{2}P_{2}O_{5} + 12WO_{3} + \frac{3}{2}H_{2}O \xrightarrow{480^{\circ}C} H_{3}PW_{12}O_{40}$$
(3.1)

La cinétique de déshydratation de HPW a été étudiée par Khakhinov et Tumurova (1998).

#### 3.1.3. Etat cristallin

La diffraction de rayons X de  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  (Figure 3.6) indique une structure cristalline conforme à celle décrite dans la littérature (JCPS file : 75-2125). Ce diffractogramme sera particulièrement utile lors de l'étude des systèmes HPW-support et lors des études sur le comportement thermique de HPW.



Figure 3.6 : Diffractogramme RX de  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  sous forme de poudre. \* désigne les raies de réflexions les plus importantes de la structure secondaire de Keggin

Le paramètre de maille "*a*" a été calculé en utilisant le programme *u-fit* à partir des trois raies de réflexion les plus importantes de la structure secondaire. Le paramètre de maille "*a*" à une valeur de 12,5 Å en accord avec la valeur de 12.506 Å de la littérature (Brown et al., 1977).

Le spectre IR de  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  est donné Figure 3.7. La plupart des bandes caractéristiques de l'anion de Keggin sont répertoriées dans la région 1200-500 cm<sup>-1</sup> du spectre. Le spectre de  $H_3PW_{12}O_{40}$  hydraté comporte aussi un large bande *OH* d'élongation et deux bandes *OH* de liaison à 1620 et 1710 cm<sup>-1</sup>. Ces deux dernières bandes correspondent respectivement à la présence d'eau et d'eau protoné  $H_5O_2^+$  (Mizuno et Misono, 1998).



Figure 3.7 : Spectre infra-rouge de  $H_3PW_{12}O_{40}$ · $6H_2O$ 

Le Tableau 3.1, rassemble une liste partielle des bandes IR de HPW avec leur assignement.

Nombre d'onde, cm <sup>-1</sup>	Assignements
596	v <sub>as</sub> (P-O)
815	$v_{as}$ (W-O-W):
	bandes octaédriques partagées
890	$v_{as}$ (W-O-W):
	coin de l'octaèdre en commun
980	$v_{as}$ (W=O)
1080	$v_{as}$ (PO <sub>4</sub> )
1620	$H_2O$ (de l'unité secondaire)
1710	$H_3O^+$ (de l'unité secondaire)
3200	О-Н

Tableau 3.1 : Bandes d'absorption de l'hétéropolyacide HPW (Okuhara et al., 1996).

## 3.1.4. Effet d'imprégnation par les métaux nobles

Lorsqu'un métal noble est présent avec HPW, la nature des interactions des particules métalliques avec la structure de HPW fait l'objet de controverses. Une des hypothèses est que les particules métalliques entrent en interaction avec les protons de la structure de HPW pour former des entités de type métal– $H^{\delta^+}$  (Ivanov et al., 2004). Pour tenter de vérifier l'existence d'une telle interaction nous avons caractérisé les systèmes HPW-métal. Nous n'avons trouvé de différence entre HPW et HPW - métal (1% pds) ni pour les diffractogrammes RX ni pour les spectres IR. La quantité de métal ajouté (1% pds) est peut être trop faible pour provoquer une interaction avec tous les protons de la structure de HPW. En effet, la quantité de métal qui serait nécessaire pour créer une interaction avec l'ensemble de protons de la structure de

HPW est respectivement de 9,6, 10 et 17% pds pour le rhodium, le palladium et le platine. Nous avons préparé les systèmes HPW-métal comportant le pourcentage requis de métal. Pour la diffraction des rayons X nous n'avons pas mis en évidence d'évolution particulière. Par contre, le spectre IR de HPW est modifié par la présence de métal (Figure 3.8).



Figure 3.8 : Spectre IR de HPW et de HPW imprégné par des quantités croissantes de platine

La présence de platine modifie considérablement le spectre de HPW dans la région 1600-1750 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 1620 et 1710 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques respectivement de la présence de l'eau et d'eau protonée de la structure HPW  $(H_5O_2^+)$ . Ces deux bandes larges disparaissent pour être remplacées par une bande fine à 1640 cm<sup>-1</sup> dont l'intensité augmente avec le pourcentage de *Pt*. Des résultats similaires ont été obtenus avec le rhodium et le palladium. Ceci peut être interprété comme le signe de l'existence d'une interaction entre les particules métalliques et les protons de la structure HPW en générant des sites :

# $(métal-H)^{\delta^+}$

Les systèmes HPW-métal ont également été caractérisés par TPR jusqu'à 400°C (Figure 3.9). Cette dernière température est considérée comme la température de stabilité maximum du HPW (Figure 3.5).



Figure 3.9: Profils de réduction comparés de HPW et de HPW-métal (1% pds)

En absence de métal, HPW n'a pas de pic de réduction avant 400°C. En présence de métal, plusieurs pics correspondant à une consommation d'hydrogène sont caractérisés. La température de ces pics et les quantités d'hydrogène consommé varient très fortement avec la nature du métal. Avec le palladium, un premier pic de consommation d'hydrogène se situe en-dessous de 100°C. Pour le platine il est centré à 100°C alors qu'avec le rhodium un pic de réduction beaucoup plus important est détecté entre 130 et 220°C (avec un épaulement à 150°C).

Les trois systèmes HPW - métal présentent de plus une faible consommation d'hydrogène vers 300°C et un signal important à 400°C. Plusieurs auteurs (Fornaciero et al., 2000; Trovarelli, 2002) ont attribué le signal à basse température à la réduction de particules métalliques réparties uniformément, alors que le second signal est attribué à des particules métalliques de plus grandes dimensions (réduction de cœur). La présence des deux zones de consommation d'hydrogène pourrait être reliée à la présence d'ions métalliques en interaction avec le proton et dans deux états d'oxydation différents. La quantité totale d'hydrogène consommé pour la réduction des particules métalliques dépend de la nature du métal :  $Rh \approx Pt > Pd$ . Si l'on considère que la consommation d'hydrogène est liée à la dispersion du métal, il est évident que les particules de Pd sont moins dispersées dans HPW que celles de Rh ou Pt.

Les analyses thermogravimétriques faites sur les systèmes HPW-métal, et HPW, sont représentées Figure 3.10. Afin d'évacuer l'eau physisorbée, tous les échantillons ont été traités à 100°C pendant une nuit.



Figure 3.10 : Analyse thermogravimétrique de HPW et de HPW-métal (*Pt, Rh* et *Pd*)

Les pertes de masse survenues lors de la montée en température et situées dans la fenêtre 120-300°C sont dues aux 6 molécules d'eau de réseau. La comparaison entre les courbes relatives à HPW et HPW-métal (*Pt, Rh* ou *Pd*) laisse apparaître un décalage d'environ 20°C. La dégradation de la structure primaire de HPW s'opère également à des températures légèrement plus élevées pour les composés imprégnés. Ces observations permettent de conclure à une meilleure stabilisation de la structure cristalline de HPW pour les composés imprégnés. Cette stabilité pourrait être liée à l'interaction entre les particules métalliques et les protons de la structure de HPW.

# 3.1.5. Conclusions concernant la caractérisation de systèmes HPW et HPW - métal

Les caractéristiques de HPW sont facilement obtenues à partir du spectre IR et du diffractogramme RX. L'ATG indique une stabilité thermique limitée à 400°C. Pour les systèmes HPW-métal, la caractérisation est moins évidente en particulier en ce qui concerne la localisation du métal par rapport à la structure HPW. Si les rayons X ne sont d'aucune aide, l'infrarouge montre une forte interaction entre les protons de la structure et les particules métalliques en générant des sites :

# $(m \acute{e} tal - H)^{\delta^+}$

L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence l'amélioration de la stabilité thermique de la structure de HPW après l'imprégnation de métaux nobles.

L'ensemble des résultats de caractérisation sera utilisé comme référence pour la caractérisation des systèmes supportés.

## 3.2. Caractérisation des catalyseurs à base de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

## 3.2.1. Caractérisations texturales et morphologiques de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

Une série de composés *Zr-Ce* avec des rapports molaires *Zr/Ce* égaux à 0,1; 0,25; 0,5; 1 et 2 a été préparée ainsi que les oxydes de zirconium et de cérium (voir chapitre 2). Leur composition nominale a été confirmée par analyse élémentaire.

Les propriétés texturales et morphologiques ont été étudiées par physisorption de  $N_2$ , DRX et MEB.

La surface BET de l'ensemble des supports préparés est donnée Figure 3.11 en fonction du rapport molaire Zr/Ce, pour les préparations par sol-gel et par co-précipitation et pour deux températures de calcination : 680 et 750°C.



Figure 3.11 : Effet du rapport molaire Zr/Ce et de la température de calcination sur la surface spécifique

Pour une même méthode de préparation et pour une température de calcination donnée, nous mettons en évidence l'effet très important du rapport *Zr/Ce*. Cet effet est cependant contradictoire : la surface augmente proportionnellement à la quantité de zirconium pour les préparations sol-gel alors qu'elle diminue pour la méthode de coprécipitation. Nous n'avons pas d'explication évidente pour ce phénomène. L'évolution de la surface spécifique est également remarquable si on se réfère aux oxydes de zirconium et de cérium. Par exemple, pour un rapport *Zr/Ce* = 0,5, la surface est de 36 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> alors qu'elle n'est que de 29 pour *ZrO*<sub>2</sub> et de 24 pour *CeO*<sub>2</sub> (méthode sol-gel, T<sub>cal</sub> = 680°C). Ceci montre l'effet très favorable de la formation d'une solution solide *Zr-Ce* (confirmée par DRX) sur les propriétés texturales. Un phénomène identique se produit pour les supports calcinés à 750°C. La distribution de la taille des pores pour les systèmes *Ce<sub>x</sub>Zr*<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> se situe entre 12 et 20 nm.

La morphologie des supports est visualisée par MEB. La Figure 3.12 donne quelques micrographies représentatives.



Figure 3.12 : Micrographies de MEB de supports  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  et  $Ce_xZr_{4-x}O_8$ préparés par la méthode sol-gel et calcinés à 680°C

L'ensemble des supports *Ce-Zr* a une taille de grains voisine et une morphologie homogène. *CeO*<sub>2</sub> a une porosité submicrométrique absente pour  $ZrO_2$  et  $Ce_xZr_{4-x}O_8$ .  $ZrO_2$  présente de larges particules angulaires et facettées alors que les particules de *CeO*<sub>2</sub> sont petites et fines.

## 3.2.2. Cristallinité des supports Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

Avant de discuter des résultats de DRX, il nous a semblé nécessaire de résumer quelques particularités du diagramme de phase des oxydes de cérium et de zirconium. Ce diagramme a été élaboré par de nombreux groupes de recherche (Yashima et al., 1994, Huang et al., 2003). Il est donné Figure 3.13. Si la présence des différentes phases est bien admise, le consensus n'est pas parfait sur les domaines de température ou sur les rapports Zr/Ce pour lesquels la solution solide  $CeO_2$ - $ZrO_2$  existe.

A partir du diagramme de phase représenté Figure 3.13 et des températures de calcination que nous avons utilisées il est possible de dire que  $CeO_2$  cristallise dans la structure cubique alors que  $ZrO_2$  est monoclinique. Si l'on prend en considération la différence relativement grande (13%) entre le rayon ionique de  $Ce^{4+}$  (0,97 Å) et celui de  $Zr^{4+}$  (0,84 Å), il est clair que les deux oxydes ne pourront avoir qu'une solubilité limitée. En réalité seules les phases tétragonales et cubiques obtenues à respectivement haut (>80% mol) et faible (< 20% mol) pourcentage de  $ZrO_2$  sont thermodynamiquement stables alors que deux

phases métastables peuvent se former aux compositions intermédiaires (tétragonale +  $Ce_2Zr_3O_{10}$  ou cubique +  $Ce_2Zr_3O_{10}$ ) (Huang et al., 2003).



Figure 3.13 : Diagramme de phase du systeme  $CeO_2$ - $ZrO_2$ . Css : phase cubique ; Mss : phase monoclinique ; Tss : phase tetragonale ;  $\phi : Ce_2Zr_3O_{10}$  (Huang et al., 2003)

Les phases cristallines de nos préparations ont été identifiées par comparaison avec les fiches JCPDS. La Figure 3.14 montre les diffractogrammes RX de l'ensemble des préparations calcinées à 680°C.



Figure 3.14 : Diffractogrammes RX des supports préparés par la méthode sol-gel (gris) et coprécipitation (noire), calcinés à 680°C : Δ, structure fluorite (cubique) de la cérine; ♦, zircone tétragonale; \*, zircone monoclinique

La Figure 3.14 montre que  $CeO_2$  a une structure uniquement fluorite (fiche JCPDS : 75-0076) alors que  $ZrO_2$  correspond aux structures monoclinique et tétragonale de la baddeleyite (fiche JCPDS : 37-1484).  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  est composé d'une seule phase fluorite et ce quelque soit x (riche en  $CeO_2$  ou riche en  $ZrO_2$ ). Ceci suggère que  $ZrO_2$  a été incorporé en toute proportion dans la maille de  $CeO_2$  sous forme de solution solide. Les pics de diffraction sont déplacés vers les valeurs plus grandes de 2 $\Theta$  lorsque la quantité de  $ZrO_2$  incorporée dans la maille augmente. Le remplacement du cation  $Ce^{4+}$  par le cation  $Zr^{4+}$ plus petit est la cause de la contraction du paramètre de maille de la fluorite. Comparés au diffractogramme de  $CeO_2$ , les raies de diffraction de  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  deviennent plus larges ce qui peut être attribué à la distorsion de la phase cubique fluorite à la suite de l'incorporation de  $ZrO_2$ . Pour les supports préparés par coprécipitation, ceux contenant peu de  $ZrO_2$  sont tout à fait comparables à  $CeO_2$ . Lorsque le pourcentage de zirconium augmente la similitude entre les diffractogrammes RX a tendance à diminuer. Il semble alors que la solution solide Ce-Zrne puisse être obtenue que pour faibles proportions de Zr.

La taille moyenne des particules a été calculée par l'équation de Scherrer appliquée aux résultats de DRX (Figure 3.15).



Figure 3.15 : Relation entre le rapport molaire Zr/Ce et la taille moyenne des particules obtenues

L'élargissement des raies de diffraction traduit une taille des particules réduite, même si d'autres facteurs en particulier des défauts de structure ou des inhomogénéités locales de composition peuvent aussi conduire à un élargissement des raies. Tout en restant prudent, on peut donc indiquer que des ajouts importants de  $ZrO_2$  conduisent à une diminution importante de la taille des particules. La taille minimum est obtenue pour le rapport Zr/Ce = 1. On remarquera aussi qu'une transition de phase est observée pour ce rapport (Yashima et al., 1994).

## 3.2.3. Réductibilité des supports Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

Un grand nombre d'informations sont disponibles dans la littérature sur les propriétés red-ox de  $CeO_2$  et des cérine-zircone (Trovarelli, 2002). La TPR est un outil de choix pour l'étude de ces propriétés en particulier pour l'étude des interactions à basse température et à température élevée entre les supports oxydes et l'hydrogène. Les profils TPR des supports *Ce-Zr* obtenus par la méthode sol-gel et calcinés à 680°C sont présentés Figure 3.16.



Figure 3.16 : Profils TPR de supports  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  préparés par la méthode sol-gel et calcinés à 680°C

Le profil TPR de  $CeO_2$  est composé de deux pics : le premier situé vers 450°C et le second, plus important à 850°C. Ces pics sont caractéristiques de la réduction de  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$ . Le signal de basse température provient de la réduction des oxygènes de surface, plus facilement réductibles alors que celle des oxygènes de cœur est indiquée comme responsable du pic haute température (Yao et Yao, 1984). La formation de phases intermédiaires est également proposée pour expliquer l'obtention du signal à basse température de la TPR (Shyu et al., 1988). Un modèle cinétique de la réduction de la cérine (Figure 3.17) en quatre étapes principales a été proposé par El Fallah et al.(1994) :

- *1*. Dissociation de l'hydrogène chimisorbé pour former des groupes hydroxyles.
- 2. Formation de lacunes anioniques en surface et réduction des cations voisins.
- 3. Désorption de l'eau formée après réaction entre les groupes hydroxyles et l'hydrogène.
- 4. Diffusion des lacunes anioniques de surface dans le cœur du matériau.

La formation des groupements hydroxyles après traitement de  $CeO_2$  par l'hydrogène a également été montrée par FT-IR (Laachir et al., 1991). Cependant la réduction de la cérine ne nécessite pas obligatoirement la formation de lacunes d'oxygène dans la première étape selon Bernal et al. (1992).



Figure 3.17 : Proposition du modèle de réduction de la cérine (El Fallah et al., 1994)

L'incorporation de  $ZrO_2$  dans la cérine forme un matériau pour lequel l'évolution de la réduction (position et intensité relative des pics) est différente. C'est ainsi que le pic à 450°C devient beaucoup plus important et que celui à 850°C diminue. La surface de chacun des deux pics diminue lorsque le pourcentage de  $ZrO_2$  augmente (Figure 3.16). Cette évolution particulière peut correspondre à une distorsion de phase qui raccourcirait ou allongerait alternativement les liaisons métal-oxygène. De plus, l'allongement de ces liaisons diminuerait la barrière énergétique à franchir pour la migration des atomes d'oxygène de cœur.

En accord avec le mécanisme de réduction de la Figure 3.17, un effet chimique de pompage de l'oxygène se produirait avec diffusion de l'oxygène du cœur vers la surface où des lacunes ont été formées suite à l'élimination de molécules d'eau (étapes 2, 3). La mobilité de l'oxygène serait favorisée dans les solutions solides *Ce-Zr* par la substitution des ions  $Ce^{4+}$  par les ions  $Zr^{4+}$  de rayon ionique plus petit, ce qui induit à la contraction du paramètre de maille de la structure fluorite et la formation de défauts de structure (Cutrufello et al., 2002 ; Balducci et al., 1998 ). Pour  $ZrO_2$ , les courbes TPR montrent une faible réductibilité.

Il est difficile de quantifier et de différencier la consommation d'hydrogène provenant de la réduction de surface de celle provenant de la réduction de cœur. Cependant, nous avons pu avoir une évaluation des deux types de réduction en nous basant sur le modèle développé par Johnson et Mooi (1987). Pour cela, nous avons commencé par déterminer la consommation d'hydrogène en fonction du temps pour expliciter les résultats en pourcentage d'hydrogène consommé en fonction du temps (Figure 3.18) et ceci pour l'ensemble des matériaux  $Ce_xZr_{4-x}O_8$ . La Figure 3.18 montre que la consommation de l'hydrogène pour éliminer les oxygènes de surface est limitée à la partie initiale des pics de réduction. La partie initiale est associée à la réduction des premières couches de  $CeO_2$ . La continuité de la courbe de consommation d'hydrogène suggère que l'élimination de l'oxygène du cœur du catalyseur se fait également à basse température à cause de la très grande mobilité de l'oxygène qui est une des caractéristiques des composés Ce-Zr (de Leitenburg et al., 1996).


Figure 3.18 : Profils TPR et consommation d'hydrogène pour la réduction de surface selon le modèle de Johnson et Mooi des supports  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  obtenus par la méthode sol-gel

La Figure 3.18 montre également que les conditions de calcination ont une influence très forte sur l'évolution de la réduction des oxydes mixtes  $CeO_2$ - $ZrO_2$ . Il y a deux facteurs qui modifient profondément la réduction de  $Ce^{4+}$  pour ce type de composés : la surface spécifique et la mobilité de l'oxygène.

- ✓ La surface spécifique est un élément fondamental pour la réductibilité à basse température : plus elle sera grande et plus la surface disponible pour le processus de réduction des ions  $Ce^{4+}$  par l'hydrogène sera importante.
- ✓ La mobilité de l'oxygène détermine la cinétique de réduction des ions  $Ce^{4+}$  de cœur. A basse température, la mobilité de l'oxygène dans  $CeO_2$  est faible et la réduction de la surface est favorisée. A température élevée, la réduction des  $Ce^{4+}$  de cœur se produit.

Nous avons utilisé les résultats de la Figure 3.18 pour déterminer une relation entre la surface spécifique de chacun des supports  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et leur consommation d'hydrogène pour la réduction de surface. Le résultat est donné Figure 3.19.



Figure 3.19 : Consommation d'hydrogène en fonction de la surface spécifique pour les supports  $Ce_xZr_{4-x}O_8$ 

Sur cette figure la consommation d'hydrogène prise en compte est le rapport entre la consommation d'hydrogène pour la réduction de surface (partie noire de la Figure 3.18) et le nombre total d'atomes de cérium ( $H_2c/Ce$ ) (Johnson et Mooi, 1987). La Figure 3.19 montre une parfaite relation linéaire entre ce rapport et la surface spécifique des supports et ce quelque soit le mode de préparation (sol-gel, coprécipitation) et la température de calcination (680 ou 750°C). Nous avons considéré que pour avoir des propriétés d'absorption des  $NO_x$  par HPW (échange des molécules d'eau de structure par NO et  $NO_2$ ), HPW doit nécessairement conserver sa structure cristalline. Ceci implique que le nombre de couches de HPW doit être suffisant en surface pour pouvoir donner un spectre DRX. En conséquence, pour éviter l'utilisation d'une quantité trop importante de HPW la surface spécifique des supports ne doit pas être trop élevée. C'est pourquoi nous avons fixé les surfaces spécifiques des matériaux à imprégner dans un intervalle compris entre 30 et 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La plupart des supports préparés par la méthode sol-gel et calcinés à 680°C correspondent à ce critère.

## 3.2.4. Caractérisation de la composition de surface des supports Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

Les supports choisis ont été caractérisés par XPS. L'oxyde de cérium a fait l'objet de très nombreux travaux mais aussi de beaucoup de controverses pour l'attribution des différentes bandes obtenues car le signal correspondant au niveau 3d présente une structure très complexe (Alifanti et al., 2003). La Figure 3.20 visualise les spectres XPS pour trois des supports sélectionnés.



Figure 3.20 : Exemple des spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau 3d du cérium : a : Zr/Ce = 0.5; b : Zr/Ce = 1.0; c : Zr/Ce = 2.0. Le pic de  $Ce^{4+}$  est pris comme référence à 916 eV

Le niveau 3d se compose de deux séries de signaux : ceux correspondant au niveau  $3d_{5/2}$  et à deux satellites importants et ceux correspondant au niveau  $3d_{3/2}$ . Très souvent, les pics sont asymétriques à cause de la présence simultanée d'ions  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$ . Les signaux spécifiques à  $Ce^{3+}$  sont situés à 882,5 et 901,0 eV. Ils sont considérés comme la référence pour caractériser des ions réduits (Abi-aad et al., 1993). Il faut signaler que dans notre cas, de la réduction peut se produire au cours des analyses si le temps d'exposition aux rayons X est long et si un échauffement local se produit (Paparazzo, 1990). Le niveau du zirconium est bien défini. 3d Le signal  $Zr_3d_{5/2}$ (2 signaux) se situe entre 183,9 et 186,8 eV en bon accord avec la littérature (Moulder et al., 1992). Les résultats pour le niveau 3d du zirconium sont présentés Figure 3.21.



Figure 3.21 : Exemple des spectres XPS obtenus pour les énergies de liaison du niveau 3d du zirconium. a : Zr/Ce = 0.5; b : Zr/Ce = 1.0; c : Zr/Ce = 2.0

## Chapitre 3. Caractérisation et sélection des systèmes catalytiques

Le Tableau 3.2 donne les rapports Zr/Ce représentant la composition de surface (voir annexe 3 pour les calculs). Ils sont comparés aux résultats d'analyses élémentaires et aux résultats théoriques.

Tableau 3.2 : Comparaison des rapports Zr/Ce obtenus par XPS avec les rapports théoriques et avec ceux obtenus par analyse élémentaire. Energie des niveaux 3d du Ce et du Zr

Zr/Ce	Zr/Ce	Zr/Ce	O1s	$Zr3d_{5/2}$	$Ce3d_{5/2}$	$Ce3d_{5/2}$
Théo.	Exp, XPS	Exp, EA	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)
0,5	0,33	0,52	530,1	184,1	882,0	916,2
1,0	0,73	0,99	530,2	184,7	882,4	916,7
2,0	1,83	2,06	530,2	183,9	882,5	916,6

Les rapports Zr/Ce obtenus pas XPS indiquent un enrichissement en cérine à la surface. Ce tableau montre également que l'énergie de liaison des niveaux 3d de  $Ce^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  ne change pas avec l'évolution du rapport théorique Zr/Ce, dans la limite de la précision de nos mesures (0,5 eV). On remarquera par contre que le pourcentage de la réduction du cérium de surface change considérablement avec la modification de ce rapport : la réduction du cérium de surface est plus du double pour le rapport Zr/Ce = 2 que pour les rapports 0,5 et 1. Une telle différence sur la réductibilité peut jouer un rôle important dans les propriétés de surface telles qu'acidité et basicité comme démontrée par Daturi et al. (2000). L'acidité de surface est un élément important pour la rédusite de la préparation des HPW supportés car il doit se créer une forte interaction entre l'hétéropolyacide et le support si on veut fixer HPW sur le support pour des applications pour la réduction des  $NO_x$  (voir chapitre 1).

## 3.2.5. Imprégnation des supports Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> par HPW

Le point de départ de notre étude a été la détermination par DRX de la quantité minimale nécessaire à la préservation de la structure cristalline de HPW supporté. Nous avons donc fait varier la quantité de HPW sur le support entre 5 et 60% pds. Les diffractogrammes de quatre échantillons contenant respectivement 17, 25, 40 et 53% pds de HPW sur  $CeO_2$  sont donnés Figure 3.22 avec les diffractogrammes témoins de HPW et  $CeO_2$ .



Figure 3.22 : Diffractogrammes RX obtenus pour différents pourcentages de HPW déposé sur  $CeO_2$  (S<sub>BET</sub> = 29 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

La diffraction des rayons X correspondant à HPW est observée si le pourcentage de HPW est égal ou supérieur à 25% pds. Cette valeur a été considérée comme étant le pourcentage minimum nécessaire pour conserver la structure HPW sur  $CeO_2$ .

Une étude identique a été faite avec  $ZrO_2$  (S<sub>BET</sub> = 24 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Les diffractogrammes RX de HPW- $ZrO_2$  sont donnés Figure 3.23. Pour que cette étude soit comparative, nous avons conservé comme paramètre de référence le rapport R (% HPW.S<sub>BET</sub><sup>-1</sup> = %<sub>HPW</sub>.g.m<sup>-2</sup>) obtenu pour les supports  $CeO_2$ .



Figure 3.23 : Difractogrammes RX obtenus pour différents pourcentages de HPW déposé sur  $ZrO_2$  (24 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

La structure cristalline de HPW a été mise en évidence pour un pourcentage de HPW supérieur ou égal à 20% pds.

Pour les supports  $Ce_x Zr_{4-x}O_{8,}$  le pourcentage minimum de HPW nécessaire pour conserver la structure est également de l'ordre de 20% pds et ce quelque soit la valeur du rapport Zr/Ce. La Figure 3.24 visualise l'étude faite avec le rapport Zr/Ce = 0,5 (S<sub>BET</sub> = 36 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).



Figure 3.24 : Diffractogrammes RX obtenus pour différents pourcentages de HPW déposé sur  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  (rapport molaire Zr/Ce = 0.5; S<sub>BET</sub> = 36 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

La capacité de stockage des  $NO_x$  est liée directement à la présence de la structure HPW sur le support. Un travail précédent du laboratoire (Thomas et al., 2004) a montré pour plusieurs oxydes, en particulier  $TiO_2$  et  $SnO_2$ , que l'optimum du pourcentage d'imprégnation se situe à environ 50% pds pour des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Un simple calcul basé sur la surface d'une molécule de HPW et celle du support montre que l'optimum pour l'imprégnation est obtenu si on forme statistiquement quatre ou cinq monocouches de HPW. Pour nos systèmes, ces valeurs correspondent à une valeur de R de 1,86 %<sub>HPW</sub>.g.m<sup>-2</sup>. C'est cette valeur qui sera utilisée pour la plupart des mesures de stockage, désorption et réduction des  $NO_x$  sur HPW supportés.

L'ajout de faibles quantités de précurseurs de métaux nobles (1% pds de *Pt*, *Rh* ou *Pd*) ne modifie pas les diffractogrammes observés. Le pourcentage de métal a été confirmé par analyse élémentaire. La présence de précurseurs métalliques dans les systèmes HPW supportés est particulière et doit être analysée soigneusement. Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler que la méthode de préparation nécessite une solution de HPW et de précurseur métallique avant le dépôt sur le support. Dans cette solution, il peut apparaître des interactions particulières entre HPW et le métal mettant en jeu plus particulièrement le proton de la structure secondaire de HPW avec formation d'espèces (métal-*H*)<sup> $\delta$ +</sup> comme indiqué Figure 3.8. Il se peut aussi qu'après contact entre la solution d'imprégnation et le support, une partie du métal se dépose sur le support générant des interactions métal-support et une activité du métal différente puisque le dépôt de HPW n'est pas régulier.

Pour essayer d'avancer dans ces hypothèses, nous avons réalisé une série d'analyse TPR jusqu'à 400°C pour avoir une idée de la réductibilité des systèmes HPW-métal supportés. Un résumé de ces expériences est montré pour le support  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  (Zr/Ce = 0,5) Figure 3.25.



Figure 3.25 : Profil TPR de HPW-métal (1% pds) déposé sur  $Ce_xZr_{4-x}O_8$ (rapport molaire Zr/Ce = 0,5)

Lorsqu'on supporte un métal noble sur un matériau tel que la cérine-zircone, les propriétés red-ox du matériau peuvent être modifiées (Diagne et al., 2004). L'addition de quelques pourcents de métal noble promeut la réduction entre 350 et 450°C des oxygènes de la surface et seulement eux comme le montre le déplacement vers les basses températures (~400°C) du premier pic de réduction des *Ce-Zr* (Figure 3.25) comparé à 480°C pour la cérine-zircone seule (Figure 3.16). Entre 80 et 170°C la consommation d'hydrogène provient de la réduction du précurseur de métal noble. Il est à remarquer que la quantité de  $H_2$ consommée pour la réduction en métal est toujours plus importante que celle requise pour la réduction du précurseur métallique. De plus, la surface de ces premiers pics est plus importante que pour HPW-métal (Figure 3.9). Ceci indique que la réduction des ions  $Ce^{4+}$  est effective même à basse température. Les pics de réduction à plus haute température observés pour HPW-métal sont à nouveau présents.

C'est ainsi qu'après comparaison des profils TPR de la Figure 3.25 nous pouvons suggérer qu'une partie du métal additionné est en interaction avec le support. Nous remarquerons également que même en présence de plusieurs couches de HPW la réduction par l'hydrogène de la surface de la cérine-zircone reste possible. Ceci signifie en réalité que HPW n'est pas déposé uniformément sur la surface comme visualisée par MEB.

La morphologie des poudres obtenues après imprégnation du support par HPW est présentée sur les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure 3.26).

Chapitre 3. Caractérisation et sélection des systèmes catalytiques



Figure 3.26 : Micrographies de MEB de HPW supporté sur Zr/Ce = 0,5 à différents agrandissements

Il apparaît des cristaux plats caractéristiques de HPW, agglomérés et distribués au hasard sur le support. Il n'y a pas de porosité visible même avec un fort agrandissement. Le support reste facilement visible indiquant l'hypothèse d'une distribution non uniforme sur le support de HPW. Sur ces micrographies, il devient évident que le support non recouvert par HPW pourra jouer un rôle dans le piégeage-réduction des  $NO_x$ .

Les analyses thermogravimétriques faites sur les systèmes HPW-métal-support, comparées avec HPW et le support seul sont représentées Figure 3.27. Afin d'évacuer l'eau physisorbée, tous les échantillons ont été traités à 100°C pendant une nuit.



Figure 3.27 : Analyse thermogravimétrique de HPW, de la cérine-zircone et de HPW-métal-supporté (*Zr/Ce* rapport molaire = 0,5)

La perte de masse entre 120 et 300°C est toujours associée à la perte des 6 molécules d'eau de la structure de HPW. La comparaison des courbes de HPW, HPW-support et de HPW-métal-support indique un gain de stabilité d'environ 50°C pour ce dernier système. Cette augmentation de stabilité peut être attribuée soit à une interaction HPW/support, soit à une interaction entre le métal et le proton de la structure secondaire.

# 3.2.6. Conclusions concernant la caractérisation des systèmes catalytiques à base de $Ce_xZr_{4-x}O_8$

Les solides  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  ont été préparés par la méthode dérivée des sol-gel et par coprécipitation. A partir des résultats de DRX, nous avons montré la formation d'une solution solide *Ce-Zr* au moins à partir de la méthode de préparation par sol-gel.

Le rapport Zr/Ce influence fortement l'évolution de la réductibilité de ces solides (mobilité de l'oxygène) et d'une manière générale ces composés ont une réductibilité augmentée par rapport à  $CeO_2$ .

Les matériaux préparés par sol-gel et calcinés à  $680^{\circ}$ C présentent le meilleur compromis entre surface spécifique et possibilité de réduction. C'est pourquoi ils ont été choisis pour la poursuite de l'étude sur la préparation des catalyseurs HPW-métal-support et pour les études ultérieures de piégeage-désorption et réduction des  $NO_x$ .

Les propriétés physiques (DRX) de HPW sont préservées par dépôt sur le support *Ce-Zr* si le pourcentage de HPW déposé est supérieur à 20% pds. La présence de plusieurs couches de HPW est nécessaire pour conserver la structure DRX mais elle sera aussi nécessaire pour stocker les  $NO_x$  car ce phénomène d'absorption est un phénomène de cœur (bulk). C'est pourquoi nous avons choisi de déposer au moins 40% pds de HPW et plus précisément de travailler avec la valeur R définie comme le pourcentage de HPW par gramme et par m<sup>2</sup> de support, égale à 1,86 pour tous les supports dans les études futures de stockage, désorption et réduction des  $NO_x$ .

Les analyses thermogravimétriques de HPW-métal/support montrent une augmentation de 50°C de la stabilité thermique de HPW ce qui pour nous présente un progrès certain.

Les résultats de MEB montrent que HPW n'est pas réparti uniformément sur la surface et que le support reste visible et donc accessible pour les différents participants au processus de stockage et de réduction. Cela signifie que le support pourra également jouer un rôle dans ce processus.

### 3.3. Caractérisation des supports Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

#### 3.3.1. Caractérisations texturales et morphologiques de Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

Une série de supports *Zr-Ti* de rapports molaires *Zr/Ti* égaux à : 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ainsi que  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  ont été préparés (chapitre 2). Leurs compositions ont été confirmées par analyse élémentaire. Les surfaces des différents supports sont données Figure 3.28 pour les différents rapports *Zr/Ti*.



Figure 3.28 : Influence du rapport molaire Zr/Ti sur la surface spécifique

La surface BET des différents supports est comparable et dépend peu du rapport Zr/Ti. Pour ces supports, la distribution de la taille de pores se situe principalement entre 12 et 20 nm. Les supports calcinés à 750°C présentent des surfaces spécifiques similaires aux supports à base de *Ce-Zr* choisis.

La morphologie des supports calcinés à 750°C est illustrée par les micrographies MEB de Figure 3.29. Pour  $TiO_2$  et les supports Zr-Ti, la taille et l'aspect des particules suggèrent la formation d'agrégats de grains sphériques (< 1 µm) possédant une microporosité.



Figure 3.29 : Micrographies MEB pour les supports Zr/Ti,  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  calcinés à 750°C

## 3.3.2. Cristallinité des supports Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

Le diagramme de phase ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> est donné Figure 3.30.



Figure 3.30 : Diagramme de phase du système  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (Chen et al., 2000)

La Figure 3.30 montre qu'à la température de nos préparations (750°C),  $TiO_2$  aura la structure tétragonale et  $ZrO_2$  la structure monoclinique. Compte tenu de la différence importante (11%) entre le rayon ionique de  $Zr^{4+}$  (0,84 Å) et de  $Ti^{4+}$  (0,75 Å), leur solubilité mutuelle sera limitée. Pour des rapports molaires Zr/Ti inférieurs à 1, il est probable que nous ayons à la fois des phases monocliniques et tétragonales pour la solution solide. Pour des rapports Zr/Ti > 1, il est possible qu'il y ait coexistence de la solution solide tétragonale avec une phase  $ZrTiO_4$ .

Nous avons identifié par DRX les phases présentes par comparaison avec le fichier JCPDS. La Figure 3.31 montre les résultats obtenus pour les supports calcinés à 750°C.



Figure 3.31 : Diffractogrammes RX des supports *Zr-Ti* calcinés à 750°C: •, zircone tétragonale; \*, zircone monoclinique

 $ZrO_2$  a effectivement des structures tétragonale et monoclinique correspondant à la baddeleyite (fichier JCPDS : 37-1484).  $TiO_2$  a une structure tétragonale rutile (fichier JCPDS : 78-1510) (Otsuka et al., 1999). Les supports Zr-Ti ont tous des pics de diffraction larges comparés à  $ZrO_2$  ou  $TiO_2$ . L'élargissement est attribué à une distorsion de la structure cristalline suite à l'incorporation d'un élément différent. Même pour le support comportant le moins de zirconium (Zr/Ti = 0,25), il existe toujours une grande similitude entre le spectre de Zr-Ti et le spectre de  $ZrO_2$  sous sa forme tétragonale. Pour les rapports molaires Zr/Ti = 0,5 et 1 les supports cristallisent dans la structure orthorhombique skrilankite (Merkle et Bertagnolli, 1998).

L'évolution de la taille moyenne des particules des supports (calculée à partir de la formule de Scherrer) est donnée Figure 3.32 en fonction du rapport molaire Zr/Ti.



Figure 3.32 : Relation entre le rapport molaire Zr/Ti et la taille moyenne des particules obtenues

La Figure 3.32 indique que la taille moyenne des particules diminue fortement pour les mélanges Zr/Ti comparés à  $ZrO_2$  et à  $TiO_2$ . Des tailles de 10 nm sont trouvées pour le rapport Zr/Ti = 1. Nous noterons que pour cette composition il existe une transition de phase (Figure 3.30).

## 3.3.3. Réductibilité des supports Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

Le profil de TPR des supports (Figure 3.33) montre une très forte résistance à la réduction pour l'ensemble des supports. Afin de comparer les résultats obtenus avec le système *Ce-Zr* (Figure 3.16) la même échelle a été appliquée.



Figure 3.33 : TPR des supports Zr-Ti calcinés à 750°C

Les profils de réduction sont totalement différents des profils des supports *Zr-Ce* et la mobilité de l'oxygène très forte pour ces derniers n'existe pas pour les supports *Zr-Ti*. De plus, il semble que la nature du précurseur de  $ZrO_2$  ait une très forte influence sur les propriétés de *celui-ci*. Lorsque  $ZrO_2$  est obtenu par le propoxyde de zirconium (IV), il ne présente pas de réduction à 700°C contrairement à  $ZrO_2$  obtenu à partir d'acétylacétonate de zirconium (IV) ou d'oxynitrate de zirconium (Figures 3.16 et 3.33).

## 3.3.4. Caractérisation de la composition de surface des supports Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

La Figure 3.34 montre quelques spectres XPS correspondant au niveau d'énergie 3d du zirconium et la Figure 3.35 les spectres du niveau d'énergie 2p du titane.



Figure 3.34 : Spectres XPS du niveau d'énergie 3d du zirconium pour différents supports Zr-Ti: a : Zr/Ti = 0.5 ; b : Zr/Ti = 2.0

Le niveau  $3d_{5/2}$  du zirconium se caractérise par un doublet situé à 183,2 et 185,6 eV conformément à la littérature (Moulder et al., 1992). Le niveau *Ti*  $2p_{3/2}$  du titane est caractérisé également par un doublet situé à 459 et 465 eV. Les résultats de XPS obtenus sont résumés Tableau 3.3. Les rapports *Zr/Ti* à la surface sont comparés au rapport théorique et au rapport donné par l'analyse élémentaire.

Tableau 3.3: Résultats des investigations XPS pour les différents supports Zr/Ti

Zr/Ti Théo	Zr/Ti Exp_XPS	<i>Zr/Ti</i> Exp EA	O1s BE (eV)	$Zr3d_{5/2}$ BE (eV)	<i>Ti</i> 2p <sub>3/2</sub> BE (eV)
0,5	0,42	0,51	531,0	183,2	459,7
1,0	1,30	1,02	531,3	183,8	459,9
2,0	2,90	2,04	531,6	183,4	459,6



Figure 3.35 : Spectres XPS du niveau d'énergie 2p du titanium pour différents supports Zr-Ti.: a : Zr/Ti = 0.5; b : Zr/Ti = 2.0

Quelque soit le rapport Zr/Ti, les niveaux d'énergie de  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  restent inchangés dans la limite de la précision des mesures (0,5 eV). Plus le rapport Zr/Ti est élevé et plus la composition de la surface s'enrichit en zirconium par rapport à la composition moyenne

## 3.3.5. Imprégnation des supports Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> par HPW

Le premier travail a été de définir la quantité de HPW qui permet de conserver une phase cristalline après imprégnation. Un travail préliminaire sur HPW/ $TiO_2$  (Thomas et al., 2004) avait montré qu'une quantité optimal de HPW de 50% pds était nécessaire pour conserver la structure HPW lorsque la surface de  $TiO_2$  variait entre 20 et 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Suite à notre expérience avec *Ce-Zr*, nous avons fait l'imprégnation des supports *Zr-Ti*, de *ZrO*<sub>2</sub> et de *TiO*<sub>2</sub> en prenant en compte leur surface spécifique et le paramètre R défini précédemment. Sur la Figure 3.36, les diffractogrammes de HPW/*Zr-Ti* ont été obtenus pour une valeur de R = 1,86%<sub>HPW</sub>.g.m<sup>-2</sup>.



Figure 3.36 : Diffractogrammes RX de HPW déposé sur des supports de différents rapports *Zr/Ti* calcinés à 750°C (R =1.86 %<sub>HPW</sub>.g.m<sup>-2</sup>)

La Figure 3.36 montre que la structure de HPW est obtenue pour les supports Zr-Ti quelque soit la valeur du rapport molaire Zr/Ti. Pour  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  la valeur de R est tout juste suffisante pour préserver la structure.

Après imprégnation, nous mettons en évidence sur le support (Figure 3.37) des agrégats de HPW composés de couches ordonnées et plates. La morphologie des poudres a été complètement modifiée par l'imprégnation (voir Figure 3.29).



Figure 3.37 : Micrographie de MEB du support Zr/Ti = 0,5 après imprégnation par HPW

L'analyse thermogravimétrique faite sur les supports imprégnés et dans les mêmes conditions que pour *Ce-Zr* est comparée avec celle de HPW (Figure 3.38).



Figure 3.38 : Analyse thermogravimétrique de HPW et de HPW-métal (1% pds) supporté sur Zr/Ti = 0,5

La perte de poids entre 120 et 300°C est attribuée à la perte des six molécules d'eau de la structure. La comparaison entre HPW, HPW/support et HPW-métal supporté montre un gain de stabilité, pour ce dernier, d'environ 30°C. Comme pour les supports *Ce-Zr*, cette stabilisation est attribuée soit à une interaction entre le métal et les protons de la structure secondaire de HPW, soit à une interaction HPW-support.

## 3.3.6. Conclusions concernant la caractérisation des systèmes catalytiques à base de $Zr_xTi_{1-x}O_4$

Les oxydes mixtes  $ZrO_2$ - $TiO_2$  ne présentent pas de réductibilité particulière contrairement aux systèmes *Ce-Zr*. Il est possible de déposer HPW sur *Zr-Ti* avec préservation de la structure pour des concentrations en HPW de 20% pds minimum. L'analyse thermogravimétrique montre un effet bénéfique du support sur la stabilité thermique de HPW (environ 30°C). Les clichés de MEB montrent que HPW n'est pas réparti uniformément sur la surface et les trois éléments du système catalytique : HPW, le métal et le support pourront apporter leur contribution propre au stockage, la désorption et la réduction des  $NO_x$ .

## Références bibliographiques

- Alifanti, M.; Baps, B.; Blangenois, N.; Naud, J.; Grange, P.; Delmon, B. Characterization of *CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>* mixed oxides. Comparison of the citrate and sol-gel preparation methods. *Chem. Mater.* **2003** ; 15 : 397 – 403.
- Abi-aad, E.; Bechara, R.; Grimblot, J.; Aboukaïs, A. Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study. *Chem. Mater.* 1993; 5: 793 – 797.
- Balducci, G.; Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Saiful Islam, M. Surface and reduction energetics of the *CeO*<sub>2</sub>-*ZrO*<sub>2</sub> catalysts. *J. Phys. Chem. B.* **1998**; 102 : 557 561.
- Bardin, B. B.; Davis, R. J. Effect of water on silica-supported phosphotungstic acid catalysts for 1-butene double bond shift and alkane skeletal isomerization. *Appl. Catal. A* : *General.* **2000**; 200 : 219 231.
- Barrault, J.; Alouche, A. *App. Catal.* Isotopic exchange measurements of the rate of interconversion of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel supported rare earth. **1990**; 58: 255 267.
- Bernal, S.; Calvino, J. J.; Cifredo, G. A.; Rodriguez-Izquierdo, J. M.; Perrichon, V.; Laachir, A. Reversibility of hydrogen chemisorption on a ceria-supported rhodium catalyst. J. Catal. 1992; 137:1-11.
- Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, M. R.; Levy, H. A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate,  $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$ . The true structure of Keggin's "pentahydrate" from single-crysral X-ray and neutron diffraction data. *Acta Cryst. B.* **1977**; 33: 1038 1046.
- Cutrufello, M. G.; Ferino, I.; Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V. Acid-base properties of zirconium, cerium and lanthanum oxides by calorimetric and catalytic investigation. *Topics in Catal.* **2002** ; 19 : 225 240.
- Chen, H. R.; Shi, J. L.; Yu, J.; Wang, L. Z.; Yan, D. S. Synthesis of titanium-doped ordered porous zirconium oxide with high-surface-area. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**; 39: 171–176.
- Daturi, M.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Blanchard, G. Surface FTIR investigations on *Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>* system. *Surf. Interface Anal.* **2000** ; 30 : 273 - 277.
- de Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; Cavani, F.; Bini, G. The effect of doping *CeO*<sub>2</sub> with zirconium in the oxidation of isobutane. *Appl. Catal. A: General.* **1996**; 139 : 161 173.
- Diagne, C.; Idriss, H.; Pearson, K.; Gómez-García, M. A.; Kiennemann, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on  $CeO_2$  for the oxidation of CO to  $CO_2$ . C. R. Chimie. **2004**; 7: 617-622.
- El Fallah, J.; Boujana, S.; Dexpert, H.; Kiennemann, A.; Majerus, J.; Touret, O.; Villain, F.; Le Normand, F. Redox processes on pure ceria and on *Rh/CeO*<sub>2</sub> catalyst monitored by X-Ray absorption. *J. Phys. Chem.* **1994**; 98 : 5522 5533.
- Fornaciero, P. Hickey, N. Kašpar, J. Dossi, C. Gava, D. Graziani, M. Redox and chemisorptive properties of ex-chloride and ex-nitrate  $Rh/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$  catalysts: 1. Effect of low-temperature redox cycling *J. Catal.* **2000**; 189 : 326 – 338.
- Highfield, J. G.; Moffat, J. B. Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region: I. Thermal stability and interactions with ammonia. *J. Catal.* **1984a**; 88 : 177 187.
- Highfield, J. G.; Moffat, J. B. Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region: II. Interactions with pyridine. *J. Catal.* **1984b**; 89 : 185 – 195.

- Huang, S.; Li, L.; Vleugels, J.; Wang, P.; van der Biest, O. Thermodynamic prediction of the nonstoichiometric phase  $Zr_{1-z}Ce_zO_{2-x}$  in the  $ZrO_2$ - $CeO_{1.5}$ - $CeO_2$  system *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**; 23 : 99 103.
- Ivanov, A. V.; Vasina, T. S.; Nissenbaum, V. D.; Kustov, L. M.; Timofeeva, M. N.; Houzvicka, J. I. Isomerization of n-hexane on the *Pt*-promoted Keggin and Dawson tungstophosphoric heteropolyacids supported on zirconia. *App. Catal. A: General.* 2004; 259: 65 - 72.
- Janik, M. J.; Campbell, K. A.; Bardin, B. B.; Davis, R. J.; Neurock, M. *App. Catal. A: General.* A computational and experimental study of anhydrous phosphotungstic acid and its interaction with water molecules. **2003** ; 256 : 51.
- Johnson, M. F. L.; Mooi, J. Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction. J. Catal. 1987; 103: 502 505
- Khakhinov, V. V.; Tumurova, L. V. Kinetics and mechanism of dehydration of heteropolyacids. J. Thermal. Anal. 1998; 53: 235 239..
- Laachir, A.; Perrichon, V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J. C.; El Fallah, J.;
  Hilaire, L.; Le Normand, F.; Quéméré, E.; Sauvion, G. N.; Touret, O. Reduction of *CeO*<sub>2</sub> by hydrogen. Magnetic susceptibility and fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991; 87: 1601-1610.
- Merkle, R.; Bertagnolli, H. Crystallization behaviour of the series of solid solutions  $Zr_xTi_{1-x}O_2$ and  $Pb_yZr_xTi_{1-x}O_{2+y}$  prepared by the sol-gel process. J. Mat. Chem. **1998**; 8: 2433 - 2439.
- Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous catalysis. Chem. Rev. 1998; 98: 199-218.
- Moulder, J. F.; Sticle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Handbook of XPS. Chastain, J. Ed.; Perkin-Elmer Corp. 1992.
- Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic chemistry of heterocompounds. *Adv. Catal.* **1996**; 41 : 113 252.
- Otsuka, K.; Wang, Y.; Nakamura, M. Direct conversion of methane to synthesis gas through gas–solid reaction using  $CeO_2$ – $ZrO_2$  solid solution at moderate temperature. *App. Catal. A: General.* **1999**; 183 : 317 324.
- Rossigol, S.; Madier, Y.; Duprez, D. Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry *Catal. Today.* **1999** ; 50 : 261 270.
- Shyu, J. Z.; Weber, W. H.; Peters, C. R.; Usmen, R. Surface characterization of aluminasupported ceria. J. Phys. Chem. **1988**; 92: 4964 - 4970.
- Soutward, B. W.; Vaughan, J. S.; O'Connor, C. T. Infrared and thermal analysis studies of heteropoly acids. *J. Catal.* **1995**; 153 : 293 303.
- Trovarelli, A. (Ed.). Catalysis by ceria and related materials. ICP. 2002.
- Yao, H. C.; Yao, Y. F. Y. Ceria in automotive exhaust catalysts : I. Oxygen storage *J. Catal.* **1984**; 86 : 254 – 265.
- Yashima, M.; Arashi, H.; Kakihana, M.; Yoshimura, M. Raman scattering study of cubictetragonal phase transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc. 1994; 77: 1067 - 1071.
- Paparazzo, E. XPS studies of damage induced by X-ray irradiation on CeO<sub>2</sub> surfaces. Surf. Sci. **1990**; 234 : L253 – L258.
- Thomas, S.; Vaezzadeh, K.; Pitchon, V. Supported heteropolyacids for  $NO_x$  storage and reduction. *Topics in Catal.* **2004** ; 30/31 : 207 213.



## **ETUDE DES PROPRIETES DE PIEGEAGE** ET DE DESORPTION DES NO<sub>X</sub>

#### <u>Résumé</u>

HPW, HPW-métal (*Pt, Rh* et *Pd*), les oxydes mixtes  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  et les systèmes HPW-support ont été testés dans les conditions de mélange pauvre pour l'étude des propriétés de piégeage et de désorption des  $NO_x$ . Les propriétés de stockage des supports assurent un rôle primordial dans le processus de de $NO_x$ . La thermodésorption des  $NO_x$ adsorbés sur les supports est un des critères utilisés pour la sélection de la température de de $NO_x$ . L'efficacité de stockage des  $NO_x$ , que permet d'évaluer la vitesse du stockage, a été évaluée pour l'ensemble des catalyseurs. Nous avons évaluée l'influence de la température de opération et de la charge de HPW sur la capacité et l'efficacité de stockage avec HPW et avec HPW supporté. Ces résultats nous ont permis la sélection des meilleurs catalyseurs (un dans chaque groupe) et la meilleures température d'opération. Les catalyseurs sélectionnés, dans les conditions opérationnelles optimisées, seront étudiés en stockage et réduction dans le cinquième chapitre. Une attention particulière a été portée sur le mécanisme de stockage et sur la résistance à  $SO_2$  des catalyseurs HPW supportés.

Introduction	107
4.1. Rappels sur l'absorption et la désorption des $NO_x$ avec $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$	
4.1.1. Processus d'absorption et de désorption sur HPW	
4.1.2. Influence de différents paramètres sur l'absorption des NO <sub>x</sub> sur HPW	
4.1.2.1. Influence de la température sur la capacité et sur	
l'efficacité d'absorption	
4.1.2.2. Influence de l'addition d'un métal noble sur les performances	
de HPW en piégeage des $NO_x$	112
4.1.3. Conclusions concernant le piégeage et la désorption des $NO_x$ avec	
HPW et HPW-métal	113
4.2. Piégeage et désorption des $NO_x$ sur $Ce_xZr_{4-x}O_8$ et $HPW/Ce_xZr_{4-x}O_8$	115
4.2.1. Adsorption des $NO_x$ sur $Ce_xZr_{4-x}O_8$	
4.2.2. Stockage et désorption des $NO_x$ sur HPW supporté sur $Ce_xZr_{4-x}O_8$	
<i>4.2.3. Influence de quelques paramètres sur le stockage des NO<sub>x</sub></i>	
4.2.3.1. Influence de la quantité de HPW déposé sur le support	118
4.2.3.2. Influence de la température	119
4.2.4. Mécanisme de stockage des $NO_x$ avec $HPW/(Zr/Ce = 0,5)$	120
4.2.5. Résistance à l'empoisonnement par SO <sub>2</sub>	122
4.2.6. Conclusions sur le stockage et la désorption des $NO_x$ sur les systèmes	
$HPW/Ce_{x}Zr_{4-x}O_{8}$	123
4.3. Piégeage et désorption des $NO_x$ sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$ et $HPW/Zr_xTi_{1-x}O_4$	125
4.3.1. Adsorption des $NO_x$ sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$	
4.3.2. Stockage et désorption des $NO_x$ sur HPW supporté sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$	
<i>4.3.3. Influence de quelques paramètres sur le stockage des NO<sub>x</sub></i>	127
4.3.3.1. Influence de la quantité de HPW déposé sur le support	127
4.3.3.2. Influence de la température	127
4.3.4. Mécanisme de stockage des $NO_x$ avec $HPW/(Zr/Ti = 0,5)$	128
4.3.5. Résistance à l'empoisonnement par SO <sub>2</sub>	129
4.3.6. Conclusions sur le stockage et la désorption des $NO_x$ sur les systèmes	
$HPW/Zr_xTi_{1-x}O_4$	129
Références bibliographiques	131

## Introduction

Le chapitre 3 nous a permis de détailler les propriétés physiques de deux types d'oxydes mixtes  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Ti_xZr_{1-x}O_4$ . Ces oxydes mixtes ont été imprégnés par HPW et HPW-métal (*Pt*, *Rh* et *Pd*) et les systèmes catalytiques obtenus caractérisés par de nombreuses techniques de surface et de cœur.

Le chapitre 4 est consacré au stockage et à la désorption des  $NO_x$  sur les différents systèmes caractérisés. Plusieurs études ont été entreprises dans le but de maintenir ou d'améliorer les propriétés de stockage de HPW lors de l'évolution du système catalytique de HPW à HPW-métal puis à HPW-métal-support. Elles concernent l'évolution des propriétés de stockage selon la nature du support, la nature du métal, la quantité de HPW déposé sur le support, la température à laquelle a lieu ce stockage... Si la quantité de  $NO_x$  sorbé sur le système est importante, un autre critère, l'efficacité du stockage l'est au moins tout autant. L'efficacité de stockage (%) a été définie comme le rapport entre la quantité de  $NO_x$  stockés sur le système catalytique au cours d'une période courte (1 minute) sur la quantité totale de  $NO_x$  contenu dans le flux gazeux au cours de la même période.

$$Efficacit\acute{e} (\%) = \frac{\int_{I\min} [NO_X]_{stock\acute{es}} \times dt}{\int_{I\min} [NO_X]_{flux} \times dt} \times 100$$

Dans ce chapitre, plusieurs termes seront utilisés pour décrire le processus de stockage des  $NO_x$ :

- ✓ Puisque les  $NO_x$  sont stockés dans la structure de la molécule (phénomène de cœur) nous utiliserons le terme absorption pour HPW.
- ✓ Pour les supports seuls ou pour les particules métalliques le stockage se fait selon un phénomène de surface, nous utiliserons le terme adsorption.
- ✓ Pour les systèmes HPW-métal, HPW-métal-support nous continuerons d'utiliser le terme de stockage bien qu'il puisse y avoir des phénomènes de cœur et de surface.

Le métal noble est susceptible de jouer un rôle important dans le stockage des  $NO_x$  (vitesse et quantité). Cependant, nous pensons à la vue des résultats obtenus précédemment avec HPW-*Pt* (Vaezzadeh et al., 2002) que sa principale fonction sera d'activer les agents réducteurs en milieu riche. C'est pourquoi nous avons décidé de n'étudier ce point que superficiellement pour la phase de stockage mais en détail pour l'étape de réduction (chapitre 5).

L'objectif principal de ce chapitre est la sélection d'un système catalytique bien défini : le meilleur support de chaque groupe (Ce-Zr et Ti-Zr), le pourcentage d'imprégnation optimum du support par HPW, la température la plus réaliste pour le stockage. Les systèmes dont les propriétés nous paraîtront les plus intéressantes seront étudiés dans le chapitre 5 pour le stockage et la réduction en phase pauvre et riche respectivement.

*Chapitre 4. Etude des propriétés de piégeage et de désorption des NO<sub>x</sub>\_\_\_\_\_* 

## 4.1. Rappels sur l'absorption et la désorption des $NO_x$ avec $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$

### 4.1.1. Processus d'absorption et de désorption sur HPW

La Figure 4.1 résume une expérience d'absorption et de désorption des  $NO_x$  ( $NO/NO_2 = 1$ ) sur HPW. La température varie de 80 à 170°C pour l'absorption et de 170 à 80°C pour la désorption.



Figure 4.1: Absorption en atmosphère pauvre et désorption sous air humide des  $NO_x$  avec HPW (température variant entre 80 et 170°C)

La quantité de  $NO_x$  piégés par HPW est importante : 38 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ . NO et  $NO_2$  sont absorbés simultanément et en quantités équimolaires. Au cours de la désorption, un phénomène particulier est observé. Bien qu'une désorption thermique soit possible au-delà de 300°C (Hodjati, 1998), la désorption se fait quantitativement au cours du refroidissement (120 - 80°C) sous courant d'air humide. NO et  $NO_2$  sont désorbés simultanément et en quantités équimolaires.

Ce type d'absorption et de désorption est remarquable et, à notre connaissance, unique dans la littérature (voir chapitre 1). La désorption à basse température permet, dans une certaine mesure, de surmonter l'inconvénient majeur des HPW à savoir leur faible stabilité thermique (400°C). L'absorption des  $NO_x$  à température croissante n'est pas souhaitable pour une utilisation réelle des  $NO_x$ . C'est pourquoi nous avons préféré réaliser la phase d'absorption en isotherme. L'absorption isotherme et la désorption des  $NO_x$  avec HPW sont présentées Figure 4.2.



Figure 4.2: Absorption des  $NO_x$  sous mélange pauvre à 250°C puis désorption sous air humide (5% eau) à 250 puis à 80°C

A 250°C, l'absorption équimolaire des  $NO_x$  reste importante (24 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ) sous mélange pauvre. Lorsque à 250°C on change ce mélange pour de l'air humide, il n'y a qu'une très faible désorption de  $NO_x$ . Ce n'est que lorsque la température va descendre vers 80°C qu'aura lieu la désorption complète des  $NO_x$ . NO et  $NO_2$  seront désorbés simultanément et en quantités équimoléculaires. Les résultats présentés Figure 4.1 et 4.2 servent de référence pour l'évaluation des performances d'absorption des nouveaux systèmes étudiés dans cette thèse.

Le mécanisme de l'absorption et de la désorption des  $NO_x$  sur HPW, élaboré dans un travail précédent du laboratoire (présenté Figure 1.22 : Hodjati et al., 2001)montre que l'absorption se fait grâce à la substitution de deux molécules d'eau de la structure par une molécule de  $NO_2$  et une de NO pour former le complexe  $[(NO_2^-)H^+(NO^+)]$  à la place de  $[(H_2O)H^+(H_2O)]$ . Ce nouveau complexe est capable de conserver la cohésion entre les unités de Keggin secondaires. La désorption se fait par le chemin inverse à basse température et en présence d'air humide.

#### 4.1.2. Influence de différents paramètres sur l'absorption des NO<sub>x</sub> sur HPW

L'influence de chaque gaz du mélange pauvre sur l'absorption et la désorption a été résumée au chapitre 2 (voir aussi Annexe 1). La quantité de  $NO_x$  piégés et désorbés ainsi que la température maximale d'utilisation des HPW sont les paramètres clés pour une application pratique. Cependant, en plus de la capacité d'absorption, il s'avère nécessaire, pour une meilleure comparaison des performances catalytiques, de définir l'efficacité du processus d'absorption. Cette dernière est représentative de la vitesse de l'absorption.

Pour plusieurs raisons, l'efficacité est en réalité un paramètre beaucoup plus significatif pour juger de l'intérêt d'un système en piégeage des  $NO_x$  que la capacité d'absorption. En fait, dans le concept NSR, il n'est jamais nécessaire de saturer totalement

l'absorbant. L'objectif est d'obtenir la plus forte capacité d'absorption dans un temps limité. En effet, le concept NSR nécessite un changement de cycle (pauvre - riche) entre l'absorption et la réduction. La valeur de 1 min a été fixée arbitrairement en fonction des possibilités de notre appareillage pour un passage d'un mode pauvre à un mode riche. Elle pourrait sans doute être abaissée pour une application véhicules. Elle parait réaliste pour une application installations fixes.

## 4.1.2.1. Influence de la température sur la capacité et sur l'efficacité d'absorption

Il nous a paru indispensable de définir les conditions opératoires optimum et tout particulièrement conservant la température d'absorption si on se remémore que HPW se dégrade au-delà de 400°C (Chapitre 3, section 3.1.2.). Les tests d'absorption ont été réalisés en isotherme entre 170 et 350°C. Nous avons toujours contrôlé par DRX et IR, que la structure de HPW était préservée. L'influence de la température sur l'absorption des  $NO_x$  est présentée Figure 4.3.



Figure 4.3: Influence de la température sur l'absorption des  $NO_x$  sur HPW

La figure 4.4 montre que la capacité et l'efficacité de l'absorption dépendent fortement de la température. Si à 170°C la quantité de  $NO_x$  piégés est très forte (38 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ avec 65% d'efficacité), il est nécessaire de remarquer que la capacité et l'efficacité d'absorption restent importantes à 250°C (respectivement 24 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  et 55%) comparée à la capacité d'absorption de la plupart des systèmes de piégeage répertoriés au chapitre 1. Au-delà de 350°C, il n'y a plus de possibilités d'absorption dans nos conditions expérimentales. La Figure 4.3 indique cependant une diminution rapide de la capacité et de l'efficacité d'absorption avec l'augmentation de la température. Les deux devraient être améliorées en particulier au-delà de 250°C. Nous avons pensé que l'addition d'un métal noble permettrait une telle amélioration.

## 4.1.2.2. Influence de l'addition d'un métal noble sur les performances de HPW en piégeage des NO<sub>x</sub>

Les métaux nobles (Pt, Rh et Pd) sont bien connus pour leurs possibilités d'adsorption des  $NO_x$  (Burch et al., 2002). L'adsorption de NO ou de  $NO_2$  peut être soit dissociative soit moléculaire selon le métal et les conditions d'adsorption. Elle est indiquée comme étant rapide (Garin, 2001). L'addition d'un métal noble permettrait une modification de la vitesse d'absorption des  $NO_x$  sur HPW (efficacité) mais ne devrait pas avoir d'influence sur la capacité d'absorption.

Des catalyseurs HPW avec 1% pds de Pt, Rh et Pd ont été préparés (chapitre 2) et testés selon la procédure isotherme. Nous n'avons pas mis en évidence de différence de capacité de piégeage entre HPW et HPW-métal. Par contre, comme espéré, l'efficacité de stockage a été notablement améliorée en présence d'un métal noble (Figure 4.4).



Figure 4.4: Influence de la température sur l'efficacité de stockage des  $NO_x$  pour différents systèmes HPW-métal

L'efficacité de stockage reste beaucoup plus stable entre 170 et 300°C qu'avec HPW seul. Alors qu'à 170°C l'efficacité de HPW et HPW-métal est comparable (~ 70%), à 300°C présence métal environ deux plus l'efficacité en de est fois importante (~ 60% comparée à ~30%). Il n'y a pas d'effet très significatif de la nature du métal noble. La présence d'un métal noble a un effet tout à fait remarquable qui peut s'expliquer de plusieurs manières :

> ✓ Les sites métalliques de métaux nobles permettent une chimisorption rapide de NO et de NO<sub>2</sub>. NO et NO<sub>2</sub> migrent ensuite sur HPW où ils sont stockés. Si à 170°C, les sites nécessaires pour l'adsorption de NO et NO<sub>2</sub> sont oxydés par l'excès d'oxygène présent dans le mélange pauvre (même efficacité à 170°C avec ou sans métal), l'augmentation de température favorise la formation des sites métalliques et explique la préservation de l' efficacité.

✓ La présence de ces métaux stabilise la structure de HPW, comme suggéré par les résultats de ATG, par l'interaction proton-métal (chapitre 3, section 3.1).

Nous pensons que les deux effets peuvent se conjuguer pour conduire à une meilleure efficacité de stockage des  $NO_x$ .

# 4.1.3. Conclusions concernant le piégeage et la désorption des NO<sub>x</sub> avec HPW et HPW-métal.

Avec HPW, *NO* et *NO*<sub>2</sub> s'absorbent simultanément et d'une manière équimoléculaire. La capacité et l'efficacité d'absorption des *NO*<sub>x</sub> dépendent fortement de la température avec une valeur de 38 mg de *NO*<sub>x</sub>.g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> absorbés à 170°C (efficacité sur 1 min de 65%). Au-delà de 350°C il n'est plus possible d'absorber les *NO*<sub>x</sub>. Avec HPW-métal, la capacité de stockage est préservée et l'efficacité reste pratiquement constante entre 170°C et 300°C (~60%).

Pour expliquer ce résultat, nous suggérons que les systèmes HPW-métal ont une structure bifonctionnelle stable à température élevée dans nos conditions de test. La combinaison de la chimisorption de NO et  $NO_2$  sur des particules métalliques et du pouvoir de stockage de HPW permet une meilleure efficacité d'absorption. Elle pourrait être utilisée pour le développement des catalyseurs de  $NO_x$ .

Le système catalytique réel suppose de plus la présence d'un support pour créer ne phase intermédiaire entre la structure céramique du monolithe et HPW.

*Chapitre 4. Etude des propriétés de piégeage et de désorption des NO<sub>x</sub>\_\_\_\_\_* 

## 4.2. Piégeage et désorption des NO<sub>x</sub> sur Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub> et HPW/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

#### 4.2.1. Adsorption des $NO_x$ sur $Ce_xZr_{4-x}O_8$

La capacité de sorption des  $NO_x$  a été évaluée dans les conditions standards (T = 170°C). La désorption a été réalisée thermiquement jusqu'à 600°C. Les résultats sont donnés Figure 4.5 pour un rapport Zr/Ce = 0.5.



Figure 4.5 : Profils d'adsorption et de désorption des  $NO_x$  contenus dans un mélange pauvre sur le support Zr/Ce = 0.5

La capacité d'adsorption est de 12 mg de  $NO_x.g^{-1}_{support}$ .  $NO_2$  est sorbé préférablement et ce sous la forme de nitrates (IR). La désorption thermique a lieu en deux étapes. A 280°C, 7 mg de  $NO_2.g^{-1}_{support}$  sont désorbés, suivis à 390°C de 5 mg de  $NO.g^{-1}_{support}$ . Cette thermodésorption nous renseigne sur la zone de température dans laquelle aura lieu l'activation (désorption) des  $NO_x$  piégés par le support. Cette température doit être prise en compte pour la sélection de la température de réduction des  $NO_x$ .

Pour ce type de support, la littérature indique que les nitrates sont formés préférentiellement à partir de  $NO_2$  sur des surfaces *Ce-Zr* complètement oxydées ce qui est notre cas. Elle indique également que les lacunes d'oxygène inhibent la formation de nitrates lors de l'adsorption de  $NO_2$  (Liu et al., 2001). Pour mieux identifier la nature des  $NO_x$  adsorbés, nous avons choisi de favoriser leur formation à basse température. L'infra rouge obtenu est présenté Figure 4.6. Par les propriétés acido-basique caractéristiques du support *Ce-Zr*,  $NO_2$  peut réagir avec formation d'une liaison entre le support et  $NO_2$ . Ainsi deux espèces nitrate ont été détectées par IR : l'une correspond à une bande étroite à 1384 cm<sup>-1</sup> (nitrate libre) et l'autre (nitrate ponté) se caractérise par une bande à 1610 cm<sup>-1</sup> (Hodjati et al., 1998).

Un grand nombre d'études ont été entreprises pour mieux comprendre les propriétés particulières des *Ce-Zr* en particulier dans le domaine de l'augmentation de la capacité de stockage de l'oxygène (OSC) et des modifications des propriétés texturales. En particulier Daturi et al. (2000) ont essayé de caractériser la composition de la solution solide *Ce-Zr* par IR par l'intermédiaire de molécules sondes :

- ✓ *CO* et la pyridine pour les propriétés acides
- $\checkmark$  *CO*<sub>2</sub> pour les propriétés basiques
- ✓ Méthanol (méthoxy adsorbé ou groupements hydroxyles) pour les sites de surface.

En particulier, il a été indiqué que pour un rapport molaire Zr/Ce d'environ 1, l'intensité des bandes d'adsorption de CO et de la pyridine est maximum. De même, l'acidité de Lewis de l'ion  $Zr^{4+}$  est diminuée et celle de  $Ce^{4+}$  augmentée par rapport aux deux composés purs.



Figure 4.6: Spectre IR du support Zr/Ce = 0.5 saturé par NO et NO<sub>2</sub>

Des auteurs ont discuté d'autres caractéristiques importantes comme l'OSC. L'OSC est maximum (environ quatre fois plus que pour la cérine) lorsque le rapport Zr/Ce est d'environ 0,6 (Madier et al., 1999 ; Trovarelli et al., 1997). Cependant, dans notre cas, il est difficile de tirer des conclusions générales en particulier à cause des différences de composition Zr/Ce obtenues à partir des analyses élémentaires et des analyses XPS de surface pour le rapport *Ce-Zr* (chapitre 3, section 3.2.4). De plus, il a été montré au laboratoire par XPS (Diagne et al., 2004) que la présence d'un métal noble (*Rh*) conduit à une réduction partielle de *CeO*<sub>2</sub> et de *ZrO*<sub>2</sub>.

En conclusion, la présence de deux pics de désorption ( $NO_2$  et NO) (Figure 4.5) peut être liée aux propriétés OSC de ce type de matériau. Les  $NO_x$  sont adsorbés essentiellement sous la forme de  $NO_2$  mais désorbent en un mélange de  $NO_2$  et de NO à deux températures différentes ce qui suppose deux mécanismes différents : un lié à la formation de nitrates sur la surface et l'autre concernant l'interaction des  $NO_x$  avec les lacunes d'oxygène.

## 4.2.2. Stockage et désorption des NO<sub>x</sub> sur HPW supporté sur Ce<sub>x</sub>Zr<sub>4-x</sub>O<sub>8</sub>

La Figure 4.7 montre les profils de stockage et désorption de HPW et de HPW déposé sur différents supports (T = 170°C). Les profils sont très différents de ceux obtenus sur *Ce-Zr* seul (Figure 4.5) ou HPW seul. Le processus de stockage et désorption du  $NO_x$  est parfaitement reproductible sur plusieurs cycles. Le profil d'absorption de HPW est plus large que celui sur HPW supporté ce qui indique une vitesse de stockage plus rapide en présence du support.



Figure 4.7 : Profils de stockage et de désorption des  $NO_x$  pour HPW déposé sur cérine-zircone de rapports molaires Zr/Ce différents (T = 170°C ; R = 1,86)

Pour les cinq catalyseurs ayant un rapport Zr/Ce différent, la quantité de  $NO_x$  stockés varie selon le rapport Zr/Ce (Figure 4.8).



Figure 4.8 : Capacité de stockage de HPW déposé sur cérine-zircone de rapports Zr/Ce différents (T = 170°C ; R = 1,86)

Le maximum de stockage (28 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ) est obtenu pour le rapport Zr/Ce = 0,5. Pour des valeurs de composition intermédiaires d'oxydes mixtes Ce-Zr, il a été précédemment indiqué des propriétés particulières en OSC et de faibles mais significatifs changements dans l'acidité superficielle de ces composés (Madier et al., 1999).

Pour nos catalyseurs, la présence d'un maximum peut résulter de la meilleure interaction entre HPW et le support. Cette interaction se caractérise par la plus faible perte de la capacité de stockage par rapport à HPW. Cette perte de capacité est liée au fait qu'une partie de HPW est utilisée pour ancrer HPW sur le support. Pour Zr/Ce = 0,5 la perte de capacité de stockage est d'environ 27%. Elle est une conséquence des interactions entre les couches de HPW en contact avec le support et celui-ci, ce qui induit des modifications dans la structure de HPW.

A partir de ces indications, nous avons sélectionné le rapport Zr/Ce = 0,5 pour étudier l'influence sur le stockage des  $NO_x$  de paramètres tels que le pourcentage de HPW additionné et la température d'absorption.

#### 4.2.3. Influence de quelques paramètres sur le stockage des $NO_x$

## 4.2.3.1. Influence de la quantité de HPW déposé sur le support

La capacité et l'efficacité de stockage obtenues avec HPW et HPW supporté sont présentées Figure 4.9. Ces deux paramètres augmentent très fortement en fonction de la masse de HPW car le stockage des  $NO_x$  avec HPW est un processus de cœur.



Figure 4.9 : Influence du pourcentage de HPW déposé sur Zr/Ce = 0,5 sur la capacité et l'efficacité de stockage (T = 170°C)
L'efficacité passe de 25 à 60% et la capacité de stockage de 8 à 28 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  lorsque le pourcentage de HPW passe de 22 à 67% pds. L'efficacité obtenue avec 67% de HPW est proche de celle obtenue avec HPW. C'est pourquoi cette valeur d'imprégnation a été sélectionnée pour évaluer l'influence de la température.

#### 4.2.3.2. Influence de la température

Sachant que la structure de HPW est dégradée irréversiblement au-delà de 400°C, la connaissance de l'intervalle de température dans lequel le stockage des  $NO_x$  est possible est fondamental pour définir par la suite les conditions optimales de travail du catalyseur. C'est pourquoi des tests de piégeage des  $NO_x$  ont été réalisés en isotherme à des températures comprises entre 170 et 400°C (67% pds HPW déposé sur Zr/Ce = 0,5) (Figure 4.10). La structure de HPW a été contrôlée après chaque expérience par DRX et IR.



Figure 4.10 : Influence de la température sur la capacité et l'efficacité de stockage des  $NO_x$  pour HPW et HPW déposé sur Zr/Ce = 0,5

Pour le système HPW-support, la capacité de stockage reste élevée jusqu'à 300°C. Elle chute rapidement après et à 400°C elle devient nulle. On peut noter que la capacité de stockage de HPW/support est la même que celle de HPW à 250°C. A plus haute température, les propriétés de stockage sont décalées de 50°C par rapport à HPW seule grâce à l'utilisation du support.

### 4.2.4. Mécanisme de stockage des $NO_x$ avec HPW/(Zr/Ce = 0,5)

Compte tenu de la capacité d'adaptation de la structure secondaire de HPW, il a été démontré que les molécules polaires sont effectivement absorbées dans la structure suite à la substitution des molécules d'eau et que nous n'avons pas à faire à un processus de diffusion dans les micropores. Les HPW qui ont absorbé une quantité importante de molécules polaires peuvent être considérés alors comme une solution concentrée (cet état est appelé phase « pseudo-liquide »). De ce fait, les réactions avec HPW seront des réactions de cœur (Misono et al., 1988). C'est pourquoi le stockage des  $NO_x$  avec HPW/(Zr/Ce = 0,5) est très différente de celle sur le support Zr/Ce = 0,5. Cependant le support joue également un rôle car l'efficacité, la capacité et le profil de stockage varient avec le rapport Zr/Ce. Avant tout contact avec le mélange pauvre, HPW présente des bandes IR à 596, 815, 890, 980 et 1080 cm<sup>-1</sup> (la plupart des bandes relatives à l'anion de Keggin se situent dans une région caractéristique située entre 1200 et 500 cm<sup>-1</sup>). Une bande large comprenant deux maxima a été attribuée à la présence d'eau (1620 cm<sup>-1</sup>) et aux ponts  $H^+(H_2O)$  (1710 cm<sup>-1</sup>) de l'unité secondaire (Okuhara et al., 1996). Après contact avec NO et  $NO_2$  de nouvelles bandes apparaissent à 1295, 1384 et 2261 cm<sup>-1</sup> (Figure 4.11).



Figure 4.11 : Spectre IR de HPW supporté sur Zr/Ce = 0,5avant et après exposition à NO et  $NO_2$ 

La bande à 2261 cm<sup>-1</sup> a été attribuée à une espèce  $NO^+$  en interaction avec le proton de la structure de Keggin. Les vibrations IR des espèces nitro et nitrates sont situées dans la région 1200-1400 cm<sup>-1</sup>. Les bandes observées à 1295 et 1384 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées à des espèces (O-N=O) stabilisées par interactions avec le proton et l'oxygène terminal de l'unité de Keggin (Hodjati et al., 2001).

Pour une meilleure compréhension du phénomène de stockage, quatre types d'expériences de piégeage ont été réalisés avec HPW/(Zr/Ce = 0,5) et un mélange pauvre duquel un ou plusieurs constituants ont été retirés : sans  $NO_2$  et sans oxygène ; sans NO; sans  $NO_2$ ; sans NO et sans oxygène. La désorption a toujours lieu avec de l'air humide (5%  $H_2O$ ) à basse température.

Sans  $NO_2$  et sans oxygène nous n'observons pas de piégeage. Ceci confirme le mécanisme de stockage avec HPW (Hodjati et al., 2001) qui implique la substitution simultanée de deux molécules d'eau, une molécule de NO et une de  $NO_2$  (voir Figure 1.22).

En absence de *NO*, nous mettons en évidence un stockage de 9 mg de  $NO_2.g^{-1}_{HPW}$  et une désorption équimolaire de 5 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ . Cette désorption équimolaire de *NO* et de  $NO_2$  peut être attribuée à des interactions particulières  $NO_x$ -support (adsorption de  $NO_2$  est desorption de *NO*) puis des  $NO_x$  (*NO* et *NO*<sub>2</sub>) avec HPW.

En absence de  $NO_2$ , 19 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  sont absorbés avec une désorption équimolaire de 12 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ . (La présence de traces de  $NO_2$  est uniquement due à l'équilibre thermodynamique  $NO-NO_2$  en présence de  $O_2$ ).

Pour ce deux derniers cas, la différence entre absorption et désorption est liée à la capacité de stockage (ou d'oxydation) du support seul (la présence de nitrate après désorption a été caractérisée par IR sur le système). Nous avons vu par MEB que même après imprégnation par HPW le support reste accessible à une adsorption des  $NO_x$  (chapitre 3).

En conclusion, on peut signaler que le support joue un rôle actif est important dans le processus de piégeage des  $NO_x$ . Il peut adsorber  $NO_x$  et même modifier le rapport  $NO/NO_2$  présent dans le mélange gazeuse grâce à ses propriétés de stockage et de mobilité de l'oxygène.

## 4.2.5. Résistance à l'empoisonnement par SO<sub>2</sub>

Pour tester la résistance à l'empoisonnement à  $SO_2$  nous avons utilisé les conditions de test suivantes :

- ✓ Une température d'absorption de 170°C qui correspond à la température de stockage maximum
- ✓ Le mélange pauvre a été modifié par addition de 100 ppm de  $SO_2$ . Cette concentration élevée permet d'obtenir un vieillissement rapide du catalyseur.

Les résultats obtenus au cours de huit cycles successifs de vieillissement avec le mélange pauvre contenant 100 ppm de  $SO_2$  sont présentés Figure 4.12.



Figure 4.12: Vieillissement au cours de huit cycles successifs du système HPW supporté sur Zr/Ce = 0,5 avec un mélange pauvre contenant 100 ppm de  $SO_2$ . Absorption : augmentation de la température de 80 à 170°C puis palier. Désorption : refroidissement jusqu'ici 80°C sous air humide (5%  $H_2O$ )

Après 8 cycles, il n'apparaît pas de désactivation. La Figure 4.12 montre des profils d'absorption et de désorption similaires (capacité et température de stockage et de désorption) entre le premier et le dernier cycle. Cependant, nous avons détecté la présence de sulfates de surface par IR (bandes d'absorption dans la région comprise entre 1400 et 1340 cm<sup>-1</sup>).

La présence de  $SO_2$  étant très importante dans les installations fixes, la sélection d'un système non sensible à  $SO_2$  est d'une importance primordiale. Ce point est un atout très fort pour les systèmes à base de HPW.

# 4.2.6. Conclusions sur le stockage et la désorption des $NO_x$ sur les systèmes $HPW/Ce_xZr_{4-x}O_8$

propriétés d'absorption de désorption des systèmes 67% Les et HPW/(*Zr/Ce* 0,5) sont comparables aux systèmes HPW/ZrO<sub>2</sub> déjà publiés = (Hodjati et al., 2001). Le rapport Zr/Ce le meilleur de la série est de 0,5. Ceci peut être lié aux propriétés acido-basique du support qui correspondent au paramètre le plus important pour ancrer HPW sur celui-ci avec le minimum de destruction de la structure HPW. NO et NO2 sont absorbés équimoléculairement sur HPW/(Zr/Ce). Cependant, le support, même après imprégnation par HPW, reste actif pour fixer les NO<sub>2</sub>. Il fixe NO<sub>2</sub> sous forme de nitrates, mais grâce à la mobilité de surface des oxygènes il est aussi capable d'oxyder NO en  $NO_2$  lors de la désorption en présence ou en absence d'oxygène. La température d'activation de  $NO_2$  (entre 250 et 400°C) est une indication de la température à partir de laquelle  $NO_2$  peut réagir et être réduit à condition que les réducteurs soient aussi activés dans les mêmes conditions.

HPW/(Zr/Ce) peut stocker *NO* sans *NO*<sub>2</sub> en présence d'oxygène ce qui n'est pas possible pour HPW non supporté.

La stabilité thermique de HPW/supporté est augmentée par rapport à HPW comme montré par l'activité du catalyseur entre 300 et 350°C. Cependant une température de 300°C semble être la limite supérieure pour des applications pratiques en particulier pour la capacité de stockage des  $NO_x$ . L'efficacité de stockage est bonne à 170°C (plus de 50% sur 1 minute). Elle décroît fortement au-delà de 250°C. Conséquemment, cette température a été choisie pour réaliser les études de stockage et réduction des  $NO_x$  (chapitre 5). En effet, elle assure la thermoactivation des  $NO_x$  adsorbés sur le support (Figure 4.5) et permet aussi de préserver la capacité et l'efficacité de stockage de HPW (Figure 4.10).

Un des points particulièrement remarquable est la résistance de HPW à  $SO_2$ . Cependant, la formation de sulfates sur le support est possible.

A la suite des résultats obtenus, le système 67% pds HPW/(Zr/Ce = 0,5) a été retenu pour les études de réduction des  $NO_x$ .

*Chapitre 4. Etude des propriétés de piégeage et de désorption des NO<sub>x</sub>\_\_\_\_\_* 

## 4.3. Piégeage et désorption des $NO_x$ sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$ et $HPW/Zr_xTi_{1-x}O_4$

## 4.3.1. Adsorption des $NO_x$ sur $Zr_xTi_{1-x}O_4$

Les conditions expérimentales sont celles utilisées pour les supports *Ce-Zr* (section 4.2.1.). Tout d'abord un mélange pauvre est envoyé sur le support et la désorption thermique a lieu par chauffage jusqu'à 550°C. Les résultats sont donnés Figure 4.13.



Figure 4.13 : Profils d'adsorption et de désorption des  $NO_x$  contenus dans un mélange pauvre sur le support Zr/Ti = 0.5

Après adsorption sous courant pauvre, il n'y a pas de désorption à 80°C sous air humide mais uniquement désorption thermique (550°C). 2 mg de  $NO_x.g^{-1}_{support}$  sont absorbés et désorbés thermiquement. Le spectre infrarouge obtenu montre la présence d'une faible bande à 1384 cm<sup>-1</sup> (nitrate libre). Pour ce type d'oxydes binaires, il a été signalé dans la littérature l'existence de sites acides et basiques. Les  $NO_x$  peuvent s'adsorber sur les sites basiques en formant des nitrates (Machida et Ikeda, 2004).

Comme dans le cas de support *Ce-Zr* (section 4.2.1.), la thermodésorption démontre qu'il est possible d'activer les  $NO_x$  à des températures inférieures à 300°C sur supports *Ti-Zr*.

## 4.3.2. Stockage et désorption des NO<sub>x</sub> sur HPW supporté sur Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

Pour évaluer ces systèmes, les tests d'absorption ont été réalisés à  $170^{\circ}$ C avec un mélange pauvre représentatif. La désorption a lieu par refroidissement sous air humide (5%  $H_2O$ ) (Figure 4.14).



Figure 4.14: Profils de stockage et de désorption des  $NO_x$  pour HPW déposé sur zircone-titane de rapport Zr/Ti différents (T = 170°C, R = 1,86)

Le processus de stockage-désorption est reproductible sur plusieurs cycles. Les pics de désorption des  $NO_x$  sont plus larges que pour HPW seul. La désorption complète des  $NO_x$  est donc plus lente. Pour l'ensemble des rapports Zr/Ti étudiés, il apparaît que la capacité d'absorption varie peu pour un rapport Zr/Ti variant entre 0,5 et 2 contrairement aux supports *Ce-Zr*. La Figure 4.15 montre l'influence du rapport Zr/Ti sur la capacité d'absorption des  $NO_x$ .



Figure 4.15: Capacité de stockage de HPW déposé sur zircone-titane de rapports Zr/Ti différents (T = 170°C, R = 1,86)

Le maximum de capacité de stockage est obtenu pour un rapport Zr/Ti compris entre 0,5 et 2. Le rapport Zr/Ti = 0,5 a été sélectionné pour évaluer l'influence du pourcentage de HPW déposé et de la température de stockage.

## 4.3.3. Influence de quelques paramètres sur le stockage des NO<sub>x</sub>

## 4.3.3.1. Influence de la quantité de HPW déposé sur le support

La capacité et l'efficacité de stockage dépendent fortement du pourcentage de HPW déposé sur le support. Ceci est explicable par le mécanisme d'absorption de cœur des  $NO_x$  sur HPW. La capacité et l'efficacité de stockage obtenues avec HPW et HPW supporté sont présentées Figure 4.16.



Figure 4.16 Influence du pourcentage de HPW déposé sur Zr/Ti = 0,5sur la capacité et sur l'efficacité de stockage

L'efficacité augmente de 25 à 65% et la capacité de stockage de 8 à 28 mg de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  lorsque le pourcentage de HPW croît de 20 à 65% pds. Il est à noter que le système comportant 65% pds de HPW à une efficacité comparable à HPW seul. 65% pds HPW/(Zr/Ti = 0.5) sera utilisé pour l'étude en fonction de la température.

## 4.3.3.2. Influence de la température

Les tests de stockage isotherme effectués entre 170°C et 400°C (Figure 4.17) montrent que la meilleure capacité de stockage et la plus grande efficacité sont obtenues pour des températures comprises entre 170 et 200°C.



Figure 4.17: Influence de la température sur la capacité et l'efficacité de stockage avec 65% pds HPW/(Zr/Ti = 0,5)

La quantité de  $NO_x$  absorbés reste importante jusqu'au-delà de 250°C mais l'efficacité commence à diminuer fortement. A cette température l'efficacité et la capacité de stockage sont comparables pour HPW seul et HPW supporté. Cette température sera retenue pour les études de réduction. Il a été vérifié par DRX et IR que la structure HPW est conservée jusqu'à 400°C.

## 4.3.4. Mécanisme de stockage des $NO_x$ avec HPW/(Zr/Ti = 0.5)

Le mécanisme de stockage avec HPW/(*Zr-Ti*) est semblable à celui décrit sur HPW. Les pics caractéristiques de  $NO_x$  sont déterminés par IR à 2261 et 1384 cm<sup>-1</sup> correspondant à  $NO^+$  et (<sup>-</sup>O-N=O) (Hodjati et al., 2001) comme avec *Ce-Zr*. Le spectre IR est montré Figure 4.18.



Figure 4.18: Spectre infra-rouge de 65% pds HPW supporté sur Zr/Ti = 0,5 après exposition à un mélange pauvre

## 4.3.5. Résistance à l'empoisonnement par SO<sub>2</sub>

En suivant la procédure décrite en 4.2.5, les résultats obtenus sur HPW/(Zr-Ti) après huit cycles successifs avec  $SO_2$  sont présentés, Figure 4.19.



Figure 4.19: Vieillissement au cours de huit cycles successifs du système HPW supporté sur Zr/Ti = 0,5 avec un mélange pauvre contenant 100ppm de  $SO_2$ . Absorption : augmentation de la température de 80°C à 170°C puis palier. Désorption : refroidissement jusqu'à 80°C sous air humide (5%  $H_2O$ )

Aucune deactivation n'est observée après 8 cycles en présence de 100 ppm de  $SO_2$ : les profils d'absorption et de désorption restent très voisins excepté un élargissement des signaux en particulier pour la désorption. Après 8 cycles, nous avons vérifié par DRX et IR que la structure de HPW est conservée (nous avons détecté la présence de sulfates de surface dans la région IR comprise entre 1400 et 1340 cm<sup>-1</sup>). Comme avec HPW/*Ce-Zr*, la résistance à l'empoisonnement par  $SO_2$  de HPW/*Zr-Ti* est un facteur très intéressant.

## 4.3.6. Conclusions sur le stockage et la désorption des NO<sub>x</sub> sur les systèmes HPW/Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>

Les systèmes supportés sur Zr-Ti sont comparables à ceux supportés sur Zr-Ce: possibilité de stockage/désorption, efficacité, résistance thermique et à  $SO_2$ . Les supports Zr-Ti activent thermiquement les  $NO_x$  à des températures d'environ 300°C. Le meilleur rapport Zr-Ti est compris entre 0,5 et 2. La capacité de stockage reste intéressante jusqu'à 300°C et l'efficacité jusqu'à 250°C. Cette dernière température sera retenue pour l'analyse des propriétés de piégeage et réduction des  $NO_x$  (chapitre 5).

L'ensemble de cette étude nous permet de sélectionner le système 65% pds HPW sur Zr/Ti = 0.5 pour les études de réduction.

*Chapitre 4. Etude des propriétés de piégeage et de désorption des NO<sub>x</sub>\_\_\_\_\_* 

## Références bibliographiques

- Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier F. C. A review of the selective reduction of  $NO_x$  with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *App. Catal. B: Environmental.* **2002**; 39 : 283 303.
- Daturi, M.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Blanchard, G. Surface FTIR investigations on *CeZrO*<sub>2</sub> system. *Surf. Interface Anal.* **2000** ; 30 : 273 277.
- Diagne, C.; Idriss, H.; Pearson, K.; Gómez-García, M. A.; Kiennemann, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on  $CeO_2$  for the oxidation of CO to  $CO_2$ . C. R. Chimie. 2004 ; 7:617-623.
- Garin, F. Mechanism of *NO<sub>x</sub>* decomposition. *App Catal A: General*. **2001** ; 222 : 183 219.
- Hodjati, S. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur. Strasbourg. 1998.
- Hodjati, S.; Bernhardt, P.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Removal of  $NO_x$ : Part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates. *App. Catal. B: Environ.* **1998**; 19 : 221 – 232.
- Hodjati, S.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. Removal of  $NO_x$  from a lean exhaust gas by absorption on heteropolyacids: reversible sorption of nitrogen oxides in  $H_3PW_{12}O_{40.}6H_2O$ . J. Catal. **2001a**; 197 : 324 – 334.
- Hodjati, S.; Vaezzadeh, K.; Petit, C.; Pitchon, V.; Kiennemann, A. The mechanism of the selective  $NO_x$  sorption on  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  (HPW). *Topics in Catal.* **2001b**; 16-17 : 151 155.
- Liu, G. J.; Rodriguez, A.; Hrbek, J.; Dvorak, J.; Peden, C. H. F. Electronic and chemical properties of Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(111) surfaces: Photoemission, XANES, Density-functional, and NO<sub>2</sub> adsorption studies. J. Phys. Chem. 2001; 105: 7762 7770.
- Machida, M.; Ikeda, S. Oscillation in low-temperature  $NO-H_2-O_2$  reactions over *Pt* catalysts supported on  $NO_x$ -adsorbing material,  $TiO_2-ZrO_2$ . J. Catal. **2004**; 227 : 53 59.
- Madier, Y.; Descorme, C.; Le Goric, A. M.; Duprez, D. Oxygen mobility in  $CeO_2$  and  $Ce_xZr_{(l-x)}O_2$  compounds: Study by CO transient oxidation and  ${}^{l8}O/{}^{l6}O$  isotopic exchange. J. Phys. Chem. B. **1999**; 103:10999-11006.
- Misono, M.; Okuhara, T.; Mizuno, N. Catalysis by heteropoly compounds. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**; 44 : 267 278.
- Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic chemistry of heterocompounds. *Adv. Catal.* **1996**; 41 : 113 – 252.
- Trovarelli, A. Zamar, F. Llorca, J. de Leitenberg, C. Dolcetti, G. Kiss, J. T. Nanophase fluorite-structured  $CeO_2$ - $ZrO_2$  catalysts prepared by high-energy mechanical milling. Analysis of low temperature redox activity and oxygen storage capacity. *J. Catal.* **1997**; 169 : 490 502.
- Vaezzadeh, K.; Petit, C.; Pitchon, V. The removal of  $NO_x$  from a lean exhaust gas using storage and reduction on  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ . *Catal. Today.* **2002**; 73: 297 305.

*Chapitre 4. Etude des propriétés de piégeage et de désorption des NO<sub>x</sub>\_\_\_\_\_* 



**ETUDES DES PROPRIETES DE STOCKAGE** ET DE REDUCTION DES NO<sub>X</sub> AVEC HPW-METAL/SUPPORT

## <u>Résumé</u>

HPW et les systèmes supportés et non supportés à basse de HPW-métal ont été testés à 250°C dans des conditions opératoires où l'atmosphère gazeuse change alternativement d'un mélange pauvre à riche. Les critères retenus pour le choix des métaux précieux (*Pt, Rh* et *Pd*) seront discutés. Les composés choisis comme agents réducteurs dans le mélange riche sont : l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le méthane, le méthanol, l'hexane ainsi que le mélange de chacun de ses composés avec 1% d'hydrogène. L'influence de chacun de ces gaz sur la réduction des  $NO_x$  a été étudiée. Une première approche avec *CO* et  $H_2$  comme réducteur a permis de sélectionner le meilleur métal, puis le support. Nous avons vérifié l'effet de  $SO_2$  sur la capacité de stockage et de réduction des systèmes sélectionnés.

Une attention particulière a été portée sur l'influence du mode opératoire pour la réduction des  $NO_x$ . Les cycles courts de stockage-réduction (2 min pauvre – 1 min riche), répétés un grand nombre de fois, nous ont permis d'améliorer notablement les performances de notre système catalytique.

Un mécanisme de réduction des  $NO_x$  a été proposé après analyse de nos résultats et de ceux de la littérature.

Introduction	133
5.1. Réduction par le CO et l'hydrogène des NO <sub>x</sub> stockés	135
5.1.1. Réduction des NO <sub>x</sub> absorbés avec HPW	135
5.1.2. Choix du métal – données bibliographiques	139
5.1.3. Réduction des NO <sub>x</sub> stockés avec HPW-Métal	143
5.1.3.1. HPW-Pt	143
5.1.3.2. HPW-Rh	146
5.1.3.3. HPW-Pd	146
5.1.3.4. Conclusions sur la réduction des $NO_x$ stockés avec des systèmes	
HPW-métal	152
5.1.4. Réduction des NO <sub>x</sub> stockés avec un catalyseur (HPW- métal)/support	153
5.1.4.1. Catalyseurs supportés sur $(Zr/Ce = 0,5)$	153
5.1.4.2. Catalyseurs supportés sur $(Zr/Ti = 0,5)$	155
5.1.4.3. Conclusions sur la réduction des $NO_x$ stockés avec des systèmes	
HPW-métal/support	156
5.1.5. Cycles courts	157
5.1.5.1. Cycles courts avec HPW-métal	157
5.1.5.2. Cycles courts avec HPW-métal supporté	160
5.1.5.3. Résistance à l'empoisonnement par SO <sub>2</sub>	162
5.1.5.4. Conclusions sur les résultats obtenus au cours de cycles courts	165
5.2. Réduction par le méthane des NO <sub>x</sub> stockés	167
5.2.1. Cycles longs	167
5.2.2. Conclusions sur les cycles longs	168
5.2.2. Cycles courts	169
5.2.2.1. Catalyseurs HPW-métal	169
5.2.2.1.1. CH4 comme gaz réducteur	169
5.2.2.1.2. $CH_4 + H_2$ comme gaz réducteurs	170
5.2.2.2. Cycles courts avec HPW-métal supports	173
5.2.3. Résistance à l'empoisonnement par SO <sub>2</sub>	178
5.2.4. Conclusions sur les cycles courts	180
5.3. Réduction par le méthanol des NO <sub>x</sub> stockés	181
5.3.1. Catalyseurs HPW-métal	181
5.3.2. Catalyseurs HPW-métal supportés	184
5.3.3. Résistance à l'empoisonnement par SO <sub>2</sub>	190
5.3.4. Conclusions sur la réduction par le méthanol des NO <sub>x</sub> stockés	191
5.4. Réduction par l'hexane des NO <sub>x</sub> stockés	193
5.4.1. Catalyseurs HPW-métal	193
5.4.2. Catalyseurs HPW-métal supportés	196
5.4.3. Conclusions sur la réduction par l'hexane des NO <sub>x</sub> stockés	198

5.5. Mécanisme pour la réduction des NO <sub>x</sub>	199
5.5.1. Données bibliographiques sur le mécanisme de réduction des NO <sub>x</sub>	199
5.5.1.1. Mécanisme avec les métaux du groupe du platine	199
5.5.1.2. Mécanisme avec les zéolithes ou les oxydes	199
5.5.2. Considérations sur le mécanisme de réduction des NO <sub>x</sub> avec le système	
catalytique (HPW-métal)/support	202
5.5.2.1. Réduction par le CO et H <sub>2</sub> des NO <sub>x</sub> stockés	202
5.5.2.2. Réduction par le méthane des NO <sub>x</sub> stockés	204
5.5.2.3. Réduction par le méthanol des NO <sub>x</sub> stockés	204
5.5.3. Conclusion sur le mécanisme de réduction des $NO_x$ avec le système	
catalytique (HPW-métal)/support	205
Références bibliographiques	207

## Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats de stockage et de désorption des  $NO_x$  sur deux séries de support : oxydes mixtes de Ce-Zr et de Ti-Zr, imprégnés par HPW en quantités variables. La quantité la plus favorable de HPW imprégné a été fixée à 67% pds. L'ensemble des résultats de stockage-désorption a été obtenu en programmation de température à 170°C en isotherme jusqu'à 350°C. ou Il a été montré que les supports oxydes adsorbaient NO<sub>2</sub> sous forme de nitrates en complément de l'absorption de NO et NO<sub>2</sub> sur HPW.

Dans ce chapitre, nous étudierons la réduction des  $NO_x$  en milieu réducteur (mélange riche). La transition mélange pauvre (stockage) – mélange riche (réduction) devant être rapide, il а été nécessaire de travailler à température isotherme. La température choisie, à partir des résultats d'adsorption (sur le support) et de stockage (sur HPW supporté) des  $NO_x$  (chapitre 4), est de 250°C. Pour assurer la réduction des  $NO_x$ stockés sur HPW supportés, la présence d'un métal est nécessaire. La littérature indique que le platine, le palladium et le rhodium sont les métaux les plus efficaces. Ces trois métaux ont été choisis pour être imprégnés avec HPW sur les deux supports sélectionnés : Zr/Ce = 0.5 et Zr/Ti = 0.5. Les réducteurs gazeux choisis pour la présente étude sont : l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le méthane, le méthanol, l'hexane et leurs mélanges avec 1 % d'hydrogène.

Les résultats figurant dans ce chapitre traiteront des travaux effectués :

- a. sur HPW seul
- b. sur HPW-métal (Pt, Rh et Pd).
- *c*. sur HPW-métal/support (Zr/Ce = 0.5 et Zr/Ti = 0.5)

Sur l'ensemble de ces catalyseurs, nous avons étudié le stockage des  $NO_x$  ( $NO/NO_2 = 1$ ) à 250°C en conditions pauvres puis par une modification rapide de l'atmosphère gazeuse, nous avons étudié l'évolution des  $NO_x$  désorbés en conditions riches. Les résultats de réduction seront présentés en quatre sections :

- 5.1. Réduction par le CO et l'hydrogène.
- 5.2. Réduction par le méthane.
- 5.3. Réduction par le méthanol.
- 5.4. Réduction par l'hexane.

Dans cette étude, le stockage et la réduction des  $NO_x$  seront d'abord suivis au cours d'une période longue ce qui donne une idée imparfaite de la valeur du système catalytique dans des conditions plus réalistes. C'est pourquoi, l'étude a été complétée par des travaux impliquant des cycles courts stockage-réduction (2 min pauvre – 1 min riche) répétés un grand nombre de fois. Nous avons aussi réalisé quelques expériences en présence de  $SO_2$  afin de tester la résistance à l'empoisonnement des systèmes catalytiques.

Finalement, dans la section 5.5., un mécanisme de réduction des  $NO_x$  est proposé après analyse de nos résultats et de ceux de la littérature.

5.1. REDUCTION DES  $NO_X$ PAR LE CO ET L' $H_2$ 

## 5.1. Réduction par le CO et l'hydrogène des NO<sub>x</sub> stockés

#### 5.1.1. Réduction des NO<sub>x</sub> absorbés avec HPW

HPW seul a été testé avec la procédure isotherme décrite dans le chapitre 2. La Figure 5.1 montre les résultats obtenus lorsque la réduction est faite par un mélange de CO (2%) et  $H_2$  (1%).



Figure 5.1: Evolution des  $NO_x$  absorbés avec HPW après passage d'un mélange riche (2% CO et 1%  $H_2$ ) suivi d'une phase de désorption par refroidissement sous air humide

L'absorption est visualisée par la chute de la concentration de NO et de  $NO_2$  dans le mélange. Elle est égale à 0,63 mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ . La présence d'un agent réducteur modifie la désorption des  $NO_x$  par rapport à la désorption thermique en isotherme (250°C) en présence d'air humide (voir Figure 5.2). Sous air humide la désorption est lente, simultanée et équimolaire pour NO et  $NO_2$  et il n'est pas possible de désorber l'ensemble des  $NO_x$  absorbés après environ 100 min (un pic important de désorption de  $NO_x$  apparaît lors du refroidissement). La présence du réducteur permet une faible conversion de  $NO_2$  en NO. Le processus de réduction est également très lent et même après 120 minutes aucune stabilisation n'est obtenue sous atmosphère réductrice. Une séquence supplémentaire sous air humide et en diminuant la température jusqu'à 80°C permet de terminer la désorption. Comme prévu, cette dernière désorption de  $NO_2$  est simultanée et équimolaire.



Figure 5.2 : Evolution des  $NO_x$  absorbés avec HPW après passage d'air humide

La nature et la quantité des produits formés au cours du processus de réduction dépendent du mélange utilisé :

✓ Si on utilise uniquement  $H_2$ , une lente désorption isotherme de 0,32 mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  est obtenue. Le principal produit de la désorption est NO (Figure 5.3). La désorption de  $NO_x$  est complétée sous air humide à 80°C.



Figure 5.3: Evolution des  $NO_x$  absorbés avec HPW après passage d'un mélange riche (1%  $H_2$ ) suivi d'une phase de désorption par refroidissement sous air humide

✓ Si on utilise uniquement *CO*, une lente désorption isotherme de 0,35 mmol de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> est observée (Figure 5.4). *NO* est toujours le produit principal de la désorption.



Figure 5.4: Evolution des  $NO_x$  absorbés avec HPW après passage d'un mélange riche (3% *CO*) suivi d'une phase de désorption par refroidissement sous air humide

Pour ces trois mélanges réducteurs, nous n'avons jamais détecté la formation de  $N_2$ , de  $N_2O$  ou de  $NH_3$ . Le Tableau 5.1 résume les quantités de  $NO_x$  absorbés et désorbés avec HPW au cours des différentes séquences de la Figure 5.1 à la Figure 5.4.

$(a 250 C)$ puis sous an number de $NO_x$ avec $\Pi W$ (minor de $NO_x$ .g HPW).				
		NO	$NO_2$	$NO_x$
Réduction avec	Absorption	0,30	0,31	0,61
$H_2(1\%)$	Désorption isotherme	0,27	0,05	0,32
	Désorption par refroidissement	0,14	0,14	0,28
	Efficacité d'absorption, %			48
Réduction avec	Absorption	0,31	0,32	0,63
<i>CO</i> (3%)	Désorption isotherme	0,24	0,11	0,35
	Désorption par refroidissement	0,14	0,13	0,27
	Efficacité d'absorption, %			47
Réduction avec	Absorption	0,31	0,32	0,63
<i>CO</i> (2%) et	Désorption isotherme	0,25	0,17	0,42
$H_2(1\%)$	Désorption par refroidissement	0,10	0,10	0,20
	Efficacité d'absorption, %			46
Désorption sous	Absorption	0,33	0,31	0,64
air humide	Désorption isotherme	0,20	0,19	0,39
(5% d'eau)	Désorption par refroidissement	0,13	0,12	0,25
	Efficacité d'absorption, %			49

Tableau 5.1: Absorption (atmosphère pauvre) et désorption sous atmosphère riche (à 250°C) puis sous air humide de  $NO_x$  avec HPW (mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ).\*

\* Pas de réduction en  $N_2$ . Pas de formation de  $N_2O$  ni de  $NH_3$ 

Comme il y a un excellent accord entre les quantités de  $NO_x$  absorbés et désorbés, nous en concluons que les  $NO_x$  ne sont pas réduits en azote. Cependant, il faut remarquer quelques différences dans la désorption si on utilise  $H_2$ , CO ou  $CO + H_2$ . Si dans les trois cas, NO est désorbé préférentiellement à  $NO_2$ , la différence de désorption entre NO et  $NO_2$  est plus importante avec l'hydrogène seul. En effet, pour la désorption en isotherme, on constate que le pourcentage de réduction de  $NO_2$  en NO suit l'ordre suivant :

## $H_2(71\%) > CO(42\%) > CO + H_2(23\%)$

Ce processus de réduction peut être lié à des raisons thermodynamiques (à 250°C, il est possible de transformer  $NO_2$  en NO : voir chapitre 1, Figure 1.3) et/ou à des interactions de ces réducteurs avec les  $NO_x$  désorbés (activés) et le proton de HPW.

De même, on peut noter des différences lorsqu'on remplace partiellement *CO* par  $H_2$  en gardant constante la quantité totale de réducteur. En effet, si on compare la désorption isotherme de *NO* et *NO*<sub>2</sub> avec 3% *CO* au mélange 2% *CO* et 1%  $H_2$ , il est évident qu'elle est plus faible pour *CO* seul: 0,35 mmol de *NO*<sub>x</sub>.g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> comparé à 0,42 mmol de *NO*<sub>x</sub>.g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> respectivement. Il semble que la présence d'hydrogène aide à la désorption des *NO*<sub>x</sub> (quantité et vitesse).

Dans nos conditions expérimentales, la réduction des  $NO_x$  préalablement absorbés avec HPW par *CO*,  $H_2$  ou de leur mélange est un processus très lent. Un temps d'exposition long aux agents réducteurs n'est suffisant ni pour la régénération des sites de HPW occupés ni pour la réduction des  $NO_x$ . Si on considère d'une part que l'addition d'un agent réducteur est coûteuse, surtout avec un débit important des gaz de sortie (VVH > 30000 h<sup>-1</sup> pour les sources stationnaires (Armor, 1997)), il est absolument nécessaire d'augmenter la vitesse de réduction des  $NO_x$  avec HPW pour une application pratique.

C'est pourquoi, nous avons décidé d'ajouter un métal à HPW pour augmenter l'effet des gaz réducteurs.

## 5.1.2. Choix du métal – données bibliographiques

Le choix du métal précieux comme matériel catalytique actif pour le traitement des gaz de sortie fait intervenir trois critères:

- ✓ Activité : Seul les métaux précieux ont une activité suffisante pour l'élimination des polluants avec un temps de résidence très court, conséquence des flux gazeux importants et de la taille des installations.
- ✓ *Résistance à l'empoisonnement par SO*<sub>2</sub> : Les métaux précieux ont la résistance à l'empoisonnement nécessaire compte tenu des quantités d'oxydes de soufre résiduels présents dans les gaz de sortie.
- ✓ Résistance à la désactivation : Les métaux précieux supportés sont les moins sensibles à la désactivation, même s'ils n'y sont pas complètement insensibles. Ceci grâce aux interactions avec les oxydes isolants de Al, Ce, Zr, etc... Ces oxydes constituent le "washcoat" sur lequel les entités catalytiques actives sont normalement dispersées.

Parmi les métaux précieux, Ru, Ir, et Os sont volatils et ne peuvent être utilisés. Alors que Pt et Pd étaient déjà utilisés en réactions d'oxydation, le Rh a été introduit dans le catalyseurs trois voies montrant une activité bien meilleure que Pt ou Pd pour la réduction des oxydes d'azote (Shelef et McCabe, 2000 ; Gandhi et al., 2003).

Le *Rh* est devenu l'élément de choix pour le contrôle des  $NO_x$ . Ceci est évident si on compare les conversions de *NO* et de *CO* sur des catalyseurs ayant le même pourcentage de *Rh*, *Pt* et *Pd* supportés sur alumine (Taylor et Schlatter, 1980). Le point critique pour chaque élément est l'obtention d'une conversion en  $NO_x$  élevée aux alentours de la stœchiométrie tout en gardant une conversion en  $NO_x$  en régime pauvre. C'est le rhodium qui remplit le mieux ce rôle avec une plus faible formation de *NH*<sup>3</sup> que pour les autres métaux sous conditions riches. Idéalement, le rhodium est supporté sur cérine pour une meilleure oxydation de *CO* et une meilleure réduction de  $NO_x$ . C'est la raison pour laquelle les catalyseurs trois voies des années 80 ont utilisé des quantités importantes de cérine (jusqu'à 50% de la composition du wash-coat) pour favoriser une interaction *Rh*-cérine au détriment d'une interaction *Rh*-alumine. Cependant, le rhodium réagit aussi avec les terres rares en formant des rhodates en conditions oxydantes et le rhodate de cérium n'est pas réductible avant 450°C (Wan et Dettling, 1987). Yao et al. (1980) ont montré que *Rh* sur *ZrO*<sub>2</sub> oxydé à plus de 900°C continue d'avoir une capacité importante d'adsorption de *CO*. C'est pourquoi la tendance de ces dernières années a été d'associer cérine et zircone pour supporter le rhodium.

De très nombreuses recherches ont été menées pour remplacer le rhodium, très onéreux, par le palladium comme catalyseur pour la réduction des  $NO_x$ . Les travaux de Ford (Williamson et al., 1984) mettaient en évidence cette possibilité avec des carburants propres ne contenant pas ou peu de plomb et un taux de soufre bas. Les travaux de Toyota (Muraki et al., 1986) ont montré l'intérêt du palladium comme réducteur des  $NO_x$  spécialement s'il est promu par le lanthane. L'effet majeur de l'oxyde de lanthane semble être de permettre la réduction des  $NO_x$  par les hydrocarbures. Une très importante augmentation du stockage de l'oxygène a été obtenue sur un catalyseur modèle contenant 2% *Pd* sur un support composé d'une solution solide 70 % cérine et 30 % zircone par rapport à la cérine seule

(Shelef et al., 2002). La capacité de stockage en oxygène du catalyseur Pd/Ce-Zr est de 12 à 30 fois plus grande que pour  $Pd/CeO_2$ . Granger et al. (2001) ont fait une étude préliminaire de la réaction CO + NO sur  $Pd/Zr_xCe_{1-x}O_2$  en température programmée dans des conditions stœchiométriques. Les performances obtenues dépendent soit de la surface spécifique soit du nombre de cations Ce. Tous les supports sont actifs à des températures supérieures à 200°C mais les oxydes mixtes  $CeO_2$ - $ZrO_2$ , particulièrement  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ , sont plus actifs que la cérine ou la zircone seule. L'addition de palladium augmente la réactivité du support seul et le catalyseur  $Pd/Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_2$  est le plus résistant à la désactivation. Un meilleur compromis entre la consommation des oxygènes du support et le remplissage des lacunes d'oxygène par NO peut expliquer le comportement de ce catalyseur.

Etant donné l'intérêt commercial des catalyseurs au platine, leurs performances ont été soigneusement étudiées. La réduction des  $NO_x$  en milieux oxydant est obtenue avec l'hydrogène à basse température. Cependant, la formation de  $N_2O$  reste un problème majeur (Burch et al., 1999). L'influence des conditions réductrices dans des conditions redox transitoires sur une série de catalyseurs  $Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$  et  $Pt/CeO_2$  a été étudiée avec l'hydrogène comme agent réducteur (Hickey et al., 2001). Dans ce cas, des valeurs significatives de stockage dynamique de l'oxygène ( $H_2$ -OSC) sont mesurées à température ambiante avec formation d'eau. Cet effet est attribué au spillover de l'hydrogène sur le support mis en évidence par la titration par l'oxygène. Ce spillover nécessite la présence de platine pour activer l' $H_2$ . De plus, un lien direct a été mis en évidence entre le spillover et la surface catalytique. Avec CO, un processus complexe CO-OSC est observé impliquant une réduction de la surface, un stockage de CO, et une désorption de CO. Pour le catalyseur oxydé  $Pt/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$  de grande surface, le phénomène de CO-OSC est détecté qu'au-dessus de 200°C. Lorsque le catalyseur est pré-réduit (230°C), CO-OSC est détecté à 100°C. Par contre aucun phénomène CO-OSC n'est détecté avant 400°C pour les catalyseurs de faible surface.

La réduction des  $NO_x$  par les hydrocarbures sur les métaux du groupe du platine est très dépendante de la nature du métal et de la nature chimique du réducteur. Il a été indiqué que la vitesse de réduction de NO par le méthane suit la séquence Pt > Pd > Rh (Demicheli, 1993). Cependant, l'effet de la nature du support est important. Sur  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ , en présence de Pt et de Pd, il y a formation de  $N_2O$  et  $NH_3$ . De ce fait, le compromis est délicat entre la nécessité d'avoir une surface réduite pour la décomposition de NO et celle d'avoir une surface oxydée pour éviter la formation de  $NH_3$ . Puisque  $CH_4$  n'est pas un réducteur très efficace pour les oxygènes chimisorbés sur Pt, Pd ou Rh, il devient évident que la composition exacte des gaz de sortie affectera fortement l'efficacité de la réduction de NO. Le palladium est le catalyseur le plus efficace pour l'oxydation de  $CH_4$  en présence d'un large excès d'oxygène. Dans des conditions riches, Pt est le plus actif pour la réaction entre NO et  $CH_4$  : respectivement 10 et 50 fois plus actif que Pd et Rh (Burch et Ramli, 1998 ; Burch et al., 2002).

Enfin, comme les émissions de  $NO_x$  sont souvent faites en présence de mélanges gazeux complexes, la désactivation des particules métalliques doit être considérée tout spécialement. En effet, la désactivation peut se produire pour de nombreuses raisons (Neyestanaki et al., 2004) :

- ✓ Croissance des particules métalliques plus importante en milieu oxydant.
- ✓ Présence d'eau en quantités importantes.
- ✓ Empoisonnement par le soufre se fixant fortement sur les atomes métalliques ( $H_2S > SO_2 > SO_4^{-2-}$ ).

A partir de ces informations, nous avons sélectionné Pt, Rh et Pd pour être ajoutés à HPW. L'effet de l'addition de ces métaux devrait conduire à une activation des agents réducteurs tout en préservant ou même en améliorant les propriétés d'absorption de HPW.

### 5.1.3. Réduction des NO<sub>x</sub> stockés avec HPW-métal

#### 5.1.3.1. HPW-Pt

La présence du métal modifie fortement l'évolution des  $NO_x$  stockés pendant les opérations en milieu riche. Les performances du catalyseur HPW-*Pt* sont montrées Figure 5.5 pour trois cycles d'opérations pauvre/riche à 250°C.



Figure 5.5: Evolution des  $NO_x$  stockés à 250°C avec un catalyseur HPW-Pt (1 % pds) après trois cycles pauvre/riche (1%  $H_2$ ) suivis d'une phase de refroidissement sous air humide

A la fin des cycles isothermes, une étape supplémentaire de refroidissement sous air humide permet de vérifier l'absence de  $NO_x$  absorbés sur le catalyseur. La désorption de  $NO_x$ , observée au début de la phase riche, est fortement accélérée par rapport à HPW seul. *NO* représente l'essentiel de la désorption. Dans les conditions du test la concentration en *NO* n'est plus détectée après environ 30 min avec un pic initial de désorption supérieur à 5000 ppm. Les quantités stockées, désorbées et l'ensemble des bilans sont présentés Tableau 5.2.

au cours de trois cycles pauvie/fiche avec $H_2$ (1.76) comme agent reducteur.			
	1 <sup>er</sup> cycle	2 <sup>ème</sup> cycle	3 <sup>ème</sup> cycle
Stockage de $NO_x$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,62	0,48	0,41
Désorption de $NO$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,54	0,42	0,35
Désorption de $NO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,06	0,04	0,04
Reduction de $NO_2$ en $NO$ , %	80	83	81
Différence, (%)	3	4	5
Efficacité de stockage, (%)	53	57	55

Tableau 5.2: Bilan des  $NO_x$  stockés et désorbés avec HPW-*Pt* (1 % pds) au cours de trois cycles pauvre/riche avec  $H_2$  (1 %) comme agent réducteur.

Ce tableau permet de vérifier plusieurs points:

- ✓ La quantité de  $NO_x$  désorbés correspond aux  $NO_x$  stockés.
- ✓ Il est important de remarquer que la capacité de stockage diminue après plusieurs cycles alors que l'efficacité est légèrement augmentée (les pics deviennent plus étroits).
- ✓ Un traitement sous air humide avec diminution de température entre 250 et 80°C permet de récupérer la capacité et l'efficacité de stockage initiale.
- ✓ La réduction de  $NO_2$  en NO atteint 80% contre 39% sans métal.

Des résultats plus intéressants sont obtenus par l'utilisation de *CO* comme gaz réducteur. En plus d'une désorption rapide des  $NO_x$  (principalement sous la forme de *NO*), nous avons détecté la formation de  $CO_2$  (Figure 5.6).



Figure 5.6: Evolution des  $NO_x$  stockés à 250°C avec le catalyseur HPW-*Pt* au cours d'un cycle pauvre/riche riche (3% *CO*)

La désorption globale de *NO* reste rapide mais légèrement plus étalée qu'avec l'hydrogène. La coïncidence entre le maximum de désorption de *NO* et de formation de  $CO_2$ , et la faible quantité de  $NO_2$  désorbée peuvent être répresentées à partir de l'équation (5.1) :

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$$
 (5.1)

Cependant, CO et  $NO_2$ , comme montré dans l'équation (5.1), ne sont pas cinétiquement couplés, car ils n'ont aucune espèce en commun, mais ils doivent fonctionner d'une manière concertée. En réalité, le NO formé provient à la fois de la réduction de  $NO_2$  et de la décomposition du complexe  $H^+[NO^+, NO_2^-]$  puisque dans le complexe, la réduction d'une mole de  $NO_2$  en NO implique obligatoirement la désorption d'une mole de NO supplémentaire (voir mécanisme d'absorption avec HPW, section 1.7.8). La coïncidence des maximums de  $CO_2$  et NO suggère la simultanéité de trois phénomènes :

- ✓ La désorption de *NO* et de *NO*<sub>2</sub> de la structure de HPW
- ✓ La dissociation catalytique de  $NO_2$ , générant par exemple NO ou  $N_2$  et de l'oxygène adsorbé sur le site métallique
- ✓ L'oxydation de *CO* par les oxygènes adsorbés.

Une analyse du bilan des quantités stockées et désorbées (Tableau 5.3) montre une différence de 10%.

Tableau 5.3: Bilan des  $NO_x$  stockés et désorbés avec HPW-*Pt* (1 % pds) au cours d'un cycle pauvre/riche avec *CO* (3 %) comme agent réducteur.

Stockage de $NO_x$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,51
Désorption de $NO$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,43
Désorption de $NO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,03
Reduction de $NO_2$ en $NO$ , %	88
Formation de $CO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> ) *	0,21
Difference, (%)	10
Efficacité de stockage, (%)	56

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

Des réactions supplémentaires doivent être impliquées pour expliquer cette différence (elle ne provient pas d'une difficulté à boucler le bilan avec notre installation, voir Tableau 5.1). Nous n'avons détecté aucune formation de  $N_2O$  ou de  $NH_3$ , aucune modification de la structure du catalyseur par DRX. Nous suggérons alors une formation d'azote. Malheureusement, la formation d'azote n'est pas facilement détectable par chromatographie car le pic de désorption est trop rapide et trop limité dans le temps. De plus, l'utilisation de spectroscopie de masse ne permet pas une mesure fiable du  $N_2$  du fait de la présence de CO et de  $CO_2$ .

Des résultats voisins de ceux obtenus avec CO comme réducteur ont été obtenus avec un mélange  $H_2$  et CO. Ils sont résumés Tableau 5.4.

Tableau 5.4:	Bilan des $NO_x$ stocke	és et désorbés	s avec HPW-Pt (	1 % pds) au cours de
deux cycles	pauvre/riche avec $H_2$	(1%) et <i>CO</i>	(2%) comme age	ents réducteurs.

	0	
	1 <sup>er</sup> cycle	2 <sup>ème</sup> cycle
Stockage de $NO_x$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,68	0,60
Désorption de $NO$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,53	0,48
Désorption de $NO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,06	0,05
Reduction de $NO_2$ en $NO$ , %	82	83
Formation de $CO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> ) *	0,28	0,24
Différence, (%)	13	12
Efficacité de stockage, (%)	56	54

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

En remplaçant partiellement *CO* par  $H_2$ , tout en préservant la concentration globale de réducteur (3%), nous observons que la différence entre stockage et désorption de  $NO_x$  est plus importante que si on utilise séparément *CO* ou  $H_2$ . L'assistance par l'hydrogène est attribuée à sa capacité de réduction des métaux et au rôle joué par le métal réduit ( $M^{\theta}$ ) dans le processus de réduction des  $NO_x$ . Cependant, l'existence de plusieurs sites actifs : (*métal-H*)<sup> $\delta^+$ </sup> et  $M^{\theta}$  est envisagée à partir des résultats TPR (voir Figure 3.9). Un tel effet d'assistance de l'hydrogène pour la dissociation de *NO* sur platine a été mis en évidence par Burch et Watling (1996).

Cette dissociation de *NO* pourrait faciliter la formation de  $N_2O$  ou de  $N_2$ . Dans nos expériences, aucune trace de formation de  $N_2O$  n'a été détectée et l'hypothèse de la formation de  $N_2$  est retenue. Il est de noter que le pourcentage de réduction de  $NO_2$  en NO est bien plus élevé en présence de *Pt* qu'avec HPW seul.

## 5.1.3.2. HPW-Rh

Deux cycles stockage – réduction - désorption sous air humide sont présentés Figure 5.7 pour le catalyseur HPW-*Rh*, avec l'hydrogène comme gaz réducteur.



Figure 5.7: Evolution des  $NO_x$  stockés à 250°C avec le catalyseur HPW-*Rh* (1 % pds) au cours d'un cycle pauvre/riche (1%  $H_2$ )

Les résultats sont similaires à ceux présentés pour le platine. Cependant, l'efficacité de stockage avec  $CO-H_2$  semble être supérieure avec le rhodium (Tableau 5.5).

Tableau 5.5: Bilan des  $NO_x$  stockés et désorbés avec HPW-*Rh* (1 % pds) au cours de deux cycles pauvre/riche avec  $H_2$  (1%) et *CO* (2%) comme agents réducteurs.

	1 <sup>er</sup> cycle	2 <sup>ème</sup> cycle
Stockage de $NO_x$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,53	0,54
Désorption de <i>NO</i> , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,41	0,42
Désorption de $NO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,04	0,05
Reduction de $NO_2$ en $NO$ , %	84	81
Formation de $CO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> ) *	0,19	0,20
Différence, (%)	11	13
Efficacité de stockage, (%)	68	65

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

#### 5.1.3.3. HPW-Pd

Les catalyseurs HPW-*Pd* présentent des caractéristiques particulières. Si la désorption des  $NO_x$  et l'évolution de NO et  $NO_2$  sont similaires à celles observées pour les catalyseurs au *Pt* ou *Rh*, il apparaît une désactivation importante après plusieurs cycles pauvre/riche comme indiqué Figure 5.8.



Figure 5.8: Evolution des  $NO_x$  stockés à 250°C avec le catalyseur HPW-*Pd* (1 % pds) au cours de trois cycles pauvre/riche (2% *CO* + 1% *H*<sub>2</sub>)

La diminution progressive de l'activité se manifeste par une baisse de la capacité de piégeage des  $NO_x$  au cours des cycles successifs comme présenté Tableau 5.6. La capacité de stockage initiale du système HPW-*Pd* n'est pas retrouvée même après un traitement à l'air humide à 80°C ce qui implique une désactivation permanente du catalyseur.

de trois égères pauvie/fiene avec $H_2$ (170) et els (270) comme agents reducteurs:			
	1 <sup>er</sup> cycle	2 <sup>ème</sup> cycle	3 <sup>ème</sup> cycle
Stockage de $NO_x$ , (mmol,g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,55	0,40	0,36
Désorption de <i>NO</i> , (mmol,g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,41	0,29	0,25
Désorption de $NO_2$ , (mmol,g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,05	0,04	0,04
Reduction de $NO_2$ en $NO$ , %	81	80	78
Différence, (%)	16	17	20
Efficacité de stockage, (%)	60	57	58

Tableau 5.6: Bilan des  $NO_x$  stockés et désorbés avec HPW-*Pd* (1 % pds) au cours de trois cycles pauvre/riche avec  $H_2$  (1%) et *CO* (2%) comme agents réducteurs.

Cette différence importante dans le bilan ainsi que la désactivation suggère la formation d'autres composés azotés au cours de la phase de désorption sous gaz réducteur. Nous n'avons pas identifié la formation de  $N_2O$ . Par contre, nous avons identifié la formation de  $NH_3$  en examinant les spectres de DRX du catalyseur après utilisation. La formation de  $NH_3$  doit être liée à la présence de métal sous la forme réduite (site actif du type  $M^{\theta}$ ). Par TPR nous avons montré que HPW-Pd se réduit plus facilement que HPW-Pt ou HPW-Rh (chapitre 3).  $NH_3$  peut réagir avec des protons de la structure de HPW selon l'équation (5.2):

$$H_{3}PW_{12}O_{40} + yNH_{3} \to (NH_{4})_{\nu}H_{3-\nu}PW_{12}O_{40}$$
(5.2)

La Figure 5.9 compare les diffractogrammes de HPW-*Pd*, HPW-*Rh* et HPW-*Pt* après test avec celui de HPW et celui de  $NH_4PW^{\dagger}$  avant réaction.



Figure 5.9: Diffractogrammes des rayons X après test à 250°C de HPW-Pd, HPW-Rh et HPW-Pt comparés à ceux de  $NH_4PW$  et de HPW avant réaction

Avant test, les diffractogrammes de HPW et HPW-metal sont très semblables. Après test, le spectre de diffraction de rayons-X de HPW-*Pd* montre la formation de nouveaux pics qui correspondent exactement aux pics principaux de diffraction de  $NH_4PW$ . Ces pics sont déplacés vers les valeurs de 20 plus grandes comparées à celles de HPW (voir par exemple les pics à 10°, 26° et 30° (20)). Pour HPW-*Pd*, la présence des pics caractéristiques de HPW et de  $NH_4PW$  signifie que les protons  $H^+$  réagissent seulement partiellement avec  $NH_3$ . Ce résultat pouvait être prévu en tenant compte de la différence entre  $NO_x$  absorbés et désorbés. En effet, celle ci est inférieure à la quantité de l'ammoniac nécessaire pour la réaction totale avec les  $H^+$  de la structure de HPW. Ce processus de réaction est progressif et la capacité de stockage diminue au fur et à mesure que les groupes  $NH_4^+$  se forment. Des résultats antérieurs avaient montré que la capacité d'absorption des  $NO_x$  par  $NH_4PW$  était quasiment nulle (Hodjati, 1998).

Les résultats infra-rouge confirment également la présence de  $NH_4^+$  dans la structure de HPW-*Pd* après test (Figure 5.10). L'ensemble des bandes caractéristiques de l'anion de Keggin est détecté entre 1250 et 500 cm<sup>-1</sup>. Des bandes supplémentaires à 3200 et 1413 cm<sup>-1</sup> sont présentes pour *NH*<sub>4</sub>*PW* avant réaction et HPW-*Pd* après test, ce qui correspond à la vibration d'allongement ( $v_3$ ) et à la bande de déformation ( $v_4$ ) de *NH*<sub>4</sub><sup>+</sup> (Highfield et Moffat, 1984). Simultanément, les bandes à 1630 et 1710 cm<sup>-1</sup> attribuées à  $H_2O$  et  $H_3O^+$  sont moins intenses à cause de l'addition de *NH*<sub>3</sub> sur  $H^+$ . L'ensemble confirme la formation de (*NH*<sub>4</sub>)<sub>v</sub> $H_{3-v}PW$ .

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>  $NH_4PW$  a été préparé en soumettant HPW à un flux de 2,5%  $NH_3$  dans  $N_2$  (100 cc.min<sup>-1</sup>) à 250°C pendant 2 h.


Figure 5.10: Spectres IR de HPW-*Pd*, HPW-*Rh* et HPW-*Pt* après stockage et réduction de  $NO_x$  à 250°C. Comparaison avec  $NH_4PW$  et HPW avant test

Pour évaluer la possibilité de régénération de la structure de  $(NH_4)_{\nu}H_{3-\nu}PW_{12}O_{40}-Pd$  nous avons programmé deux séries d'expériences :

✓ Dans la première nous avons effectué avec HPW-Pd une séquence complète pauvre/riche puis nous nous sommes arrêtés à la fin d'une séquence pauvre. L'hypothèse est que pendant la séquence riche,  $NH_4^+$  est formé et stocké dans la structure HPW et qu'au cours de la seconde séquence pauvre,  $NH_4^+$ pourrait être consommé par réaction avec NO et NO<sub>2</sub>, conduisant à la régénération de la structure de HPW et à la formation d'azote. Cette séquence est résumée par les équations (5.3) et (5.4):

$$NO + NH_4^+ \to N_2 + \frac{5}{2}H^+ + \frac{3}{4}H_2O + \frac{1}{8}O_2$$
(5.3)

$$NO_{2} + NH_{4}^{+} \to N_{2} + H^{+} + \frac{3}{2}H_{2}O + \frac{1}{4}O_{2}$$
(5.4)

Malheureusement, il n'a pas été possible de détecter la formation d'azote, ni la régénération de la capacité de stockage : les réactions (5.3) et (5.4) sont trop lentes ou inexistantes.

✓ Nous avons alors effectué une seconde série d'expériences en partant de *NH₄PW-Pd*. Il est traité avec un mélange pauvre au cours de cycles consécutifs (mélange pauvre à 250°C pendant 120 min) suivis chaque fois d'un refroidissement sous air humide jusqu'à 80°C. Ces résultats sont montrés Figure 5.11.



Figure 5.11: Evolution de l'activité du catalyseur  $NH_4PW$ - Pd (1 % pds) sous un mélange pauvre à 250°C suivi d'un refroidissement sous air humide

Des différences très marquées entre les cycles apparaissent pour les phases de stockage et de désorption. Par exemple, pour le premier cycle la chute de la concentration des  $NO_x$  est équivalent à une consommation de 0,72 mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  tandis que la désorption est de 0,12 mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  (équimolaire et simultanée pour NO et  $NO_2$ ). Plusieurs phénomènes simultanés contribuent à une telle différence :

- ✓ Le premier est lié à la consommation de  $NH_4^+$  par réaction avec les  $NO_x$  ce qui conduit à la régénération de la structure HPW (équations (5.3) et (5.4)). La formation de  $N_2$  a été clairement détectée par chromatographie plus particulièrement au cours du premier cycle.
- ✓ Le deuxième correspond au stockage de  $NO_x$  dans la structure régénérée de HPW. La régénération de HPW est montrée par l'augmentation de la désorption équimolaire de NO et  $NO_2$  observée au cours du refroidissement sous air humide.

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 5.7.

(1 /0 pus).				
	1 <sup>er</sup>	2 <sup>ème</sup>	3 <sup>ème</sup>	4 <sup>ème</sup>
	cycle	cycle	cycle	cycle
Stockage de $NO_x$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,72	0,59	0,49	0,53
Désorption de <i>NO</i> , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,06	0,12	0,17	0,22
Désorption de $NO_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,06	0,12	0,16	0,22
Formation de $N_2$ , (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> )	0,14	0,03		

Tableau 5.7: Bilan molaire pour le stockage – réduction des  $NO_x$  au cours de plusieurs passages sous mélange pauvre à 250°C avec catalyseur  $NH_4PW$ - Pd (1 % pds).

Ce tableau montre que la réaction de  $NH_4^+$  avec les  $NO_x$  est possible. Nous avons aussi montré que la régénération de HPW par la réaction de  $NO_x$  avec  $NH_4^+$  est lente (le pic de désorption augmente avec le temps (Figure 5.11)). Ce résultat est confirmé par DRX (Figure 5.12).



Figure 5.12: Evolution de la structure du catalyseur *NH*<sub>4</sub>*PW*-*Pd* après des tests en milieu pauvre à 250°C par rapport au catalyseur HPW-*Pd* avant réaction

Le bilan molaire entre les  $NO_x$  consommés, les  $NO_x$  désorbés et la formation d'azote, (1<sup>er</sup> cycle), n'est pas équilibré. Cependant un retour à l'équilibre s'annonce avec la régénération progressive de la structure HPW. Les résultats présentés Tableau 5.7 nous permettent d'estimer le temps nécessaire à une régénération complète de la structure HPW, si on considère la capacité de stockage à 250°C (0,66 mmol de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>) et l'évolution de la désorption de  $NO_x$ . Les résultats sont présentés Figure 5.13.



Figure 5.13: Résultats expérimentaux de la désorption de  $NO_2$  (carrés vides et étoiles) et de  $NO_x$ , ainsi que de la consommation de  $NO_x$  (carrés pleins). Les résultats calculés (lignes) sont donnés en fonction du temps sous mélange pauvre

Ces résultats montrent que s'il est possible de régénérer la structure HPW à partir de  $NH_4PW-Pd$  en milieu pauvre, ce processus est malheureusement très lent. Il faut environ 700 minutes (environ 6 cycles) pour que les quantités de  $NO_x$  absorbés et consommés deviennent équivalentes.

# 5.1.3.4. Conclusions sur la réduction des NO<sub>x</sub> stockés avec des systèmes HPW-métal

Les expériences menées ont permis d'établir l'importance des métaux nobles pour le processus de réduction des  $NO_x$  et pour l'application du système HPW-métal au concept NSR. Il a été montré que :

- ✓ L'efficacité de stockage de HPW pour les  $NO_x$  est augmentée par la présence de métaux alors que la capacité de stockage est préservée.
- La désorption des espèces stockées est modifiée profondément par la présence d'un métal. L'existence des sites cationiques du type :

# $(m \acute{e} tal-H)^{\delta^+}$

est tout à fait appropriée pour la réduction catalytique des  $NO_x$ . Cependant, il est aussi possible que des sites  $M^0$  participent au processus de réduction des  $NO_x$ .

- ✓ L'hydrogène ne réduit pas les  $NO_x$  en azote.
- ✓ Pendant le procédé de réduction des  $NO_x$  avec CO,  $NO_2$  et CO doivent fonctionner d'une manière concertée. Ce fonctionnement peut expliquer la présence du maximum concomitant de désorption de NO et de  $CO_2$ . La réduction des  $NO_x$  en azote atteint 10% pour HPW-*Pt* et HPW-*Rh*.
- ✓ L'hydrogène assiste la réduction de  $NO_2$  en azote par le *CO*. En effet, en remplaçant partiellement le *CO* par l'hydrogène, la formation d'azote est améliorée jusqu'à 13%.
- ✓ Les catalyseurs au Rh et au Pt montrent des évolutions comparables de stockage mais l'efficacité est plus grande pour le premier (environ 15%). Avec ces métaux, la formation de  $NH_3$  et  $N_2O$  n'est jamais détectée.
- ✓ Les catalyseurs au palladium sont désactivés par la formation d'ammoniac. L'ammoniac réagit avec le proton de la structure de HPW en formant  $(NH_4)_yH_{3-y}PW_{12}O_{40}$ -Pd. Pour ce complexe, plus la valeur de y est grande, plus la capacité de stockage est faible. Un processus de régénération a été mis en évidence si on utilise la même composition que le mélange pauvre. La formation d'azote au cours du processus de régénération a été détectée par chromatographie.
- ✓ Les différences d'activité et sélectivité catalytique entre *Pd*, *Pt* et *Rh* peuvent être liées aux différences de réductibilité détectées par TPR (chapitre 3). Le *Pd* est le plus facilement réductible et génère des sites  $M^{\theta}$  adéquats pour la formation de *NH*<sub>3</sub>.

En conclusion, les catalyseurs contenant du rhodium et du platine sont les plus appropriés pour assister HPW au cours du processus de réduction.

### 5.1.4. Réduction des NO<sub>x</sub> stockés avec un catalyseur (HPW- métal)/support

### 5.1.4.1. Catalyseurs supportés sur (Zr/Ce = 0,5)

Ce système conserve les caractéristiques générales observées sur HPW-métal. La quantité de  $NO_x$  stockés est égale à 0,50 mmol.g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>. A nouveau, la nature de l'agent réducteur ioue le rôle principal cours phase réduction. au de la de Lorsqu'on utilise 1%  $H_2$ , les  $NO_x$  sont désorbés principalement sous forme de NO avec des traces de NO<sub>2</sub> (Figure 5.14). N<sub>2</sub>O n'est jamais détecté.



Figure 5.14: Réduction par 1%  $H_2$  des  $NO_x$  stockés avec (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0.5)

Lorsqu'on utilise *CO* (3 %), on peut relier directement la formation de *CO*<sub>2</sub> avec la réduction de *NO*<sub>2</sub> (Figure 5.15). Dans ce cas, le bilan indique une différence très notable entre  $NO_x$  stockés et désorbés (17 %).



Figure 5.15 : Réduction par 3% CO des NOx stockés avec (HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0.5)

Des résultats voisins sont obtenus lorsque *CO* est remplacé partiellement par  $H_2$ : 2 % *CO*; 1%  $H_2$ . Dans ce cas, la différence entre  $NO_x$  stockés et  $NO_x$  désorbés est d'environ 30%. L'ensemble des résultats est résumé Tableau 5.8.

<i></i>			NO	NO	<i>C</i> O
		NO	$NO_2$	$NO_x$	$CO_2$
Réduction par	Stockage	0,26	0,27	0,53	
$H_2(1\%)$	Désorption	0,51	0,01	0,51	
	Différence, %			4	
	Efficacité de stockage, %			50	
Réduction par	Stockage	0,26	0,26	0,52	
<i>CO</i> (3%)	Désorption	0,37	0,06	0,43	0,20 *
	Différence, %			17	
	Efficacité de stockage, %			51	
Réduction par	Stockage	0,26	0,26	0,52	
<i>CO</i> (2%) et	Désorption	0,32	0,04	0,36	0,22 *
$H_2(1\%)$	Différence, %			31	
	Efficacité de stockage, %			50	

Tableau 5.8:  $NO_x$  stockés (mode pauvre) et désorbés (mode riche isotherme) avec le système (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0.5). (mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ).

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

Les résultats pour le catalyseur au rhodium sont résumés dans le Tableau 5.9.

Tableau 5.9: <i>NO<sub>x</sub></i> stockés (mode pauvre) et désorbés (mode riche isotherme) avec	le
système (HPW- <i>Rh</i> )/( $Zr/Ce = 0.5$ ). (mmol de $NO_x$ .g <sup>-1</sup> <sub>HPW</sub> ).	

		NO	$NO_2$	$NO_x$	$CO_2$
Réduction par	Stockage	0,27	0,28	0,55	
$H_2(1\%)$	Désorption	0,43	0,11	0,54	
	Différence, %			2	
	Efficacité de stockage, %			52	
Réduction par	Stockage	0,27	0,27	0,54	
<i>CO</i> (3%)	Désorption	0,44	0,05	0,47	0,22 *
	Différence, %			13	
	Efficacité de stockage, %			49	
Réduction par	Stockage	0,26	0,26	0,52	
<i>CO</i> (2%) et	Désorption	0,36	0,06	0,42	0,20 *
$H_2(1\%)$	Différence, %			19	
	Efficacité de stockage, %			48	

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

Il est intéressant de noter que la différence entre  $NO_x$  stockés et désorbés existe toujours mais elle n'est pas aussi importante que celle observée pour le catalyseur au Pt.

Ces résultats confirment la possibilité d'une réduction des  $NO_x$  assistée par l'hydrogène comme déjà montré pour HPW-*Pt*. Comme précédemment, en absence de  $NH_3$  et de  $N_2O$ , et compte tenu du déficit très grand de notre bilan, l'hypothèse de la formation de  $N_2$  est avancée. Il est possible de proposer un rôle actif du support pour la réduction des  $NO_x$  en  $N_2$ en particulier via la mobilité de l'oxygène et les propriétés de stockage des  $NO_x$ .

## 5.1.4.2. Catalyseurs supportés sur (Zr/Ti = 0,5)

Des résultats voisins de ceux sur Zr/Ce = 0,5 sont obtenus avec Zr/Ti = 0,5 comme support. Les évolutions de *NO* et *CO*<sub>2</sub> (dans le cas d'utilisation de *CO* comme réducteur) sont tout à fait similaires. La Figure 5.16 présente les résultats avec 3 % *CO* comme agent réducteur.



Figure 5.16: Réduction par 3% *CO* des  $NO_x$  stockés avec (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ti* = 0,5)

Il faut noter que les pics de désorption ne sont pas aussi étroits qu'avec Zr/Ce = 0,5, ce qui signifie que la vitesse de désorption (réduction) est plus faible. Ceci devient très visible en comparant les Figures 5.15 et 5.16. Le bilan entre  $NO_x$  stockés et désorbés présente à nouveau une différence importante montrant la formation d'azote : 26% dans le meilleur cas (Tableau 5.10).

$\frac{3}{2} \frac{1}{1} \frac{1}$	$(-11)/(27/11-0.5)$ (minor de $100_x$ .g HPW).						
		NO	$NO_2$	$NO_x$	$CO_2$		
Réduction par	Stockage	0,23	0,24	0,47			
$H_2(1\%)$	Désorption	0,46	0,00	0,46			
	Différence, %			2			
	Efficacité de stockage, %			51			
Réduction par	Stockage	0,24	0,25	0,49			
<i>CO</i> (3%)	Désorption	0,36	0,05	0,41	0,17 *		
	Différence, %			16			
	Efficacité de stockage, %			52			
Réduction par	Stockage	0,23	0,23	0,46			
<i>CO</i> (2%) et	Désorption	0,30	0,04	0,34	0,14 *		
$H_2(1\%)$	Différence, %			26			
	Efficacité de stockage, %			53			

Tableau 5.10:  $NO_x$  stockés (mode pauvre) et désorbés (mode riche isotherme) avec le système (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ti*= 0,5) (mmol de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>).

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

Les résultats pour le catalyseur au rhodium sont résumés dans le Tableau 5.11. Il est intéressant de noter que la différence entre les  $NO_x$  stockés et désorbés est plus importante pour les catalyseurs au *Pt* que pour ceux au *Rh* (14% maximum).

<b>10</b> SJS <b>CO</b> (111 († 1117)		·8 III w/·			
		NO	$NO_2$	$NO_x$	$CO_2$
Réduction par	Stockage	0,23	0,23	0,46	
$H_2(1\%)$	Désorption	0,44	0,00	0,44	
	Différence, %			4	
	Efficacité de stockage, %			54	
Réduction par	Stockage	0,22	0,23	0,45	
<i>CO</i> (3%)	Désorption	0,34	0,07	0,41	0,17 *
	Différence, %			9	
	Efficacité de stockage, %			50	
Réduction par	Stockage	0,22	0,22	0,44	
<i>CO</i> (2%) et	Désorption	0,33	0,05	0,38	0,16 *
$H_{2}(1\%)$	Différence, %			14	
	Efficacité de stockage, %			55	

Tableau 5.11:  $NO_x$  stockés (mode pauvre) et désorbés (mode riche isotherme) avec le système (HPW-*Rh*)/(*Zr*/*Ti* = 0,5) (mmol de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>).

\* La quantité de  $CO_2$  formé est théoriquement égale à la moitié des  $NO_x$  désorbés moins le  $NO_2$  desorbé.

## 5.1.4.3. Conclusions sur la réduction des NO<sub>x</sub> stockés avec des systèmes HPW-métal/support

Les conclusions données dans la partie HPW-métal restent valables en ce qui concerne le rôle des agents réducteurs:  $H_2$ , CO et le mélange  $H_2$  et CO et pour l'effet du métal (*Pt*, *Rh* et *Pd*).

Le support présente cependant un intérêt certain. En effet, en réduisant les  $NO_x$  avec le mélange  $CO + H_2$ , la différence dans le bilan azote atteint 31% pour le platine et 19% pour le rhodium (support *Ce-Zr*) comparé à 10-12% pour les deux métaux imprégnés sur HPW seul. Nous montrons ici que, avec Zr/Ce = 0,5 comme support, HPW-*Pt* devient plus performant que HPW-*Rh*. Cette tendance est confirmée sur Zr/Ti = 0,5 (26% sur HPW-*Pt* comparé à 14% sur HPW-*Rh*). *Zr/Ce* apparaît comme beaucoup plus intéressant que Zr/Ti et le platine plus intéressant que le rhodium. L'efficacité de stockage reste supérieure à 50% et varie peu avec la nature du métal et la présence ou non d'un support.

Il est possible de proposer un rôle actif du support via les propriétés de stockage des  $NO_x$  de Zr/Ce = 0,5 ou de Zr/Ti = 0,5. Pour ce premier support, la réducibilité et la mobilité de l'oxygène doivent être aussi impliquées pendant le processus de réduction. La génération de sites cationiques actifs ( $M^{x+}$ ) sur le support comme sites actifs pour la réduction des  $NO_x$  est envisageable.

#### 5.1.5. Cycles courts

Si on analyse en détail les concepts SNR et NSR (voir Chapitre 1 : section 1.6), l'ensemble des propriétés de stockage-désorption des pièges conditionne l'efficacité totale du système: il s'avère que les matériaux sorbants doivent posséder une grande capacité de stockage (Kiennemann et al., 1998). En effet, quel que soit le taux de conversion des  $NO_x$ , l'efficacité globale du système peut atteindre son maximum à condition que le processus de piégeage soit optimisé. D'un point de vue pratique, le stockage doit fonctionner dans une zone où l'efficacité de piégeage est maximale. C'est pourquoi, pour évaluer la capacité de stockage-réduction de nos catalyseurs d'une manière plus réaliste, la longueur des périodes pauvres et riches a été raccourcie: 120 secondes en milieu pauvre, 60 secondes en milieu riche.

#### 5.1.5.1. Cycles courts avec HPW-métal

Les expériences sont réalisées en isotherme  $(250^{\circ}C)$  et consistent en un changement périodique et rapide entre mode de stockage (pauvre) et mode de réduction (riche). Cette succession des périodes pauvres et riches est suivie par une désorption thermique des  $NO_x$  restants. Cette désorption est obtenue par une diminution de la température (de 250 à 80°C) sous air humide (5 % d'eau) comme décrit précédemment. La procédure complète est décrite Figure 5.17.



Figure 5.17: Profils de l'évolution des  $NO_x$  au cours d'un traitement périodique de HPW-*Pt* avec un mélange pauvre (2 min) et riche (1 min, 2% *CO* et 1%  $H_2$ ) à 250°C

Les cycles de stockage - réduction (pauvre-riche) sont parfaitement reproductibles ce qui prouve la régénération en continu des sites de stockage par le mélange riche même dans un temps limité. En effet et comme espéré après les résultats décrits au début du chapitre, une désorption rapide de  $NO_x$  se produit par passage d'un mélange pauvre à un mélange riche. La désorption de NO coïncide exactement avec une formation de  $CO_2$  et avec une consommation de  $NO_2$ . Une représentation plus détaillée des cycles pauvre-riche est faite sur la Figure 5.18



Figure 5.18: Cycles de stockage (2 min) – réduction (1 min) avec HPW-*Pt* en isotherme à 250°C

Pour chacun des cycles les quantités de  $NO_x$ , NO et  $NO_2$  stockés et désorbés sur HPW-*Pt* et HPW-*Rh* sont résumées Figure 5.19 de même que les quantités de  $CO_2$  formés.



Figure 5.19: Comparaison des performances de stockage - désorption de  $NO_x$ et formation de  $CO_2$  de HPW-*Pt* (blanc) et HPW-*Rh* (noir) au cours de 12 cycles à 250°C pauvre-riche avec un mélange 2% CO + 1%  $H_2$ 

Cette figure permet d'observer une évolution similaire des catalyseurs contenant du rhodium et du platine. L'efficacité de stockage et le pourcentage de réduction en  $N_2$  sont présentés Figure 5.20.



Figure 5.20: Comparaison des performances de réduction et d'efficacité de stockage pour les catalyseurs HPW-*Pt* et HPW-*Rh* au cours de 12 cycles successifs pauvre – riche à 250°C avec un mélange 2%  $CO + 1\% H_2$ 

La différence dans le bilan entre  $NO_x$  stockés et désorbés sur Pt et Rh est respectivement d'environ 20 et 24% soit le double des valeurs observées pour les mêmes catalyseurs avec des tests pauvre-riche de longue durée. Cette différence peut être due au fait que le phénomène de réduction est plus prononcé au début de la phase riche avec une plus forte concentration de  $NO_x$ . De plus, la quantité de  $NO_2$  désorbés avec HPW-Rh est plus grande que celle obtenue avec HPW-Pt, ce qui peut s'expliquer par une vitesse de désorption plus importante avec le rhodium. Pour des applications pratiques, l'efficacité est un des paramètres importants. Selon ce critère, HPW-Pt semble meilleur que HPW-Rh car la valeur de son efficacité de stockage à 250°C est plus élevée (~ 10%). Avec HPW-Rh l'efficacité diminue légèrement pour se stabiliser à 63% alors qu'avec HPW-Pt elle atteint 57% après 12 cycles.

Il faut de plus préciser que dans une étude parallèle, les expériences cycliques avec HPW-*Pd* ont confirmé une désactivation comme expliquée précédemment dans ce chapitre. La Figure 5.21 montre la diminution continue du pic de désorption de *NO* avec l'augmentation du nombre de cycles.



Figure 5.21: Cycles de stockage (2 min) – réduction (1 min) avec HPW-*Pd* en isotherme à 250°C

Nous pensons que ceci limite l'utilisation du palladium pour la réduction des  $NO_x$ . Les systèmes au palladium seront donc définitivement écartés dans la suite du travail.

#### 5.1.5.2. Cycles courts avec HPW-métal supporté

Suite à ces résultats, nous avons testé en conditions cycliques les performances de HPW-*Pt* supporté sur Zr/Ce = 0,5. La Figure 5.22 présente les résultats obtenus.



Figure 5.22: Cycles de stockage-réduction (2% *CO* et 1%  $H_2$ ) avec (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) en isotherme à 250°C

La Figure 5.23 compare l'efficacité de stockage des  $NO_x$  pour les catalyseurs (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) et (HPW-*Pt*).



Figure 5.23: Comparaison des performances de réduction et d'efficacité de stockage pour les catalyseurs HPW-*Pt* et (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0,5) au cours de 12 cycles successifs pauvre – riche à 250°C avec le mélange 2%  $CO + 1\% H_2$ 

Ce graphique montre un effet important de la présence du support Zr/Ce = 0,5 sur l'efficacité de stockage. Cette augmentation du piégeage ne peut s'expliquer uniquement par un stokage sur HPW tel que décrit précédemment. Nous avons montré (chapitre 4) les propriétés d'adsorption des  $NO_x$  sur ce type de support. De plus, la réduction du support peut générer des sites cationiques du type  $M^{x+}$  ( $Ce^{x+}$ ) capables eux aussi de réduire les  $NO_x$  (Djéga-Mariadassou et al., 2000)

La formation de  $CO_2$  est multipliée par deux environ alors que la désorption de NO est légèrement plus faible. Ceci a pour conséquence que le pourcentage de réduction est beaucoup plus grand avec HPW-Pt/(Zr/Ce = 0,5) qu'avec HPW-Pt: (environ 48% comparé à 20%). De même le rapport (NO désorbés)/ $CO_2$  est très différent: environ 1 sur le catalyseur supporté au lieu de minimum 2 sur HPW-Pt. Nous confirmons que nous n'avons détecté ni  $NH_3$  ni  $N_2O$ . Par conséquent, nous suggérons que la formation de  $N_2$  est fortement favorisée par la présence de Zr/Ce = 0,5 comme support de HPW-Pt et par le fonctionnement en mode cyclique. En cycle long la différence entre  $NO_x$  absorbés et désorbés était déjà supérieure à celle obtenu avec HPW-Pt mais la valeur n'était que de 30%. Malheureusement, la quantification de  $N_2$  par microchromatographie (durée d'environ 120 sec) continue à être difficile.

Pour HPW-*Rh* et HPW-*Pt* supportés sur Zr/Ti = 0.5, le valeur du rapport (*NO* désorbés)/*CO*<sub>2</sub> est autour de 2 et la différence entre les *NO*<sub>x</sub> stockés et désorbés est presque de 35%. Ces valeurs sont inférieures à celles observées sur le catalyseur au platine supporté sur Zr/Ce = 0.5. Ceci confirme la tendance déjà observée au cours des cycles longs. La Figure 5.24 compare l'efficacité de stockage des *NO*<sub>x</sub> pour les catalyseurs (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0.5) and (HPW-*Pt*)/(Zr/Ti = 0.5) et (HPW-*Pt*).



Figure 5.24: Evolution de l'efficacité de stockage et reduction au cours de cycles successifs à 250°C avec HPW-*Pt*, (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0.5) et (HPW-*Pt*)/(Zr/Ti = 0.5)

Sur (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0.5) et (HPW-*Pt*)/(Zr/Ti = 0.5), après 12 cycles, l'efficacité se stabilise respectivement à 84% et 74%, ce qui correspond à une valeur particulièrement élevée et à des gains respectifs de 40% et 25% par rapport au système non-supporté.

#### 5.1.5.3. Résistance à l'empoisonnement par SO<sub>2</sub>

L'étude de la réduction des  $NO_x$  en présence de  $SO_2$  a été entreprise en modifiant le mélange pauvre par addition de 100 ppm de  $SO_2$  et en conservant le mélange riche. Nous avons alors testé en conditions cycliques les performances de HPW-*Pt* supporté sur Zr/Ce = 0,5 comme montré Figure 5.26.



Figure 5.25: Cycles de stockage (mélange pauvre contenant 100 ppm *SO*<sub>2</sub>) et de réduction (mélange riche contenant 2 % *CO* et 1 % *H*<sub>2</sub>) obtenus à 250°C avec (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce*=0,5)

La présence de  $SO_2$  dans le mélange pauvre ne modifie pas notablement la performance de ce catalyseur. En effet, les cycles de stockage et de réduction sont bien reproductibles et confirment la possibilité de régénération de la structure du catalyseur. Cependant, si on compare la Figure 5.22 et la Figure 5.25 on constate que, dès le passage de pauvre à riche, les pics de désorption de *NO* deviennent plus larges et qu'il y a la présence de pics de désorption de *NO*<sub>2</sub>. Cette effet d'élargissement des pics peut être relié avec des interactions entre le  $SO_2$  et le platine ou/et le support. La Figure 5.26 compare l'influence de  $SO_2$  pour l'évolution de la réduction et de l'efficacité de stockage des  $NO_x$ .



Figure 5.26: Influence de la présence de  $SO_2$  sur l'évolution de la réduction (avec un mélange riche contenant 2 % CO et 1 %  $H_2$ ) et en l'efficacité de stockage au cours de cycles successifs à 250°C avec (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5)

Cette figure montre que l'efficacité de stockage des  $NO_x$  reste comparable après 12 cycles. Cependant, le pourcentage de réduction diminue d'environ 8% en présence de  $SO_2$ , mais l'activité reste élevée et importante. Comme il a été montré précédemment (chapitre 4), HPW n'est pas sensible à l'empoisonnement par  $SO_2$ . On peut indiquer que ces 8% de diminution d'activité constituent la participation du support dans le processus de réduction.

La possible compétition pour les sites actifs entre  $NO_x$  et  $SO_2$  peut être à l'origine d'une telle désactivation. D'après la littérature, les sulfates de surface donnent des bandes d'adsorption dans la région comprise entre 1400 et 1340 cm<sup>-1</sup> (Bazin et al., 1997; Luo et Gorte, 2004). La Figure 5.27 montre les résultats obtenus après test comparés à ceux de HPW frais.



Figure 5.27 : Spectre IR de HPW frais et de (HPW-*Pt*)/(Zr/Ce = 0,5) après test en presence de  $SO_2$ 

La présence d'un doublet à 1415 et 1350 cm<sup>-1</sup> confirme l'hypothèse de désactivation par formation de sulfates sur le support. Le décalage dans les pics observé peut être attribué à la présence de Pt comme rapporté aussi par Bazin et al. (1997). Cet empoisonnement peut expliquer la différence d'activité observée dans la Figure 5.27.

La résistance à l'empoisonnement pour la réduction peut être expliquée par la présence de platine sous plusieurs états d'oxydation due à la présence d'oxygène (passage dans le milieu pauvre), comme suggéré par Burch et al. (1996). L'état d'oxydation différent du métal conduit à une adsorption différente de  $SO_2$  et de  $NO_x$  sur les sites  $M^0$  et (*métal-H*)<sup> $\delta^+$ </sup>, les seconds résistant mieux à  $SO_2$  que les premiers. Ceci signifierait que les sites  $M^0$  sont peu actifs pour le processus de réduction des  $NO_x$ .

# 5.1.5.4. Conclusions sur les résultats obtenus au cours de cycles courts

Après les essais avec des catalyseurs à base de Pt et de Rh dans des cycles courts de stockage-réduction plusieurs conclusions peuvent être tirées.

*a*. La dispersion de HPW sur un support améliore fortement son comportement catalytique : l'efficacité de stockage et l'activité vers la réduction (exprimée comme la différence entre les  $NO_x$  stockés et désorbés) sont améliorées par le support comme présenté Tableau 5.12.

	Réd. <sup>a</sup>	Eff. <sup>b</sup>		Réd. <sup><i>a</i></sup>	Eff. <sup>b</sup>
	%	%		%	%
HPW-Pt	20	57	HPW- <i>Rh</i>	24	63
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	48	84	HPW- <i>Rh</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	42	69
HPW- $Pt/(Zr/Ti = 0,5)$	34	74	HPW- <i>Rh</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )	36	64

Tableau 5.12: Récapitulatif de la performance des catalyseurs sous cycles courts.

<sup>*a*</sup> Réd: Pourcentage de réduction.

<sup>*b*</sup> Eff.: Efficacité de stockage.

Le comportement exceptionnel du catalyseur HPW-*Pt/(Zr/Ce* = 0,5) peut être lié aux caractéristiques intrinsèques de HPW-*Pt* plus à ceux du support (la mobilité de l'oxygène, sous atmosphère réductrice, et la capacité de stockage de l'oxygène). De cette façon, le support *Zr-Ce* a également un rôle actif pour la réduction de  $NO_x$  (formation des sites  $M^{x+}$ ).

- b. Le meilleur métal est le platine comparé au rhodium et au palladium.
- c. Une diminution d'environ 15% du pourcentage de réduction a été détectée après l'utilisation de 100 ppm de  $SO_2$ . Cette désactivation est liée à la formation de sulfate de surface sur le support et à l'empoisonnement éventuel des sites  $Pt^0$ . L'empoisonnement se stabilise et n'évolue plus au cours du temps.

# **5.2. REDUCTION DES NO**<sub>X</sub> PAR LE METHANE

## Introduction

Après l'utilisation de CO et de  $H_2$  comme agents réducteurs, nous avons poursuivi nos études avec d'autres réducteurs en ayant à l'esprit leur efficacité potentielle mais aussi leur facilité d'utilisation et d'approvisionnement sur un site industriel. Le gaz naturel (méthane) nous a semblé le choix idéel.

# 5.2. Réduction par le méthane des NO<sub>x</sub> stockés

# 5.2.1. Cycles longs

HPW a été testé dans les conditions décrites au début du chapitre en utilisant 0,4 % (volume) de  $CH_4$  dans la phase riche. Aucune réduction de  $NO_x$  n'a été détectée dans ces conditions et l'évolution des  $NO_x$  avec l'agent réducteur est similaire à celle observée en utilisant l'eau pour la désorption (Figure 5.2). Les résultats sont résumés Tableau 5.13.

Tableau 5.13: Evolution des  $NO_x$  absorbés (mmole de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ) dans des conditions pauvres puis désorbés sous conditions riches avec 0,4 % de  $CH_4$  ou avec de l'air humide, à 250°C. La dernière séquence est un refroidissement sous air humide.

		NO	$NO_2$	$NO_x$
Réduction avec	Absorption	0,30	0,31	0,61
$CH_{4}(0,4\%)$	Désorption isotherme	0,20	0,18	0,38
	Désorption par refroidissement	0,11	0,12	0,23
	Efficacité d'absorption, %			50
Désorption sous	Absorption	0,33	0,31	0,64
air humide	Désorption isotherme	0,20	0,19	0,39
(5% d'eau)	Désorption par refroidissement	0,13	0,12	0,25
	Efficacité d'absorption, %			49

Avec les systèmes HPW-*Pt* ou HPW-*Rh*, le processus de réduction se produit mais il est très lent et il est non reproductible. Après plusieurs tests une diminution de la capacité de stockage se produit ainsi qu'un changement du jaune au gris foncé de la couleur du catalyseur. Ce vieillissement du système catalytique a été attribué à un changement dans l'état de réduction du catalyseur car par TPO-MS nous n'avons pas détecté de formation de  $CO_2$ caractéristique de la présence d'un dépôt de carbone sur la surface catalytique. Nous avons alors essayé, comme pour *CO*, l'effet d'un mélange contenant de l'hydrogène en plus du méthane. L'effet de la présence d'un mélange  $(0,4 \% CH_4 \text{ et } 1 \% H_2)$  dans les conditions riches modifie considérablement les résultats obtenus avec  $CH_4$  seul (Figure 5.28).



Figure 5.28 : Evolution des  $NO_x$  sur un catalyseur HPW-*Pt* à 250°C sous un mélange pauvre puis sous un mélange riche contenant 0,4 %  $CH_4$  + 1 %  $H_2$ .

L'hydrogène ajouté produit le même effet qu'ajouté à CO : il assiste en l'amplifiant la réduction de  $NO_2$  en NO. Cependant la réduction complète des  $NO_x$  en azote reste très lente et faible comme résumé dans le Tableau 5.14.

Tableau 5.14: Bilan molaire des  $NO_x$  au cours d'un cycle pauvre - riche avec le mélange 0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$  comme agent réducteur (mmole de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>).

	Stockage			Désorption			Réduction, %	
	NO	$NO_2$	$NO_x$	NO	$NO_2$	$NO_x$	en NO	en $N_2$
HPW-Pt	0,27	0,27	0,54	0,42	0,07	0,49	71	9
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	0,25	0,24	0,49	0,33	0,09	0,42	57	14
HPW- <i>Rh</i>	0,29	0,30	0,59	0,43	0,10	0,53	62	10
HPW- $Rh/(Zr/Ce = 0,5)$	0,25	0,26	0,51	0,36	0,09	0,45	60	12

Un pourcentage de réduction d'environ 10 % est mis en évidence en cycle long. Le résultat est comparable avec le rhodium ou avec le platine sur HPW supporté ou non.

# 5.2.2. Conclusions sur les cycles longs

L'utilisation du méthane comme agent réducteur des  $NO_x$  dans les conditions de cycle long est peu performante même avec addition d'hydrogène. L'hydrogène assiste la réduction de  $NO_2$  en NO avec une réduction en azote limitée à 10%. La présence d'un métal (Pt, Rh) est nécessaire mais le rôle du support semble limité.

#### 5.2.2. Cycles courts 5.2.2.1. Catalyseurs HPW-métal 5.2.2.1.1. CH4 comme gaz réducteur

La capacité de stockage et de réduction de nos catalyseurs a été évaluée dans des conditions opératoires en cycles courts pauvre - riche répétitifs (2 min – 1 min). Dans un premier temps seul 0,4 % de  $CH_4$  a été utilisé comme agent réducteur. Les résultats sont donnés Figure 5.29 pour le catalyseur HPW-*Pt*.



Figure 5.29 : Profil de l'évolution des  $NO_x$  après une série de cycles courts, pauvre 2 min et riche 1 min, à 250°C. Désorption finale à basse température sous air humide

Nous remarquons l'évolution en « V » des courbes de stockage et de désorption de NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> au cours de l'alternance périodique des mélanges pauvre et riche. Ceci nous permet d'affirmer que le phénomène principal au cours de cette alternance est le stockage des NO<sub>x</sub> (voir la séquence d'absorption présentée dans la Figure 5.28 pour comparaison). Nous remarquons également après refroidissement du système sous air humide les pics caractéristiques de la désorption des NO<sub>x</sub>. Une analyse complète et détaillée du bilan stockage - désorption des NO<sub>x</sub> montre que la réduction des NO<sub>x</sub> en azote est limitée à environ 6 %. Dans ces conditions et avec HPW-Pt, le phénomène majeur mis en évidence au cours du cycle court est le stockage progressif des NO<sub>x</sub>. Ce stockage se produit comme déjà discuté précédemment par un échange des molécules d'eau de la structure HPW par les molécules de NO<sub>x</sub>, car la désorption de NO et de NO<sub>2</sub> est équimoléculaire lors du refroidissement. La diminution de l'efficacité de stockage visualisée par la courbe en « V » est une conséquence de la saturation progressive par les NO<sub>x</sub> de la structure de HPW.

Le Tableau 5.15 montre l'intérêt d'un catalyseur HPW-métal supporté par rapport à HPW-métal avec le méthane comme seul agent réducteur. Il donne le bilan cumulatif des  $NO_x$  stockés, désorbés et réduits après 12 cycles pauvre – riche avec 0,4 %  $CH_4$  comme agent réducteur.

Tableau 5.15 : Bilan cumulatif des  $NO_x$  stockés, désorbés et réduits à la suite de 12 cycles courts pauvre – riche (0,4 %  $CH_4$ ) obtenu sur les catalyseurs : HPW-*Pt* ; HPW-*Pt*/(Zr/Ce=0,5) ; HPW-*Pt*/(Zr/Ti=0,5) ; HPW-*Rh* ; HPW-*Rh*/(Zr/Ce=0,5) ; HPW-*Rh*/(Zr/Ti=0,5). (mmol de  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ).

	<i>NO<sub>x</sub></i> stockés	<i>NO<sub>x</sub></i> désorbé par réduction	<i>NO<sub>x</sub></i> désorbé Sous l'air humide	Réduction, %
HPW-Pt	0,54	0,17	0,34	6
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	0,57	0,23	0,26	14
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )	0,51	0,21	0,26	8
HPW- <i>Rh</i>	0,53	0,30	0,22	2
HPW- <i>Rh</i> /( <i>Zr</i> / <i>Ce</i> = 0,5)	0,56	0,18	0,33	9
HPW- <i>Rh</i> /( <i>Zr</i> / <i>Ti</i> = 0,5)	0,48	0,20	0,26	4

Dans ce tableau on peut remarquer deux tendances :

- a. Les catalyseurs contenant du platine conduisent à une réduction supérieure à ceux contenant du rhodium.
- b. Les catalyseurs supportés sont plus efficaces pour la réduction que les non-supportés.

Dans tous ces tests, la réduction par le méthane conduit à un changement d'aspect du catalyseur et une diminution des performances au cours des cycles. Cependant aucun dépôt de carbone n'a été mis en évidence par TPO-MS.

## 5.2.2.1.2. $CH_4 + H_2$ comme gaz réducteurs

Les résultats obtenus avec le mélange  $(0,4 \% CH_4 + 1 \% H_2)$  sur HPW-*Pt* catalyseurs sont donnés Figure 5.30.



Figure 5.30 : Cycles de stockage - réduction obtenus à 250°C avec HPW-*Pt* et un mélange riche contenant 0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ 

Avec le mélange  $CH_4 + H_2$ , dès le passage de pauvre à riche, il se produit une désorption rapide de *NO* (pic étroit et important) lié à une consommation de *NO*<sub>2</sub> (chute de sa concentration dans le mélange). L'effet de l'addition de l'hydrogène au méthane est mis en évidence par comparaison des Figure 5.29 et 5.31. Le pourcentage de réduction en azote atteint 50 % mais décroît avec le nombre de cycles. Comme pour *CO* (précédente section), le rôle de  $H_2$  est fondamental dans le processus de réduction et il peut être lié à sa capacité pour activer (réduire) les sites actifs.

Une évolution similaire des  $NO_x$  est observée en présence du catalyseur HPW-*Rh* (Figure 5.31).



Figure 5.31 : Cycles de stockage - réduction obtenus à 250°C avec HPW-*Rh* et un mélange riche contenant  $(0,4 \% CH_4 \text{ et } 1 \% H_2)$ 

Avec HPW-*Rh* on remarque la présence d'un pic de *NO* après le passage riche-pauvre ce qui est peu usuel. Ce pic peut s'expliquer de deux manières :

- $\checkmark$  La réduction de *NO*<sub>2</sub> sur des particules métalliques déjà réduites.
- ✓ L'oxydation de  $N_2$  chimisorbé sur le catalyseur par une atmosphère oxydante.

Ce pic de *NO* après passage riche-pauvre n'a pas été observé sur HPW-*Pt*. Ceci montre les particularités de chaque métal. Une comparaison de l'évolution de l'efficacité de stockage et de la réduction en azote sur les deux systèmes catalytiques HPW-*Pt* et HPW-*Rh* en fonction du nombre de cycles pauvre-riche (0,4 % *CH*<sub>4</sub> et 1 % *H*<sub>2</sub>), à 250°C, est donnée Figure 5.32.



Figure 5.32 : Evolution de l'efficacité de stockage des  $NO_x$  et de leur réduction en azote en fonction du nombre de cycle pauvre-riche (0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ ) à 250°C sur les catalyseurs (HPW-*Pt* et HPW-*Rh*)

Après 12 cycles pauvre - riche, l'efficacité de stockage se stabilise autour de 60% pour les deux catalyseurs. Le pourcentage de réduction en azote décroît tout au long des cycles jusqu'à 45% (HPW-*Rh*) et 35% (HPW-*Pt*). Une telle désactivation pourrait être attribuée à un dépôt de coke, cependant celui-ci n'a jamais été caractérisé par DRX ni par TPO-MS.

Nous proposons que dans le mécanisme de réduction le rôle de l'hydrogène ajouté au mélange riche soit lié avec sa capacité d'activer des sites actifs métalliques  $(M^{\theta})$  pour la dissociation de méthane.

### 5.2.2.2. Cycles courts avec HPW-métal supporté

L'importance du support a été démontrée avec le méthane et l'hydrogène comme réducteurs. Les résultats avec le catalyseur (HPW-Pt)/(Zr/Ce=0,5) sont présentés Figure 5.33 pour les cycles courts.



Figure 5.33 : Cycles de stockage - réduction obtenus à 250 °C avec (HPW-Pt)/(Zr/Ce=0,5) et un mélange riche contenant (0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ )

Pour ce catalyseur, l'efficacité de stockage se stabilise à 71 % après le troisième cycle (60 % sans support) et surtout le pourcentage de réduction en azote est stabilisé à 60% (entre ~ 50 et 25% sans support). La Figure 5.34 compare l'évolution de la réduction des  $NO_x$  en azote pour les catalyseurs contenant du platine.



Figure 5.34 : Evolution de la réduction des  $NO_x$  en  $N_2$  au cours des cycles pauvre-riche (0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ ) à 250°C sur différents catalyseurs contenant du platine

La diminution du pourcentage de réduction avec le nombre de cycles n'est plus observée avec le catalyseur supporté sur Zr-Ce et sur Zr-Ti la diminution est faible. Le rôle du support est lié à la mobilité de l'oxygène et/ou aux interactions métal-support.

Pour être actif, le méthane doit être adsorbé dissociativement. Nous pensons que l'effet de l'hydrogène ajouté est dans un premier temps de former des sites métalliques  $(M^{\theta})$  et des sites cationiques  $(M^{x^+})$  sur le support et de nettoyer l'excès d'oxygène de la surface (après passage du mélange pauvre). Le méthane peut s'adsorber dissociativement sur les sites  $(M^{\theta})$  et réagir avec  $NO_2$  adsorbé pour former NO et des espèces  $C_x H_y O_z$ . L'hydrogène formé in-situ par la dissociation de méthane régénéra les sites  $M^{\theta}$ . Les espèces  $C_x H_y O_z$  réagirent avec NO adsorbés sur les sites cationiques  $((métal-H)^{\delta_+}$  de HPW ou  $M^+$  du support) pour former  $N_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ . Il est également important de préciser que  $CO_2$  est aussi détecté au cours du processus de réduction. Ainsi le support interviendra à plusieurs étapes de la transformation des  $NO_x$  en  $N_2$ :

- ✓ Pour l'adsorption de  $NO_2$  et de NO.
- ✓ Pour favoriser la transformation des espèces  $CH_x$  en  $C_xH_yO_z$ .
- ✓ Pour oxyder de  $CH_x$  en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

La transformation des espèces  $C_x H_y O_z$  peut aussi se faire sur les sites  $M^{\theta}$  décrits précédemment. Il est connu également que les espèces  $C_x H_y O_z$  sont les intermédiaires pour la réaction du gaz à l'eau (WGSR) (Bunluesin et al., 1998) ou pour le vaporéformage du méthane (SMR) (Bitter et al., 1998) sur les métaux nobles.

Pour démontrer ces dernières possibilités, une série de tests a été réalisée avec un mélange composé d'eau et de 1 % de méthane ou de *CO* dilué dans un gaz inerte pour simuler SMR et WGSR respectivement. Les résultats sont donnés sur la Figure 5.35.



Figure 5.35 : Activité en reformage du méthane (1 %  $CH_4$  et 5 %  $H_2O$ ) et en conversion du gaz à l'eau (1 % CO et 5 %  $H_2O$ ) à 250°C du catalyseur (HPW-Pt)/(Zr/Ce=0,5)

Nous remarquons dans la Figure 5.35 qu'à 250°C la conversion du méthane par vaporeformage est d'environ 2 % (formation de 200 ppm de  $H_2$  et de  $CO_2$ ). Cependant, la formation de  $H_2$  et de  $CO_2$  est décalée dans le temps avec la formation initiale de  $CO_2$  puis l'apparition de  $H_2$ . On peut expliquer ce décalage par une consommation initiale d'hydrogène nécessaire à la réduction des particules de métal et de la surface du support. Cette consommation explique aussi la différence entre le rapport  $H_2/CO_2$  1/1 observé et le rapport stœchiométrique 4/1 de la réaction SMR (5.5) :

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \tag{5.5}$$

Pour la conversion du gaz à l'eau, dès l'introduction du mélange dans le réacteur, nous observons la formation rapide et importante de  $CO_2$  et la diminution du signal de CO. Cette observation peut traduire une réduction rapide par CO des particules de métal et du support. La formation d'hydrogène selon la réaction WGS (5.6):

$$CO + H_2O \to CO_2 + H_2 \tag{5.6}$$

est importante comparée à celle obtenue par SMR.

La formation d'hydrogène détectée par SMR ou WGSR est propre aux systèmes supportés sur *Zr-Ce*. Aucune formation d'hydrogène n'a été détectée sur HPW-*Pt* ou (HPW-*Pt*)/(*Zr/Ti*=0,5). Cette différence de comportement peut expliquer la forte résistance à la désactivation des catalyseurs à base de *Ce-Zr*. En effet, comme indiqué dans la littérature, il peut être proposé que :

- ✓ Le méthane soit adsorbé dissociativement sur sites actifs en formant des espèces  $CH_x$  et l'hydrogène atomique (Au et al., 1999 ; Watson et al., 2002). Si on compare les performances des catalyseurs au Pt supportés et non-supportés (Figure 5.30 et 5.34), il est évident que l'évolution des  $NO_x$  stockés est différente. En plus de la réduction de  $NO_2$  en NO et d'un pourcentage faible de réduction en  $N_2$ , nous proposons que l'hydrogène formé in-situ puisse réduire (régénérer) les sites actifs après la dissociation des  $NO_x$  permettant de générer  $N_2$  plus facilement.
- ✓ La formation de composés du type  $CH_yO_z$  après adsorption dissociative de méthane doit être aussi considéré comme de possibles intermédiaires pour la réaction de réduction des  $NO_x$ . Ces composés peuvent réagir avec les oxygènes restant de la dissociation des  $NO_x$  pour donner du  $CO_2$  et de l'eau.

Le rôle du support serait donc double :

- ✓ Former in-situ via WGSR ou SMR des composés actifs  $C_x H_y O_z$  pour régénérer des sites actifs après la dissociation de *NO*.
- Empêcher la désactivation du catalyseur par l'oxydation du carbone de surface formé (via la mobilité de l'oxygène).

Pour les catalyseurs à base de rhodium, le pic de *NO* spécifique en passant d'un mélange riche à pauvre (Figure 5.31) est également observé comme montré Figure 5.36 pour (HPW-Rh)/(Zr/Ce=0,5).



Figure 5.36 : Cycles de stockage - réduction obtenus à 250°C avec (HPW-Rh)/(Zr/Ce=0,5) et un mélange riche contenant  $(0,4 \% CH_4 \text{ et } 1 \% H_2)$ 

Avec le support Zr/Ti=0,5 il n'y a ni amélioration de l'efficacité de stockage ni du pourcentage de réduction en azote par rapport à HPW-*Rh*.

La Figure 5.37 compare les performances de réduction de  $NO_x$  en  $N_2$  sur les différents catalyseurs testés à base de rhodium.



Figure 5.37 : Evolution de la réduction des  $NO_x$  en  $N_2$  au cours de cycles pauvre-riche à 250°C avec des catalyseurs à base de Rh

L'intérêt du support Zr-Ce apparaît à nouveau sur cette figure. Comme observé avec les catalyseurs à base de Pt, les catalyseurs non-supportés et avec un support Zr-Ti se désactivent progressivement. Les mêmes explications que pour les catalyseurs à base de Pt peuvent être fournies. Nous avons vérifié pour le catalyseur (HPW-Rh)/(Zr/Ce = 0,5) sa réactivité en WGSR et en SMR et l'absence de réaction pour le catalyseur non supporté et supporté sur Zr/Ti = 0,5. Le Tableau 5.16 résume l'ensemble de nos résultats obtenus avec les catalyseurs à base de Pt et de Rh.

Tableau 5.16: Résumé des performances moyennes des catalyseurs à base de Pt et de Rh testés en cycles courts pauvre et riche (0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ ).

	Réd. <sup>a</sup>	Eff. <sup>b</sup>
	%	%
HPW-Pt	34 *	61
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	62	71
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )	42 *	57

	Réd. <sup>a</sup>	Eff. <sup>b</sup>
	%	%
HPW-Rh	47 *	67
HPW- $Rh/(Zr/Ce = 0,5)$	55	68
HPW- <i>Rh</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )	46 *	58

<sup>*a*</sup> Réduc. : Pourcentage de réduction.

<sup>*b*</sup> Eff. Efficacité de stockage.

\* Activité de réduction diminuant au cours des cycles.

On peut remarquer que le fait de supporter HPW-*Rh* sur  $CeO_2 - ZrO_2$  apporte une amélioration moins importante du pourcentage de réduction des  $NO_x$  comparé au catalyseur HPW-*Pt*.

Pour l'ensemble de systèmes testés, le changement des rapports  $CH_4/H_2$  (1/1 ou 2/1) ne montre pas de différences significatives dans l'efficacité de stockage ou dans la réduction en  $N_2$  par rapport aux résultats du Tableau 5.16. Un mélange  $CH_4/CO$  n'est pas non plus favorable.

#### 5.2.3. Résistance à l'empoisonnement par SO<sub>2</sub>

L'étude de la réduction des  $NO_x$  en présence 100 ppm de  $SO_2$  a été entreprise en modifiant la mélange pauvre. La Figure 5.39 présente les résultats obtenus en conditions cycliques avec HPW-*Pt* supporté sur Zr/Ce = 0.5.



Figure 5.38: Cycles de stockage (avec un mélange pauvre contenant 100 ppm  $SO_2$ ) et réduction (avec un mélange riche contenant 0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ ) obtenus à 250°C avec (HPW-Pt)/(Zr/Ce=0,5)

Comme avec  $CO/H_2$ , la présence de  $SO_2$  dans le mélange pauvre ne modifie pas notablement la performance de ce catalyseur. La comparaison des Figure 5.33 et 5.39 montre que dès le passage de pauvre à riche, les pics de désorption *NO* deviennent plus larges et des pics de désorption de *NO*<sub>2</sub> sont présents. L'effet d'élargissement des pics est aussi relié aux interactions entre le *SO*<sub>2</sub> et le platine et/ou le support (la formation de sulfates a été détectée par IR). La Figure 5.39 compare l'influence de *SO*<sub>2</sub> sur l'évolution de la réduction et de l'efficacité de stockage des *NO*<sub>x</sub>.



Figure 5.39: Influence de la présence de  $SO_2$  en l'évolution de la réduction (avec un mélange riche contenant 0,4 %  $CH_4$  et 1 %  $H_2$ ) et en l'efficacité de stockage au cours de cycles successifs à 250°C avec (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5)

La diminution de l'efficacité de stockage (environ 30%) est beaucoup plus grande qu'avec  $CO/H_2$  comme réducteur. Ce problème peut être lié à la désorption de *NO* en mélange pauvre (élargissement des pics observée à la fin de chaque procédure riche, Figure 5.39).

Malgré la compétition possible pour les sites actifs du métal entre  $NO_x$  et  $SO_2$  et l'adsorption de ce dernier sur le support qui modifie la mobilité d'oxygène du support, la réduction des  $NO_x$  reste comparable et stable après 12 cycles.

# 5.2.4. Conclusions sur les cycles courts

De l'ensemble des études sur les cycles courts nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

- a. La réduction des  $NO_x$  en azote avec le système réducteur méthane hydrogène est possible pour l'ensemble des systèmes HPW-métal.
- b. La dispersion de HPW-métal sur un support augmente fortement les performances d'efficacité de stockage et de réduction en azote en présence de *Pt*.
- c. En présence de rhodium l'amélioration des performances est moins spectaculaire pour le catalyseur supporté qu'avec le platine.
- d. Le support permet une bien meilleure résistance à la désactivation en particulier pour le support Zr-Ce. Il est proposé pour ce dernier, que la résistance à la désactivation provienne de la formation in-situ de composés actifs  $(C_xH_yO_z)$ . Ces composés intermédiaires peuvent se former par la réaction de vaporéformage du méthane, par la conversion de gaz à l'eau ou eventuellement par oxydation de  $CH_x$  par l'oxygène du support.
- e. L'évolution générale des  $NO_x$  au cours des cycles courts passe par une réduction rapide de  $NO_2$  en NO puis par une réduction de NO en  $N_2$ .
- f. La résistance à l'empoisonnement par  $SO_2$  de (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) est un facteur très intéressant.

# 5.3. REDUCTION DES NO<sub>x</sub> par le methanol
#### Introduction

Après l'utilisation de CO,  $H_2$ ,  $CH_4$  et de mélanges  $CO - H_2$  et  $CH_4 - H_2$  comme agents de réduction, nous avons poursuivi notre étude avec des réducteurs liquides. Nous avons choisi le méthanol car sa décomposition permet de retrouver le mélange  $CO - H_2$  avec lequel nous avons obtenu de bons résultats. Les expériences de réduction des  $NO_x$  ont été réalisées en utilisant uniquement la procédure comportant des cycles courts de stockage et de réduction.

# 5.3. Réduction par le méthanol des NO<sub>x</sub> stockés 5.3.1. Catalyseurs HPW-métal

Nous avons utilisé 2% méthanol comme agent réducteur. Les résultats obtenus avec HPW-*Pt* sont donnés Figure 5.40.



Figure 5.40: Cycles de stockage - réduction sur HPW-*Pt* à 250°C obtenus en utilisant 2% *CH*<sub>3</sub>*OH* comme agent réducteur

Après une stabilisation des gaz, le stockage des  $NO_x$  est visualisé par la chute de leur concentration observée au cours du premier cycle (2 minutes). Le passage à une atmosphère riche génère immédiatement une forte désorption concomitante de NO et de NO<sub>2</sub>. Le premier cycle de stockage et de réduction des  $NO_x$  est caractéristique des catalyseurs HPW y compris pour la forte concentration en NO<sub>2</sub> détectée. Cependant, lors des cycles suivants nous observons une très forte désorption de NO tout à fait inattendue en atmosphère pauvre. Cette formation de NO est attribuée à la réduction de NO<sub>2</sub> en NO par le méthanol (ou par des composés en dérivant) restant stockés sur le catalyseur après le passage au milieu riche. De fait, il a été aussi indiqué dans la littérature que le méthanol peut être déshydraté sur HPW avec la formation de diméthyléther ou même de méthane ou d'autres hydrocarbures (Hayashi et Moffat, 1982, 1983a, 1983b; Highfield et Moffat, 1985). Le méthanol et ses dérivés peuvent ainsi réagir sur des sites actifs et réduire les NO<sub>x</sub>. Les composés restant stockés peuvent alors être capables de réduire NO2 en NO lors de changement de la composition gazeuse de riche à pauvre. Une évolution similaire des  $NO_x$  a également été observée avec le système HPW-Rh. Dans ce cas, le pic de désorption de NO en atmosphère pauvre est plus prononcé comme observé Figure 5.41.



Figure 5.41: Cycles de stockage - réduction sur HPW-*Rh* à 250°C obtenus en utilisant 2% *CH*<sub>3</sub>*OH* comme agent réducteur

Le *NO* formé au cours de la période pauvre a une influence importante sur la capacité et l'efficacité de stockage de  $NO_x$  et ceci peut être particulièrement remarqué avec HPW-*Rh*. Si on compare la quantité de *NO* désorbé au cours des périodes riches et pauvres, par exemple pour le second cycle, il est évident que la réduction des  $NO_x$  est très faible. Cependant, et d'une manière surprenante, la surface du pic de *NO* produit au cours de la période riche croit avec le nombre de cycles. L'efficacité de stockage et le pourcentage de réduction (calculés comme la différence entre les  $NO_x$  stockés et les  $NO_x$  désorbés) pour les systèmes HPW-*Pt* et HPW-*Rh* sont donnés Figure 5.42.



Figure 5.42: Pourcentage de la réduction et d'efficacité de stockage sur les catalyseurs HPW-*Pt* et HPW-*Rh* après chaque cycle pauvre-riche  $(2\% CH_3OH)$  à 250°C

Après 12 cycles, le pourcentage de réduction des  $NO_x$  sur HPW-Pt et HPW-Rh est comparable. Ce n'est pas le cas pour l'efficacité de stockage qui se stabilise à seulement 30 et 15% respectivement pour les catalyseurs contenant du Pt et du Rh. La très forte perte d'efficacité de stockage avec le Rh après le premier cycle peut s'expliquer par la désorption très forte de NO au cours de la séquence de stockage (mélange pauvre). Il semblerait que la très forte concentration de NO obtenue dans le mélange pauvre puisse modifier le rapport  $NO/NO_2$  dans l'environnement des sites de stockage, restreignant ainsi le piégeage de  $NO_x$ . Suite à ces essais, nous avons éliminé les catalyseurs au Rh pour la suite des études de réduction par le méthanol

Le mélange réducteur (2% méthanol) a alors été modifié par addition de 1% d'hydrogène afin de tenter d'améliorer les performances des catalyseurs contenant du platine. L'influence de l'ajout d'hydrogène sur la réduction des  $NO_x$  est montrée Figure 5.43.



Figure 5.43: Cycles de stockage - réduction sur HPW-*Pt* à 250°C obtenus en utilisant le mélange  $2\% CH_3OH + 1\% H_2$  comme agent réducteur

Par comparaison des Figures 5.40 et 5.43, l'influence de la présence d'hydrogène dans le mélange gazeux sur la réduction des  $NO_x$  est évidente. Le pourcentage de réduction se stabilise rapidement à la valeur de 62% en présence de  $H_2$  alors que sans, le maximum de réduction est de 55% avec une diminution jusqu'à 50% en 12 cycles. A la suite de ces résultats nous pouvons à nouveau proposer « un mécanisme de réduction des  $NO_x$  assisté par l'hydrogène». Ce mécanisme est peut-être rendu possible par la régénération des sites actifs. L'influence de l'hydrogène est présenté Figure 5.44.



Figure 5.44: Influence de la présence d'hydrogène sur la réduction et sur l'efficacité de stockage du catalyseur HPW-Pt au cours de 12 cycles pauvre – riche à 250°C (2% CH<sub>3</sub>OH et 2 % CH<sub>3</sub>OH + 1% H<sub>2</sub>)

Comme espéré, l'efficacité de stockage et la réduction sont améliorées par la présence d'hydrogène et après douze cycles elles restent stables à 45% et 62% respectivement.

#### 5.3.2. Catalyseurs HPW-métal supportés

Lorsqu'on supporte HPW-*Pt* sur cérine - zircone (Zr/Ce = 0,5) l'effet sur la réduction et sur l'efficacité de stockage est tout à fait remarquable (Figure 5.45).



Figure 5.45: Cycles de stockage - réduction sur (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) à 250°C obtenus en utilisant le mélange 2%  $CH_3OH + 1\% H_2$  comme agent réducteur

Pour le catalyseur supporté plusieurs remarques peuvent être faites. Premièrement, le pic de désorption de NO n'est plus détecté lorsque l'on passe d'un mélange riche à un mélange pauvre. Deuxièmement, un pic de désorption rapide de  $NO_2$  est maintenant présent en même temps que celui de NO lors du passage pauvre - riche. Cependant, le pic de  $NO_2$  est beaucoup plus petit que celui de NO. La Figure 5.46 résume les résultants obtenus avec HPW-*Pt* supporté et non supporté.



Figure 5.46: Comparaison des performances de réduction et d'efficacité de stockage pour les catalyseurs HPW-*Pt* et (HPW-*Pt*)/(*Zr/Ce* = 0,5) au cours de 12 cycles pauvre - riche à 250°C avec le mélange (2 % *CH*<sub>3</sub>*OH* + 1% *H*<sub>2</sub>)

La performance du catalyseur supporté est tout a fait remarquable pour l'efficacité de stockage (stable et proche de 100%). Elle peut être généralment attribuée à plusieurs facteurs :

- ✓ Soit l'augmentation de la dispersion de HPW-*Pt* par le support.
- ✓ Soit la participation du support dans le processus de réduction.
- ✓ Soit par une « modification » de la structure de HPW après interaction avec le méthanol. En effet,  $CH_3OH$  peut être absorbé par substitution avec l'eau en modifiant dans HPW l'espace interne disponible pour la diffusion des  $NO_x$ .
- ✓ Soit enfin influence du mode opérationnel en cycles courts.

Les deux premiers points ainsi que le dernier sont communs avec les autres réducteurs. La modification de la structure de HPW par substitution des ligands eau par le méthanol nous paraît être la cause la plus probable de cette très forte efficacité de stockage. Si on remplace le support *Ce-Zr* par *Ti-Zr* (*Zr/Ti* = 0,5), l'efficacité de HPW-*Pt* est aussi améliorée au cours des cycles de stockage – réduction. La Figure 5.47 compare les résultats obtenus avec HPW-*Pt* déposé sur *Zr/Ce* = 0,5 et sur *Zr/Ti* = 0,5.



Figure 5.47: Comparaison des performances de réduction et d'efficacité de stockage pour les catalyseurs (HPW-*Pt*)/(*Zr/Ti* = 0,5) et (HPW-*Pt*)/(*Zr/Ce* = 0,5) au cours de 12 cycles pauvre – riche a 250°C avec le mélange 2 %  $CH_3OH + 1\% H_2$ 

A partir des Figures 5.46 et 5.47 nous mettons en évidence l'importance du support et de l'agent réducteur pour le processus de stockage – réduction. Pour les deux supports l'efficacité de stockage est fortement augmentée : 97%, 82% et 50% pour HPW supporté sur (Zr/Ce = 0,5), (Zr/Ti = 0,5) et HPW seul respectivement. Cette très remarquable dépendance de l'efficacité de stockage selon le support est tout à fait particulière et est liée à la fois aux propriétés des supports et à la modification de la structure HPW après piégeage de méthanol. Pour les 2 catalyseurs supportés, la performance en réduction des  $NO_x$  est comparable et se situe à 65% après 12 cycles.

La compréhension de l'interaction entre méthanol et HPW a été soigneusement développée par Hayashi et Moffat (1982 ; 1983a, 1983b) et par Highfield et Moffat (1985). La réaction du méthanol avec HPW conduit à la formation d'hydrocarbures via la formation de diméthyléther (DME). Le DME est obtenu par déshydratation du méthanol sur des sites acides de HPW selon l'équation (5.7):

$$2CH_3OH \to CH_3OCH_3 + H_2O \tag{5.7}$$

La constante d'équilibre de cette réaction peut être représentée par :

$$K_{p} = \frac{1}{4} \left( \frac{X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} \right)^{2}$$
(5.8)

 $X_{Ae}$  représente la fraction de conversion du méthanol à l'équilibre. Puisque les propriétés thermodynamiques à 25°C et les capacités calorifiques à températures plus élevées sont disponibles pour les molécules de l'équation (5.7), nous avons calculé la conversion à l'équilibre en fonction de la température (Figure 5.48).



Figure 5.48: Equilibre théoretique de conversion du méthanol en fonction de la température

Des évidences expérimentales de Highfield et Moffat (1985) montrent un excellent accord avec les valeurs de la Figure 5.48 indiquant que la réaction de déshydratation (5.7) a lieu pratiquement qu'à basse température et que pour des valeurs de W/F faibles. La formation des hydrocarbures dépend fortement du temps de contact. Puisque HPW est fortement acide il est tout à fait probable que les sites actifs pour la conversion du méthanol soient aussi acides. Un ion carbonium joue sans doute un rôle important. Cependant puisqu'il n'y a pas de preuve que l'eau produite lors de la déshydratation du méthanol diminue l'activité du catalyseur, on peut avancer l'hypothèse que les sites actifs sont des acides de Brønsted. A partir de l'ensemble des résultats et conclusions, le mécanisme suivant a été proposé pour la déshydratation du méthanol sur HPW (Highfield et Moffat, 1985) :

$$CH_3OH + H^+ \cdots O_{UK}^{2-} \xrightarrow{25^\circ C, rapide} CH_3OH_2^+ \cdots O_{UK}^{2-}$$
 étape (I)

$$\begin{bmatrix} CH_3OH_2^+ \xrightarrow{50-150^\circ C, lente} & CH_3^+ + H_2O \end{bmatrix}$$
étape (II)

$$\begin{bmatrix} CH_3^+ + O_{UK}^{2-} & \xrightarrow{rapide} & CH_3O_{UK}^- \end{bmatrix}$$
étape (III)

$$CH_{3}O_{UK}^{-} + CH_{3}OH \xrightarrow{25^{\circ}C, rapide} CH_{3}OCH_{3} + H^{+} \cdots O_{UK}^{2^{-}} \qquad \text{étape (IV)}$$

$$\downarrow ou \ CH_{4} + autres \ HC$$

Figure 5.49 : Mécanisme de déshydratation du méthanol sur HPW (adapté de : Highfield et Moffat, 1985).

Dans ce mécanisme  $O^{2-}_{UK}$  est une représentation simplifiée d'un oxygène de l'unité de Keggin (*UK*). Dans l'étape (I), *CH*<sub>3</sub>*OH* est lié rapidement au catalyseur par une forte interaction avec le proton de la structure formant un ion moléculaire *CH*<sub>3</sub>*OH*<sub>2</sub><sup>+</sup> tel que :



La dissociation de  $CH_3OH_2^+$  est l'étape lente de la réaction de déshydratation. Elle nécessite des températures supérieures à ~50°C. Le rôle du proton est de fragiliser légèrement la liaison *C-O* par l'intermédiaire de la formation du complexe pour favoriser la rupture de cette liaison à basse température. Bien que les étapes (II) et (III) aient été décrites comme consécutives, un mécanisme concerté serait favorisé. Dans ce mécanisme, un ion oxygène voisin de la structure de Keggin assisterait la rupture de la liaison *C-O* du méthanol en cédant un électron à l'atome de carbone ce qui conduit à une charge partielle positive importante pour le complexe protoné. Celui-ci évolue en un carbocation méthyl avec formation d'eau. Le carbocation réagit avec un oxygène de la structure de Kegin pour donner un méthoxy. Le cycle de déshydratation se termine alors par une réaction rapide entre un groupement méthoxy de surface et une molécule de méthanol de méthanol physisorbée, formant le DME (ou des hydrocarbures) et régénérant le proton (étape (IV)).

En liaison avec les propriétés bien connues de déplacement et d'élargissement de la bande *OH* par la formation de liaison hydrogène (Highfield et Moffat, 1985 ; Colón et al., 1998) nous avons caractérisé l'existence de  $CH_3OH_2^+$  en tant qu'intermédiaire stable par IR dans la région 1600 -1400 cm<sup>-1</sup>. Le spectre détaillé de (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) avant (*a*) et après (*b*) avoir été en présence de méthanol est donné Figure 5.50.



Figure 5.50: Spectre IR de (HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0,5) : (a) prétraité à 120°C et (b) exposé à  $CH_3OH$  1h à 250°C

Le spectre de HPW hydraté (Figure 5.50a) montre deux bandes à 1620 cm<sup>-1</sup> et à 1710 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à l'eau et à l'eau protonée (voir Tableau 3.1) de la structure de HPW. Pour le méthanol absorbé, Highfield et Moffat (1985) ont indiqué l'existence des bandes larges à environ 1535 et 1460 cm<sup>-1</sup> (avec un épaulement marqué à 1360 cm<sup>-1</sup>) attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques de *C-OH*. En prenant en compte ces informations, la bande à 1550 cm<sup>-1</sup> de la Figure 5.50b sera attribuée à la déformation asymétrique *COH* de  $CH_3OH_2^+$ . La bande symétrique, qui est supposée se situer à 1460 cm<sup>-1</sup>, est cachée par la bande large à 1458 cm<sup>-1</sup> attribué à  $CH_3$ . La différence de positionnement des bandes par rapport à  $CH_3OH_2^+$  est explicable. Le déplacement est attribué à l'interaction des particules métalliques (*Pt*) avec le proton (*Pt-H*)<sup> $\delta$ +</sup> dans la structure HPW. Il est également important de noter que les bandes l'absorption de  $CH_3OH$  sur oxydes de *Ce-Zr*, entre 1200 et 1100 cm<sup>-1</sup> (Colón et al., 1998; Binet et Daturi, 2001), ne sont pas caractérisables à cause de la superposition des bandes de HPW dans la même région.

En résumé, nous proposons que l'activité remarquable, en présence de  $CH_3OH$  et de  $H_2$ , concernant l'efficacité de stockage des  $NO_x$  sur (HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0,5) provienne de l'écartement, par l'absorption du méthanol, de l'espace libre entre les anions de Keggin facilitant les flux de  $NO_x$ . Une partie du méthanol absorbé peut se transformer en présence du proton de HPW en hydrocarbures ou en espèces  $C_xH_yO_z$  (DME). Les espèces décrites précédemment sur le support sont toujours présentes et le chemin réactionnel décrit pour  $CO-H_2$  ou  $CH_4-H_2$  reste valable. Avec le méthanol, nous avons une absorption des  $NO_x$  nettement améliorée et un pourcentage de réduction conservé par rapport à  $CO-H_2$  ou  $CH_4-H_2$ .

#### 5.3.3. Résistance à l'empoisonnement par SO<sub>2</sub>

La Figure 5.52 présente les résultats obtenus par HPW-*Pt* supporté sur Zr/Ce = 0,5 avec la mélange pauvre modifié en ajoutant 100 ppm de  $SO_2$ 



Figure 5.51: Cycles de stockage (avec un mélange pauvre contenant 100 ppm  $SO_2$ ) et de réduction (avec un mélange riche contenant 2 %  $CH_3OH$  et 1 %  $H_2$ ) obtenus à 250°C avec (HPW-Pt)/(Zr/Ce=0,5)

 $SO_2$  dans le mélange pauvre ne modifie pas notablement la performance de ce catalyseur. Si on compare les Figures 5.45 et 5.51 on constate que dès le passage de pauvre à riche, les pics de désorption NO et de  $NO_2$  deviennent plus larges (et moins prononcés pour le cas de  $NO_2$ ). Cet effet d'élargissement des pics, peut être aussi relié aux interactions entre le  $SO_2$  et le platine et/ou support. La Figure 5.52 compare l'influence de  $SO_2$  sur l'évolution de la réduction et sur l'efficacité de stockage des  $NO_x$ .



Figure 5.52: Influence de la présence de  $SO_2$  sur l'évolution de la réduction (avec un mélange riche contenant 2 %  $CH_3OH$  et 1 %  $H_2$ ) et sur l'efficacité de stockage au cours de cycles successifs à 250°C avec (HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0,5)

La diminution de l'efficacité de stockage (environ 10%) peut être reliée avec l'adsorption de  $SO_2$  sur le support (détectée par IR). Cependant, malgré la compétition possible pour les sites actifs entre  $NO_x$  et  $SO_2$ , il semble que la réduction des  $NO_x$  reste comparable et stable après 12 cycles.

#### 5.3.4. Conclusions sur la réduction par le méthanol des NO<sub>x</sub> stockés

Les conclusions données dans l'étude de réduction des  $NO_x$  par le méthane restent valables en ce qui concerne l'activité catalytique dans le cas de méthanol. En effet, pour les métaux nobles, le *Pt* reste beaucoup plus performant que le *Rh*; pour le support, celui à base de *Ce-Zr* conduit aux meilleurs résultats. De plus :

- a. L'efficacité de stockage est tout à fait remarquable en particulier avec le support *Zr*-*Ce* : stable et proche de 100%.
- b. L'évolution générale des  $NO_x$  au cours des cycles courts passe par une réduction rapide de  $NO_2$  en NO puis par une réduction de NO en  $N_2$ . En effet, l'absorption de méthanol dans la structure de HPW peut générer plusieurs types de composés oxygénés  $C_xH_yO_z$  suivie d'une déshydratation de l'alcool. Ces derniers composés peuvent promouvoir la décomposition de NO sur les sites cationiques (*Pt-H*)<sup> $\delta^+$ </sup> ou  $M^{x^+}$ .
- c. La résistance à l'empoisonnement par  $SO_2$  de (HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0,5) est un atout à ne pas négliger.

# 5.4. REDUCTION DES NO<sub>X</sub> PAR L'HEXANE

#### Introduction

Nous avons choisi l'hexane comme représentant d'une fraction d'hydrocarbures lourds. Les expériences de réduction des  $NO_x$  ont été réalisées en utilisant la procédure comportant des cycles courts de stockage et de réduction.

### 5.4. Réduction par l'hexane des NO<sub>x</sub> stockés

### 5.4.1. Catalyseurs HPW-métal

Nous avons utilisé 0,4% de n-hexane comme agent réducteur. Les résultats obtenus avec HPW-*Pt* sont donnés Figure 5.53.



Figure 5.53: Cycles de stockage – réduction sur HPW-*Pt* à 250°C obtenus en utilisant 0,4%  $C_6H_{14}$  comme agent réducteur

Le premier cycle de stockage et de réduction des  $NO_x$  est caractéristique des catalyseurs HPW. En effet, après une stabilisation des gaz, le stockage simultané de NO et  $NO_2$  est visualisé par la chute de leur concentration observée au cours du premier cycle (2 minutes). Le passage à une atmosphère riche génère immédiatement une forte désorption concomitante de NO et de  $NO_2$  (beaucoup plus faible pour ce dernier). Cependant, lors des cycles suivants nous observons une très forte désorption de NO en atmosphère pauvre. Cette formation de NO est attribuée à la réduction de  $NO_2$  en NO par l'hexane (ou des composes en dérivant) restant stocké dans le catalyseur après le passage au milieu riche. De ce fait, comme il a été indiqué dans le cas du méthane, il est possible que les hydrocarbures soit actifs sur les sites métalliques tout en formant d'autres composés oxygénés ( $C_xH_yO_2$ ). On détecte aussi une très forte désorption de NO et de l'augmentation de la désorption de  $NO_2$ . Les valeurs de réduction et d'efficacité de stockage pour ce système sont résumées Figure 5.54.



Figure 5.54: Pourcentage de réduction et d'efficacité de stockage sur HPW-*Pt* au cours de cycles pauvre – riche (0,4% n-hexane) à 250°C

Apres 12 cycles, le pourcentage de réduction des  $NO_x$  sur HPW-Pt diminue en continu de 30 à 5% entre le deuxième et le douzième cycle. Cette désactivation est permanente. Cependant, l'efficacité de stockage montre une valeur plus stable (ou une vitesse de désactivation beaucoup plus faible) d'environ 40%. Ceci indique que la fonction de stockage (partie HPW) est peu affectée alors que les fonctions de réduction le sont très fortement. L'hexane s'oxyde beaucoup plus facilement que le méthane et nous pensons que son oxydation ne s'arrête pas au stade  $C_xH_yO_z$  mais peut aller dans nous conditions réactionnelles jusqu'à la formation de  $CO_2$ . La diminution de fonction réductrice est illustrée par la Figure 5.53 avec l'augmentation de la désorption de  $NO_2$  au lieu de sa réduction en NO. Tout ce passe comme si en manquait d'agent réducteur.

Le mélange réducteur a alors été modifié par addition de 1% d'hydrogène afin de tenter d'améliorer les performances des catalyseurs contenant du platine. L'influence de l'ajout d'hydrogène sur la réduction des  $NO_x$  est montrée Figure 5.55.



Figure 5.55: Cycles de stockage – réduction sur HPW-*Pt* à 250°C obtenus en utilisant 0,4%  $C_6H_{14}$  et 1%  $H_2$  comme agent réducteur

La comparaison des Figures 5.53 et 5.55, ilustre l'influence de la présence d'hydrogène dans le mélange gazeux sur la réduction des  $NO_x$ . Il existe toujours un pic de désorption importante de NO en atmosphère pauvre, mais ce pic reste très stable. Les valeurs de réduction et d'efficacité sont résumées Figure 5.56.



Figure 5.56: Pourcentage de réduction et d'efficacité de stockage sur HPW-*Pt* après chaque cycle pauvre – riche (0,4% n-hexane + 1%  $H_2$ ) à 250°C

Le pourcentage de réduction se stabilise rapidement à environ 48%. A la suite de ces résultats, nous pouvons de nouveau proposer « un mécanisme de réduction des  $NO_x$  assistée par l'hydrogène». Comme espéré, l'efficacité de stockage est comparable avec et sans la présence d'hydrogène (Figure 5.54 comparée à Figure 5.56) et après douze cycles l'efficacité reste stable à environ 45%. Une évolution similaire des  $NO_x$  a également été observée avec le système HPW-*Rh*. Ces valeurs sont résumées Figure 5.57.



Figure 5.57: Pourcentage de la réduction et de l'efficacité de stockage sur HPW-*Rh* après chaque cycle pauvre – riche (0,4% n-hexane + 1%  $H_2$ ) à 250°C

Après comparaison des Figures 5.56 et 5.57, il semble que le platine soit plus performant que le rhodium aussi bien pour la réduction que pour l'efficacité de stockage des  $NO_x$  avec le mélange hexane + hydrogène.

#### 5.4.2. Catalyseurs HPW-métal supportés

Lorsqu'on supporte HPW-*Pt* sur cérine-zircone (Zr/Ce = 0,5), il n'y a pas d'amélioration du pourcentage de réduction ou de l'efficacité de stockage comme montré Figure 5.58.



Figure 5.58: Cycles de stockage – réduction sur (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) à 250°C obtenus en utilisant 0,4%  $C_6H_{14}$  et 1%  $H_2$  comme agent réducteur

Pour le catalyseur supporté, le pic de désorption de *NO* détecté du passage d'un mélange riche à un mélange pauvre est maintenant aussi grand que celui caractéristique du début de la phase riche. Cependant, ce pic de réduction de *NO* devient de plus en plus petit. Cette évolution de *NO* pendant la phase pauvre conduit à une diminution drastique des performances de ce catalyseur comme montré Figure 5.59.



Figure 5.59: Pourcentage de réduction et d'efficacité de stockage sur (HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0,5) après chaque cycle pauvre – riche  $(0,4\% \text{ n-hexane} + 1\% H_2)$  à 250°C

Il semblerait que la très forte concentration de *NO* obtenue dans le mélange pauvre puisse modifier le rapport  $NO/NO_2$  dans l'environnement des sites de stockage, restreignant ainsi le piégeage de  $NO_x$ . Avec le catalyseur supporté, la réduction des  $NO_x$  et l'efficacité de stockage présentent une désactivation progressive au cours de 12 cycles et atteinte 35 et 30%.

Une évolution similaire des  $NO_x$  a également été observée avec le système (HPW-*Rh*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) comme observé Figure 5.60.



Figure 5.60: Pourcentage de réduction et d'efficacité de stockage sur (HPW-Rh)/(Zr/Ce = 0,5) après chaque cycle pauvre – riche  $(0,4\% \text{ n-hexane} + 1\% H_2)$  à 250°C

Par comparaison des Figures 5.59 et 5.60, il n'y a pas d'effet du support pour HPW-*Pt* ou HPW-*Rh*, malgré la présence d'hydrogène dans la mélange gazeux. En effet, avec le catalyseur supporté, il y a une diminution du pourcentage de réduction d'environ 20% dans le cas du HPW-*Pt* (cependant, cette perte d'activité n'a pas été détectée pour le catalyseur contenant HPW-*Rh*). Il est possible que dans ce cas,  $CeO_2$ - $ZrO_2$  ne soit pas le support adéquat car sa mobilité de l'oxygène favorise l'oxydation totale de l'hexane sur détriment de la formation d'espèces  $C_xH_yO_z$ .

### 5.4.3. Conclusions sur la réduction par l'hexane des NO<sub>x</sub> stockés

La réduction des  $NO_x$  en azote avec le système réducteur l'hexane-hydrogène a été démontrée pour les systèmes HPW-métal (métal : Pt ou Rh). Cette réduction est très limitée comparée à celle obtenue avec le méthane, le méthanol ou le CO. La présence d'hydrogène est nécessaire afin d'empêcher (retarder) la désactivation permanente du catalyseur. Nous n'avons pas de preuves concernant cette désactivation mais tout ce passe comme si l'hydrocarbure injecté ne se trouvait pas en quantité suffisante : soit parce que le pourcentage injecté était trop faible, soit parce que l'hexane était trop fortement oxydé et transformé trop rapidement en  $CO_2$ . Nous n'avons pas ici trouvé d'effet positif du support. Peut être le support à base de *Ce-Zr* serait dans ce cas trop oxydant et l'utilisation des supports *Ti-Zr* plus appropriée.

# 5.5. MECANISME DE REDUCTION DES NO<sub>X</sub>

### 5.5. Mécanisme pour la réduction des NO<sub>x</sub>

Malgré le très grand nombre d'études sur la réduction catalytique des  $NO_x$ , le mécanisme de dé $NO_x$  est toujours un point de discussion dans la communauté de la catalyse. La compréhension insuffisante du mécanisme de de $NO_x$  résulte du très grand nombre de matériaux catalytiques différents étudiés dans des conditions expérimentales différents, en particulier en ce qui concerne la nature du réducteur. Il en résulte que la comparaison des résultats rapportés dans la littérature est assez difficile.

Dans cette section, nous allons proposer un mécanisme de réduction des  $NO_x$  pour le système (HPW-métal)/support après analyse de nos résultats et de ceux de la littérature.

#### 5.5.1. Données bibliographiques sur le mécanisme de réduction des NO<sub>x</sub>

L'activité des différents matériaux catalytiques peut présenter, selon la littérature, deux mécanismes principaux pour l'élimination des  $NO_x$ :

#### 5.5.1.1. Mécanisme avec les métaux du groupe du platine

Ce mécanisme de réduction des  $NO_x$  propose l'adsorption dissociative de NO sur la surface réduite du métal noble et la recombinaison de deux atomes d'azote adsorbés pour provoquer la formation de l'azote moléculaire (Burch et al., 1994). Le rôle des agents réducteurs (c. f., hydrocarbures) est de réagir avec les atomes d'oxygène adsorbés provenant de la dissociation des  $NO_x$  pour reconstituer la surface catalytique initiale.

#### 5.5.1.2. Mécanisme avec les zéolithes ou les oxydes

Avec ces matériaux catalytiques, les mécanismes suggérés impliquent la formation d'une ou de plusieurs espèces intermédiaires organiques par interaction de l'hydrocarbure et des  $NO_x$  et/ou de l'oxygène. Ces intermédiaires conduiraient finalement à l'azote moléculaire par des voies complexes. Ces mécanismes peuvent être classés en deux groupes principaux selon la nature du catalyseur et la nature du réducteur :

- ✓ Le premier groupe souligne la participation des composés R- $NO_x$  ( $C_xH_yN_tO_z$ ) comme intermédiaires (interaction des  $NO_x$  et des hydrocarbures). Ces intermédiaires peuvent directement former  $N_2$  ou se décomposer en d'autres intermédiaires telles que les isocyanates, l'ammoniac, les oximes, les nitriles, les composés d'azo ou d'azoxy ou les composés présentant des groupes fonctionnels tels que les amine ou les amide (Bamwenda et al., 1994 ; Chambers et al., 2001).
- ✓ Pour le second, plusieurs auteurs ont suggéré que la décomposition des  $NO_x$  pourrait mener à la formation de composés oxygénés ( $C_xH_yO_z$ ), qui seraient des intermédiaires du processus de de $NO_x$  (Sasaki et al., 1994 ; Tanaka et al., 1994 ; Iwamoto et Takeda, 1996).

Cependant, plusieurs auteurs ont proposé que l'association des atomes d'azote pour former N<sub>2</sub> puisse simplement se produire par l'intermédiaire de la réaction entre différentes formes oxydées (par exemple : NO<sub>g</sub>, nitrate) et réduites (par exemple : -NCO, NH<sub>3</sub>) d'azote (Meunier et al. 1999).

Ces observations mettent en évidence que le mécanisme de réaction est très complexe puisque les  $NO_x$  réagissent par une série de voies parallèles et consécutives avec de nombreux intermédiaires. Un travail récent de Burch et al. (2002) a passé en revue la situation actuelle, en termes de compréhension fondamentale, de la réduction catalytique sélective (SCR) des  $NO_x$  par des hydrocarbures avec les oxydes (excepté les zéolithes) et les métaux nobles. La Figure 5.61 donne un schéma simplifié du processus global de réaction.



Figure 5.61 : Mécanisme réactionnel simplifié de la SCR proposé par Burch et al. (2002)

Chaque étape du mécanisme représenté ci-dessus dépend de la nature du réducteur, du catalyseur et des conditions expérimentales.

Plus récemment, Djéga-Mariadassou (2004) à proposé un modèle général pour étudier les processus catalytiques des réactions de  $déNO_x$ , des catalyseurs trois voies (TWC) et des processus assistés par plasma de  $deNO_x$ . Il a proposé que :

- ✓ Dans le processus de TWC (conditions stœchiométriques), la réaction puisse se produire à la fois sur un métal zéro-valent  $(M^{\theta})$  et sur un cation métallique  $(M^{x^+})$ ; alors que la réaction de de $NO_x$  (conditions pauvres) se produit principalement sur des sites actifs  $M^{x^+}$ . Cependant,  $M^{\theta}$  doit être aussi considéré dans le cas de dé $NO_x$ .
- $\checkmark$  NO est adsorbé comme ligand sans dissociation sur  $M^{x+}$  (•) selon les réactions suivantes:

 $2NO + \bullet \leftrightarrow NO \bullet NO$  $NO \bullet NO \rightarrow N_2O \bullet O$  $N_2O \bullet O \rightarrow N_2 + O \bullet O$ 

Les espèces O•O inhibent cette réaction.

✓ *NO* est dissocié sur  $M^{\theta}$  (\*) selon :

$$NO + * \leftrightarrow *NO + * \leftrightarrow *N + *O$$
  
\*  $N + *N \rightarrow N_2 + 2*$ 

✓ Dans les deux cas, avec  $M^{x^+}$  ou  $M^{\theta}$ , le système a besoin d'un réducteur pour régénérer les sites actifs : *CO* dans le cas de TWC, les hydrocarbures activés dans les conditions pauvres (de*NO*<sub>x</sub>).

Djéga-Mariadassou et Boudart (2003) ont indiqué que les réactions de  $deNO_x$  correspondent à trois cycles catalytiques qui ne sont pas couplés cinétiquement : il s'agit d'un mécanisme de décomposition des  $NO_x$  assistée par les hydrocarbures en présence d'un excès d'oxygène. La Figure 5.60 reproduit le modèle général pour les réactions de  $deNO_x$  avec trois cycles catalytiques non couplés.



Figure 5.62 : Mécanisme réactionnel mettant en jeu trois fonctions catalytiques (Djéga-Mariadassou et Boudart, 2003)

Selon ce modèle, les trois dispositifs (cycles) catalytiques différents nécessaires pour assurer la réduction des  $NO_x$  sont :

Fonction	1	1 : Oxydation de $NO$ en $NO_2$ .			
Fonction	2 :	Oxydation ménagée de l'hydrocarbure (HC) en C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub>			
		par l'intermédiaire de $NO_2$ ; formation de $NO$ par réduction.			
Fonction	3	: Adsorption et décomposition de $NO$ en $N_2$ sur le site			

cationique ( $M^{x+}$ ).

Dans un tel mécanisme, les hydrocarbures partiellement oxydés réalisent finalement leur oxydation complète quand ils réagissent avec l'oxygène résiduel de la décomposition de NO. C'est pendant cette dernière étape que le support joue son rôle dans le processus de réduction. En effet, sur le support  $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$  (Gorce et al., 2004) et sur le catalyseur  $Rh/Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$  (Djéga-Mariadassou et al., 2000) il a été montré, dans le cas de la réduction de NO par CO, que le site cationique du rhodium était responsable de la réduction sélective des  $NO_x$  (CO réagit avec les oxygènes provenant de la dissociation du nitrosyle pour s'oxyder en  $CO_2$ ). Ainsi, deux sites seraient capables d'assurer l'adsorption et la dissociation de NO : le site  $Rh^{x+}$  et le site  $Ce^{x+}$ .

# 5.5.2. Considérations sur le mécanisme de réduction des $NO_x$ avec le système catalytique (HPW-métal)/support

D'après les résultats présentés dans les sections 5.1 à 5.4, en règle générale, les observations suivantes peuvent être énoncées :

- ✓ Avec HPW seul, la réduction des  $NO_x$  en azote est pratiquement nulle quelque soit l'agent réducteur utilisé.
- ✓ La présence du métal (*Pt*, *Rh* ou *Pd*) modifie fortement l'évolution des  $NO_x$  stockés pendant les opérations en milieu riche. Le métal est lié au proton de la structure de HPW en formant des sites (*métal-H*)<sup> $\delta$ +</sup>. Cependant, la présence des sites  $M^{\theta}$  est aussi possible
- ✓ Avec hydrogène comme agent réducteur, aucune réduction des  $NO_x$  en azote a été détectée. Cependant, l'hydrogène assiste la réduction des  $NO_x$  en azote par le *CO*, par le méthane, le méthanol et l'hexane.
- ✓ Pour les systèmes supportés, il est possible de proposer un rôle actif du support via la mobilité de l'oxygène et de stockage des  $NO_x$  et la formation des sites  $M^{x+}$  du support.

Cependant, chaque agent réducteur présent des caractéristiques très spécifiques pour le processus de  $deNO_x$ . Les résultats obtenus avec chacun d'eux font l'objet de la suite de cette analyse.

#### 5.5.2.1. Réduction par le CO et H<sub>2</sub> des NO<sub>x</sub> stockés

Pour les systèmes HPW-métal ou (HPW-métal)/support, il est possible de réduire les  $NO_x$  en azote en utilisant *CO* comme agent réducteur (~10%). Ce processus de réduction est caractérisé par la formation concomitante de  $CO_2$  et de NO lors du passage pauvre-riche.

L'hydrogène assiste formellement la réduction par le CO des  $NO_x$  en azote. En effet, compte tenu de la relation entre  $NO_2$  et CO, et la libération d'une molécule de NO chaque fois qu'une mole de  $NO_2$  est réduite, le rapport final entre NO et  $CO_2$  devrait être proche à 2 à la fin de la réduction. Le Tableau 5.17 résume ces rapports obtenus à partir des résultats présentés dans les Tableaux 5.1 à 5.12.

	<i>CO</i> (3%)	<i>CO</i> (2%) - <i>H</i> <sub>2</sub> (1%)
HPW-Pt	2,1	1,9 ; 2,0
HPW- <i>Rh</i>	2,0	2,2 ; 2,1
(HPW-Pt)/(Zr/Ce = 0,5)	1,9	1,5
(HPW-Rh)/(Zr/Ce = 0,5)	2,0	1,8
(HPW-Pt)/(Zr/Ti = 0,5)	2,1	2,1
(HPW-Rh)/(Zr/Ti = 0,5)	2,0	2,1

Tableau 5.17: Rapport *NO/CO*<sub>2</sub> selon la composition du mélange riche pour l'ensemble des systèmes catalytiques discutés

Il est très intéressant de noter que, dans la plus part des cas, le rapport  $NO/CO_2$  est effectivement égal à 2 sauf pour les catalyseurs (HPW-*Pt*)/(*Zr*/*Ce* = 0,5) en présence de *CO* et  $H_2$  comme agent réducteur. Cette différence est liée à une valeur plus faible de la concentration en *NO*. Ceci indique une étape supplémentaire dans le processus de réduction. Cette étape peut impliquer le support. Les supports que nous utilisons sont réductibles en dessous de 250°C et nous avons montré précédemment comment ils peuvent adsorber  $NO_x$ . Ainsi, il serait possible d'avoir une réduction du support par l'hydrogène (ou par *CO*) et une interaction support réduit – *NO* (sur des sites  $M^{x+}$ ) pour former l'azote.

Il est alors possible de dire que l'interaction de NO et de  $NO_2$  avec les sites cationiques (de HPW-métal et/ou du support) est une des clés du processus de réduction. Il faut noter que  $H_2$  et CO, sont deux molécules qui peuvent s'adsorber facilement sur le métal précieux. Pendant le procédé de réduction des  $NO_x$ ,  $NO_2$  et CO ne sont pas cinétiquement couplés car ils n'ont aucune espèce adsorbée en commun. Cependant, ils doivent fonctionner d'une manière concertée. Ce fonctionnement peut expliquer la présence d'un maximum concomitant de désorption de NO et de  $CO_2$ .

La fonction de stockage de *NO* et de *NO*<sub>2</sub> est assurée par l'hétéropolyacide. La présence de métal précieux génère des sites cationiques (**métal-H**)<sup> $\delta^+$ </sup>. *CO* et *H*<sub>2</sub> réduisent le métal précieux non engagé dans la structure de HPW. Ils s'adsorbent sur le métal réduit. Ils peuvent alors soit :

- ✓ Réduire le  $NO_2$  stockés avec formation de NO, de  $CO_2$  ou  $d'H_2O$ .
- ✓ Réagir l'un avec l'autre pour former des espèces formyles  $(C_xH_yO_z)$  (Hindermann et al., 1993).

Les espèces  $C_x H_y O_z$  réagissent avec *NO* adsorbé sur des sites cationiques pour donner  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . Les sites cationiques peuvent être de deux types :  $(\text{métal-}H)^{\delta^+}$  ou les sites  $M^{\star^+}$  du support. Les sites cationiques du support sont obtenus par réduction de la cérine-zircone par CO et  $H_2$ . Au cours de cette réduction, des lacunes sont crées et CO,  $CO_2$  et  $H_2$  peuvent réagir ensemble pour donner des espèces formiates ou formyl : espèces  $C_x H_y O_z$  (Hindermann et al., 1993). Ces espèces peuvent également participer à la réduction de *NO* adsorbé.

### 5.5.2.2. Réduction par le méthane des NO<sub>x</sub> stockés

A partir des évidences expérimentales présentées, il semble que l'activation du méthane sur notre système catalytique soit directement liée à la possibilité de favoriser deux procédés catalytiques : la réaction du gaz à l'eau et/ou le vaporéformage du méthane (Figure 5.35). Ces deux réactions génèrent, in-situ, de l'hydrogène, du *CO* et des espèces  $C_x H_y O_z$  intermédiaires pouvant favoriser :

- ✓ La réduction (régénération) des sites  $M^{\theta}$  nécessaires à la décomposition du méthane.
- ✓ La réduction du support (formation des sites  $M^{x+}$  et lacunes) et la formation d'espèces  $CH_yO_z$  sur le support.

Comme pour le mélange  $CO-H_2$ , les espèces  $CH_yO_z$  (formées sur le support ou sur les sites  $M^{\theta}$ ) peuvent réagir avec l'oxygène provenant de la décomposition du *NO* adsorbé sur les sites cationiques (métal-H)<sup> $\delta^+$ </sup> ou  $M^{x^+}$ .

Cette hypothèse de la présence de composés  $CH_yO_z$  comme intermédiaires peut être prouvée par l'évaluation de la possibilité de réduire  $NO_x$  avec l'alcool correspondant au méthane (substitution de  $CH_4$  par  $CH_3OH$ ). Cette procédure a été proposée récemment par Djéga-Mariadassou (2004) avec la substitution de propène par le propanol afin de concevoir un catalyseur avec de sites actifs du type  $M^{x+}$ . Nos résultats seront discutés dans la section suivante.

### 5.5.2.3. Réduction par le méthanol des NO<sub>x</sub> stockés

Dans la littérature, il a été montré que la réaction du méthanol sur HPW conduit à la formation d'hydrocarbures via la formation de diméthyléther (DME). Le DME est obtenu par déshydratation du méthanol sur des sites acides de HPW. Cette réaction est thermodynamiquement possible à 250°C et peut générer des composés oxygénés  $C_x H_y O_z$  et/ou des hydrocarbures.

Nous avons vu avec  $CO-H_2$  et avec  $CH_4-H_2$  que des espèces intermédiaires  $CH_yO_z$  sont importantes pour le processus de réduction. Elles peuvent ici être générées directement ou via le méthane formé. De plus  $CH_3OH$  peut lui-même s'adsorber sous la forme de méthoxy sur les sites  $M^0$  et sur le support. Le méthanol adsorbé sur le support peut être oxydé par l'oxygène mobile en formiate. On retrouve avec le méthanol l'ensemble des espèces actives présents avec  $CO-H_2$  et avec  $CH_4-H_2$ . Le mécanisme de réduction des  $NO_x$  devrait être semblable.

# 5.5.3. Conclusion sur le mécanisme de réduction des $NO_x$ avec le système catalytique (HPW-métal)/support

Après l'analyse de nos résultats et ceux de la littérature, on peut proposer que le processus complet de réduction des  $NO_x$  avec le système catalytique (HPW-métal)/support se compose de plusieurs types de fonctions : physiques (qui assurent le piégeage des  $NO_x$ ) et chimiques (qui assurent la réduction catalytique des  $NO_x$ ). Ces fonctions travaillent d'une façon synchronisée et cyclique pour la régénération en continu des sites actifs.

On peut aussi remarquer que le modèle général pour les réactions de dé $NO_x$  proposé par Djéga-Mariadassou (2004) est bien adapté aux conditions réactionnelles du système (HPW-métal)/support. Un mécanisme de type multifonctionnel est privilégié. A ce titre, les différentes fonctions peuvent être énoncées selon :

#### **Oxydation de NO en NO<sub>2</sub>:**

Nous avons utilisé un mélange avec le rapport  $NO/NO_2 = 1$  alors que ce rapport est normalement plus grand (et dépendant des conditions réactionnelles : température, présence d'oxygène...). Comme signalé dans le chapitre 2, la présence d'une concentration plus importante en  $NO_2$  implique l'existence préalable d'un système d'oxydation de NO.

#### Fonction 1 : Piégeage des NO<sub>x</sub>

#### HPW et support

Les  $NO_x$  sont absorbés dans la structure HPW en formant un complexe  $(H^+[NO^+, NO_2^-])$ . La désorption de NO et de  $NO_2$  de la structure de HPW est faite par échange avec l'eau (régénérant la structure initiale) et/ou avec le méthanol. L'absorption de méthanol à la place d'eau augmente l'espace libre dans la structure de HPW en améliorant l'efficacité d'absorption des  $NO_x$  (stable et proche de 100%). L'addition du métal noble ne modifie pas la fonction de piégeage tout en créant un site cationique (métal-H)<sup> $\delta$ +</sup>.

Le support permet aussi de piéger les NO<sub>x</sub>.

#### Fonction 2 : Adsorption et réduction des NO<sub>x</sub>

## Sites cationiques : $(métal-H)^{\delta^+}$ de HPW, $M^{x^+}$ sur le support Site métallique : $M^{\theta}$

Les agents réducteurs  $(H_2$ , hydrocarbures, etc...) génèrent des sites métalliques  $M^{\theta}$  et des sites  $M^{x+}$  sur le support. Les sites  $M^{\theta}$  permettent l'adsorption de l'agent réducteur sous forme d'hydrure, de CO, de  $CH_x$  ou de méthoxy.

Les sites  $M^{x+}$  du support chimisorbent également l'hydrogène, le *CO*, et le méthoxy. Ils peuvent générer des espèces  $C_x H_y O_z$  (formiates, formyls...).  $NO_2$  est réduit en *NO* par les hydrures, *CO*,  $CH_x$  avec formation de *NO* et d'eau, de  $CO_2$  ou d'espèces  $C_x H_y O_z$ .

Pour chaque molécule de  $NO_2$  réduit en NO, une mole de NO est désorbée (destruction du complexe stable  $H^+[NO^+, NO_2^-]$ ) dans HPW.

*NO* réduit et désorbé se fixe sur les sites cationiques  $(\text{métal-}H)^{\delta^+}$  et  $M^{x^+}$  où par action des espèces  $C_x H_y O_z$ . Il est réduit en  $N_2$  et  $C_x H_y O_z$  oxydées en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

La mobilité des oxygènes du support joue aussi un rôle important dans la formation des espèces oxygénées essentielles pour la réduction. Elle peut être à l'origine de la résistance à la désactivation par la formation de coke. Finalement, les espèces  $C_x H_y O_z$  s'oxydent en consommant, avec départ d'eau et de  $CO_2$ , les espèces oxygénées provenant de la décomposition de NO en régénérant les sites catalytiques.

Comme proposé pour le modèle général de Djéga-Mariadassou (2004), il n'y a pas de couplage entre les fonctions dans la mesure où elles se déroulent sur des sites différents et qu'il n'y a pas d'intermédiaires communs entre elles.

### Références bibliographiques

- Armor, J. N. Catalytic solutions to reduce pollutants. *Catal. Today.* 1997; 38: 163 167.
- Au, C. T.; Ng, C. F.; Liao, M. S. Methane dissociation and syngas formation on *Ru*, *Os*, *Rh*, *Ir*, *Pd*, *Pt*, *Cu*, *Ag*, and *Au*: a theoretical study. *J. Catal.* **1999** ; 185 : 12 22.
- Bamwenda, G. R.; Obuchi, A; Ogata, A.; Misuno, K. Chem. Lett. 1994; 2109.
- Bazin, P.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Blanchard, G.; Visciglio, V.; Touret, O. Influence of platinum on ceria sulfation. *App. Catal. B: Environ.* **1997**; 13 : 265 274.
- Binet, C.; Daturi, M. Methanol as an IR probe to study the reduction process in ceria-zirconia mixed compounds. *Catal. Today.* **2001** ; 70 : 155 167.
- Bitter, J. H.; Seshan, K. Lercher, J. A. Mono and bifunctional pathways of *CO*<sub>2</sub>/*CH*<sub>4</sub> reforming over *Pt* and *Rh* based catalysts. *J. Catal.* **1998** ; 176 : 93 101.
- Bunluesin, T.; Gorte, R. J.; Graham, G. W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd and Rh: implications for oxygen-storage properties. *App. Catal. B: Environ.* **1998**; 5 : 107 - 114.
- Burch, R.; Millington, P.; Walker, J A. P. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen. *App. Catal. B: Environmental.* 1994; 4:65 - 94.
- Burch, R.; Watling, T. C. Adsorbate-assisted *NO* decomposition in *NO* reduction by  $C_3H_6$  over  $Pt/Al_2O_3$  catalysts under lean-burn conditions. *Catal. Lett.* **1996**; 37 : 51 56.
- Burch, R.; Loader, P. K.; Urbano, F. J. Some aspects of hydrocarbon activation on platinum group metal combustion catalysts. *Catal. Today.* **1996**; 27 : 243 248.
- Burch, R.; Ramli A. A comparative investigation of the reduction of *NO* by  $CH_4$  on *Pt*, *Pd*, and *Rh* catalysts. *App. Catal. B: Environmental.* **1998**; 15: 49–62.
- Burch, R.; Shestov, A. A.; Sullivan, J. A. A Steady-State Isotopic transient kinetic analysis of the *NO/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>* reaction over *Pt/SiO<sub>2</sub>* catalysts. *J. Catal.* **1999** ; 188 : 69 82.
- Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier F. C. A review of the selective reduction of  $NO_x$  with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *App. Catal. B: Environmental.* **2002**; 39 : 283 303.
- Colón, G.; Pijolat, M.; Valdivieso, F.; Vidal, H.; Kašpar, J.; Finocchio, E.; Daturi, M.; Binet, C.; Lavalley, J. C.; Baker, R. T.; Bernal, S. Surface and structural characterization of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998; 94: 3717 3726.
- Chambers, D. C.; Angove, D. E.; Cant, N. W. The formation and hydrolysis of isocyanic acid during the reaction of *NO*, *CO* and *H*<sub>2</sub> mixtures on supported platinum, palladium, and rhodium. *J. Catal.* **2001** ; 204 : 11 22.
- Daturi, M.; Bion, N.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; Hedouin, C.; Seguelong, T.; Blanchard, G. Evidence of a lacunar mechanism for de*NO<sub>x</sub>* activity in ceria-based catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**; 3 : 252 255.
- Demicheli, M. C.; Hoang, L. C.; Ménézo, J. C.; Barbier, J.; Pinabiau-Carlier, M. Influence of metal particle size and effect of gold addition on the activity and selectivity of *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* catalysts in the reduction of nitric oxide by methane. *Appl. Catal. A: General.* **1993**; 97 : L11 – L17.
- Djéga-Mariadassou, G.; Fajardie, F.; Tempère, J. F.; Manoli, J. M.; Touret, O.; Blanchard, G. A general model for both three-way and  $deNO_x$  catalysis: dissociative or associative nitric oxide adsorption, and its assisted decomposition in the presence of a reductant. Part I. Nitric oxide decomposition assisted by *CO* over reduced or oxidized rhodium species supported on ceria. *J. Mol. Catal. A.* **2000**; 161 : 179 189.

- Djéga-Mariadassou, G.; Boudart, M. Classical kinetics of catalytic reactions. J. Catal. 2003 ; 216 : 89 97.
- Djéga-Mariadassou, G. From three-way to  $deNO_x$  catalysis: a general model. *Catal. Today.* **2004**; 90 : 27 34.
- Gandhi, H. S.; Graham, G. W.; McCabe, R. W. Automotive exhaust catalysis. J. Catal. 2003 ; 216 : 433 442.
- Gorce, O.; Baudin, F.; Thomas, C.; da Costa, P.; Djéga-Mariadassou, G. On the role of organic nitrogen-containing species as intermediates in the hydrocarbon-assisted SCR of *NO<sub>x</sub>*. App. Catal. B : Environ. 2004; 54:69-84.
- Granger, P.; Lamonier, J. F.; Sergent, N.; Aboukais, A.; Leclercq, L.; Leclercq, G. Investigation of the intrinsic activity of  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  mixed oxides in the CO + NO reactions influence of *Pd* incorporation. *Topics in Catal.* **2001**; 16-17:89-94.
- Hayashi, H.; Moffat, J. B. The properties of heteropolyacids and the conversion of methanol to hydrocarbons. *J. Catal.* **1982** ; 77 : 473 484.
- Hayashi, H.; Moffat, J. B. Methanol conversion over metal salts of 12-tungstophosphoric acid. *J. Catal.* **1983a**; 81 : 61 66.
- Hayashi, H.; Moffat, J. B. Conversion of methanol into hydrocarbons over ammonium 12-tungstophosphate. *J. Catal.* **1983b** ; 83 : 192 204.
- Hickey, N.; Fornasiero, P.; Kašpar, J.; Gatica, J. M.; Bernal, S. Effects of the nature of the reducing agent on the transient redox behavior of NM  $Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$  (NM = *Pt*, *Pd* and *Rh*). *J. Catal.* **2001** ; 200 : 181 193.
- Highfield, J. G.; Moffat, J. B. Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region: I. Thermal stability and interactions with ammonia. *J. Catal.* **1984**; 88 : 177 187.
- Highfield, J. G.; Moffat, J. B. Elucidation of the mechanism of dehydratation of methanol over 12-tungstophosphoric acid using infrared photoacustic spectroscopy. J. Catal. 1985 ; 95 : 108 - 119.
- Hindermann, J. P.; Hutchings, G. J.; Kiennemann, A. Mecanistic aspects of the formation of hydrocarbons and alcohols from CO hydrogenation. Catal. Rev. Sci. Eng. 1993; 35: 1 - 127.
- Iwamoto, M.; Takeda, H. Pulse study on reactivity of ethene adsorbed on *Cu*-MFI with nitrogen oxides and oxygen. *Catal. Today.* **1996** ; 27 : 71 78.
- Kiennemann, A.; Martens, J. A.; Kasemo, B.; Chaize, E.; Webster, D.; Krutzsch, B.; Wenninger, G.; Weibel, M.; Stapf, P.; Funk, A. Reduction of  $NO_x$  in lean exhaust by selective  $NO_x$ -recirculation. Part I. System and decomposition process. *SAE*. **1998**, n° 982592.
- Luo, T.; Gorte, R. J. Characterization of SO<sub>2</sub> poisoned ceria-zirconia mixed oxides. *App. Catal. B: Environ.* **2004**; 53 : 77 85.
- Manuel, I.; Thomas, C.; Bourgeois, C.; Colas, H.; Matthess, N.; Djéga-Mariadassou, G. Comparison between turnover rates of *CO* oxidation over  $Rh^{0}$  or  $Rh^{x+}$  supported on model three-way catalysts. *Catal. Letters.* **2001**; 77 : 193 195.
- Meunier, F. C.; Breen, J. P.; Zuzaniuk, V.; Olsson, M.; Ross, J. R. H. Mechanistic aspects of the selective reduction of *NO* by propene over alumina and silver-alumina catalysts. *J. Catal.* 1999; 187:493 - 505.
- Muraki, H.; Shinjoh, H.; Sobukawa, H.; Yokota, K.; Fujitani, Y. Palladium-lanthanum catalysts for automotive emission control. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**; 25 : 202 208.
- Neyestanaki, A. K.; Klingstedt, F.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Deactivation of postcombustion catalysts: a review. *Fuel*. **2004**; 83 : 395 408.

- Sasaki, M.; Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Ito, T. Relationship between oxidation of hydrocarbons and reduction of  $NO_x$  in catalytic removal of  $NO_x$ . *Catal. Lett.* **1992**; 15 : 297 300.
- Shelef, M.; McCabe, R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? *Catal. Today.* 2000 ; 62 : 35 50.
- Shelef, M. Graham, G. W. McCabe, R. W.; in: A. Trovarelli (Ed.). Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London. **2002**; page 343.
- Tanaka, T.; Okuhara, T.; Misono, M. Intermediacy of organic nitro and nitrite surface species in selective reduction of nitrogen monoxide by propene in the presence of excess oxygen over silica-supported platinum. *App. Catal. B: Environmental.* 1994; 4: L1-L9.
- Taylor, K.C.; Schlatter, J.C. Selective reduction of nitric oxide over noble metals. *J. Catal.* **1980**; 63 : 53 – 71.
- Hodjati, S. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur. Strasbourg. 1998.
- Yao, H. C.; Stepien, H. K.; Gandhi, H. S. Metal-support interaction in automotive exhaust catalysts: *Rh*-washcoat interaction. *J. Catal.* **1980**; 61 : 547 550.
- Wan, C. Z.; Dettling, J. C. Stud. Surf. Sci. Catal. 1987; 30: 369.
- Watson, D. T. P.; Titmuss, S.; King, D. A. Surface products of the dissociative adsorption of methane on *Pt*{1 1 0}-(1×2). *Surf. Sci.* 2002 ; 505 : 49 57.
- Williamson, W. B.; Lewis, D.; Perry, J.; Gandhi, H. S. Durability of palladium automotive catalysts: effects of trace lead levels, exhaust composition and misfueling. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**; 23: 531 - 536.

# **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**
# Conclusions générales et perspectives

L'objet de la présente thèse sous l'égide de l'ADEME, était l'étude du piégeage puis de la réduction catalytique des  $NO_x$  provenant d'installations fixes. La méthode la plus utilisée consiste actuellement à traiter les gaz effluents par de l'ammoniac. Il reste cependant de nombreux problèmes à surmonter en particulier ceux liés au stockage de l'ammoniac, à son transport, aux fuites possibles et au recyclage de l'ammoniac non utilisé. C'est pourquoi il a été nécessaire de développer des systèmes catalytiques efficaces pour la réduction des  $NO_x$  en azote tout en utilisant des agents réducteurs autres que l'ammoniac et disponibles sur des sites industriels : CO,  $H_2$ , méthane, alcools et hydrocarbures.

Des études antérieures réalisées au laboratoire avaient montré le **potentiel** des hétéropolyacides à base de tungstène (**HPW**) pour le piégeage des  $NO_x$ :

- ✓ Une première thèse a montré que le mécanisme de piégeage des  $NO_x$  consiste à échanger les molécules d'eau de réseau de **HPW** (( $H_2O$ ) $H^+(H_2O$ )) par NO et  $NO_2$  pour donner le complexe (( $NO_2^-$ ) $H^+(NO^+$ )). Ce mécanisme permet d'éviter la formation des espèces de type nitrate, communément observées avec des catalyseurs basiques. La formation des carbonates et sulfates, fortement désactivante, est totalement inhibée avec l'acide tungstophosphorique.
- ✓ Un deuxième travail a traité du cas HPW dopé par le platine. La nature des réactions est modifiée tout en engendrant une régénération rapide des sites de piégeage des  $NO_x$ . L'imprégnation de HPW sur des supports d'acidité/basicité intermédiaire s'est révélée très prometteuse. En dépit d'une destruction partielle de HPW au contact du support, la majorité des propriétés de piégeage a été préservée.

Le concept NSR («  $NO_x$  Storage and Reduction ») a été utilisé pour le traitement des  $NO_x$ . Des cycles pauvre-riche, pour stockage-réduction, sont appliqués non seulement pour la régénération des sites de piégeage mais aussi pour réduire les  $NO_x$  en  $N_2$ .

Pour mener à bien cette étude, **nous avons conçu un banc de réactivité apte à** fonctionner dans les conditions inhérentes des gaz de sortie provenant des installations fixes et au concept **NSR**. La reconstitution des mélanges de gaz a été réalisée au moyen de deux rampes indépendantes, incluant dix débitmètres massiques, autorisant une large souplesse de manœuvre pour générer le débit de gaz souhaité.

HPW présente l'inconvénient de n'être stable que jusqu'à 400°C et de se dégrader progressivement à des températures plus élevées. Nous avons alors cherché à améliorer quelques propriétés physico-chimiques du composé :

✓ La stabilité thermique de la structure de HPW a été améliorée après l'imprégnation de métaux nobles d'environ 20°C (ATG). En effet, il existe une très forte interaction entre le proton de la structure de HPW et les sels métalliques. Les résultats de infrarouge nous ont permis de proposer une interaction du type :

```
(m \acute{e} tal-H)^{\delta^+}
```

✓ La stabilité mécanique (et aussi thermique) pourrait être améliorée en déposant (HPW-métal) sur un support approprié : point isoélectrique ~ 7. Parmi les supports remplissant cette condition, les oxydes mixtes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sont des supports envisageables. Ils augmentent la stabilité de HPW-métal de 20 à 30°C et permettent créer l'interface entre le HPW et la structure céramique d'un monolithe, indispensable pour son application pratique.

Nous avons choisi  $Ce_xZr_{4-x}O_8$  et  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  comme supports principalement du fait de leurs propriétés superficielles (point isoélectrique) et de leur **capacité à adsorber les**  $NO_x$ . Ainsi, **nous avons profité d'un effet de synergie (HPW-métal)-support pour obtenir un système catalytique multifonctionnel**. En effet, la solution solide  $CeO_2$ - $ZrO_2$  possède une forte mobilité de l'oxygène du réseau et présente une augmentation de la réductibilité à basse température comparée à celle des oxydes simples. Cette réductibilité de surface a permis une adsorption des  $NO_x$  dans les lacunes du support.

Pour choisir les supports *Ce-Zr* ou *Ti-Zr* susceptibles d'être imprégnés avec HPW, le critère retenu a été la surface spécifique initial des oxydes mixtes. **Des valeurs comprises entre 30 et 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> permettent d'avoir un nombre de couches de HPW suffisantes (~ 5)** tout en conservant un taux d'imprégnation (% pds) raisonnable. En effet, pour avoir une absorption des  $NO_x$ , **HPW doit conserver sa structure cristalline** (DRX). Les supports respectant ces conditions correspondent à des préparations sol-gel calcinées à 680°C pour *Zr-Ce* ou par coprécipitation calcinées à 750°C pour *Zr-Ti*.

L'optimisation du pourcentage d'imprégnation de HPW sur le support a eu lieu pour des imprégnations comprises entre 5 et 70% pds. La structure HPW est conservée pour des taux d'imprégnation supérieurs à 20% pds (DRX). Pour que cette étude soit comparative, nous avons établi comme paramètre de référence le rapport **R** ( $%_{HPW}$  imprègne par surface spécifique du support =  $%_{HPW}$ .g.m<sup>-2</sup>). Il a été choisi égal à 1,86. Malgré l'importante quantité de HPW imprégnée, environ 67% pds, les résultats de MEB montrent que HPW n'est pas réparti uniformément sur la surface car le support reste visible et donc accessible pour les différents participants au processus de stockage et de réduction. Cela signifie que le support pourra également jouer un rôle dans ce processus.

Les analyses thermogravimétriques de **HPW-métal/support** montrent une **augmentation de 50°C de la stabilité thermique** de HPW ce qui pour nous présente un progrès certain.

Après avoir établi les supports spécifiques à imprégner avec HPW, la charge minimale et la charge équivalente de HPW qui permet de comparer la performance des catalyseurs, nous avons cherché à identifier sa capacité à piéger et désorber les  $NO_x$ . L'efficacité de stockage est un paramètre essentiel pour les besoins des techniques, étant donné la courte durée d'exposition aux mélanges gazeux. Elle a été définie comme le rapport entre la quantité de  $NO_x$  stockés sur le système catalytique au cours d'une période courte (1 min) sur la quantité totale de  $NO_x$  contenu dans le flux gazeux au cours de la même période. Dans un premier temps, nous avons étudié séparément l'hétéropolyacide, le support et les systèmes supportés.

L'étude des propriétés d'**absorption** (la capacité et l'efficacité) de **HPW** a montré que le solide est capable de piéger les  $NO_x$  dans une fenêtre de température comprise entre 170 et 350°C. Les quantités absorbées dépendent fortement de la\_ température. 170°C А la quantité de  $NO_x$ piégés est particulièrement intéressante (38 mg de NO<sub>x</sub>·g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> avec 65% d'efficacité). A 250°C la capacité et l'efficacité d'absorption restent importantes (respectivement 24 mg de  $NO_{x}$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> et 55%). Cette valeur chute brusquement à partir de 300°C. Au-delà de 350°C, il n'y a plus de possibilités d'absorption dans nos conditions expérimentales.

L'efficacité de stockage a notablement été améliorée en présence d'un métal noble. Elle reste presque constante entre 170 et 300°C (d'environ 70 à 60%) alors que sans métal noble elle passe de 70 à 30%. La nature du métal noble a peu d'influence.

Nous avons également étudié la capacité d'**adsorption** de  $NO_x$  sur des supports *Ce-Zr* ou *Ti-Zr*. Nous avons établi par des études de **thermodésorption** que les  $NO_x$  peuvent être adsorbés à basse température et activés (désorbés) entre 250 et 400°C (12 mg de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>Ce-Zr</sub> avec Zr/Ce = 0,5).

Nous avons ensuite évalué la capacité de **stockage** des  $NO_x$  pour **HPW déposé** sur des **supports** de rapports molaires Zr/Ce et Zr/Ti différents (T = 170°C; R = 1,86 %<sub>HPW</sub>.g.m<sup>-2</sup>). Le maximum de stockage (28 mg de  $NO_x$ .g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>) est comparable pour les deux catalyseurs supportés. Il est obtenu pour des valeurs de composition intermédiaires d'oxydes mixtes : Zr/Ce = 0,5 et entre 0,5 et 2 pour Zr/Ti. Le rapport molaire Zr/Ce = Zr/Ti = 0,5 a été sélectionné pour évaluer l'influence du pourcentage de HPW déposé et de la température de stockage. Pour ces catalyseurs, l'efficacité de stockage obtenue avec R = 1,86 %<sub>HPW</sub>.g.m<sup>-2</sup> (équivalent à 67% de HPW) est proche de celle obtenue avec HPW. C'est pourquoi nous avons retenu ce pourcentage pour étudier l'effet de la température. A 250°C, la capacité de stockage de HPW/support est la même que celle de HPW. Pour les températures plus élevées, on constate que la capacité de stockage de HPW/support est la même que celle de HPW.

Nous avons choisi 250°C comme température pour les tests de stockage et de réduction parce qu'elle assure la thermoactivation des  $NO_x$  adsorbés sur le support et qu'elle préserve la capacité et l'efficacité de stockage des  $NO_x$  par HPW.

Notre système catalytique et les conditions opératoires optimisées sont alors les suivantes:

- ✓ Charge de HPW ( $R = 1,86 %_{HPW}$ .g.m<sup>-2</sup>) égale à 67% pds.
- ✓ Meilleurs supports : Zr/Ce = Zr/Ti = 0.5.
- ✓ Température d'opération : 250°C.

Un des points particulièrement remarquable est la résistance de HPW vis-à-vis de  $SO_2$ . Cependant le risque de perte d'adsorption du support (formation de sulfates à la place de nitrates) reste possible. La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés de stockage et de **réduction** des  $NO_x$ . Le but est d'évaluer le potentiel de ces systèmes catalytiques optimisés pour réduire les  $NO_x$  en azote selon le concept **NSR**. Cette étude a été réalisée en 4 parties chacune relative à un gaz réducteur spécifique. Tout d'abord, nous avons mis en évidence la nécessité d'ajouter un métal noble à HPW pour augmenter l'effet des gaz réducteurs. En effet, avec HPW seul ou supporté, la réducteurs. Le choix des **métaux nobles** fait intervenir trois critères : l'activité, la résistance à l'empoisonnement par  $SO_2$  et la résistance à la désactivation. Après analyse des données bibliographiques nous avons sélectionné **Pt**, **Rh** et **Pd**. Cependant, la possibilité de former des composées secondaires tels que  $N_2O$  ou  $NH_3$  reste un problème et doit être surveillée.

Deux procédures de test ont été définies :

- ✓ Cycles longs : La séquence de stockage de  $NO_x$  est réalisée jusqu'à saturation du sorbant. Ensuite la composition des effluentes gazeux traversant le réacteur est modifiée (de pauvre à riche). Cette dernière séquence dure longtemps (100 min) afin de pouvoir régénérer la structure du catalyseur et de vérifier la reproductibilité des cycles longs.
- ✓ Cycles courts : La durée des séquences sous mélanges pauvre et riche a été raccourcie et fixée respectivement à 120 et 60 secondes. Cette procédure a été choisie car il a été montré que l'efficacité maximum de stockage est obtenue sur une courte période et que la désorption et la réduction des  $NO_x$  se fait également sur une très courte durée.

Dans un premier temps, nous avons testé les catalyseurs avec CO et  $H_2$  comme réducteurs en utilisant des cycles longs. La désorption des espèces stockées est modifiée profondément par la présence de métal. L'hydrogène ne réduit pas les  $NO_x$  en azote. Avec CO, la réduction des  $NO_x$  en azote atteint 10% pour Pt et Rh sur les systèmes HPW-métal avec la formation concomitante de  $CO_2$  et NO. Cette réduction est améliorée (jusqu'à 13%) en remplaçant partiellement le CO par l'hydrogène. Ce dernier assiste la réduction des  $NO_x$  par le CO. Les systèmes à base de Pd montrent un désactivation progressive due à la formation d'ammoniac et à la réaction de ce dernier avec le proton de la structure de HPW en formant  $(NH_4)_yH_{3-y}PW$ . Ce composé présente des propriétés de stockage des  $NO_x$  bien inférieures à celles de HPW. En conséquence, les systèmes au palladium ont été écartés.

Toujours avec des cycles longs, et en réduisant  $NO_x$  par CO et  $H_2$ , les systèmes supportés permettent une réduction des  $NO_x$  en azote de 31 et 26% pour le platine et 19 et 14% pour le rhodium avec respectivement Zr-Ce et Zr-Ti comme support. En effet, il est possible de proposer un rôle actif du support via :

- ✓ La réductibilité du support (qui engendre la formation de sites cationiques  $M^{x+}$  appropriés pour la réduction des  $NO_x$ ).
- ✓ La mobilité de l'oxygène.
- ✓ Les propriétés de stockage de  $NO_x$ .

Réd.<sup>*a*</sup>

%

24

42

36

Eff.<sup>b</sup>

%

63

69

64

Les performances des catalyseurs sont améliorées en utilisant des cycles courts comme présenté dans ce tableau récapitulatif.

Performances moyennes des catalyseurs testés en cycles courts avec le mélange de 2% CO et 1%  $H_2$  à 250°C.

	Réd. <sup>a</sup>	Eff. <sup>b</sup>	
	%	%	
HPW- <i>Pt</i>	20	57	HPW- <i>Rh</i>
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	48	84	HPW- <i>Rh</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )	34	74	HPW- <i>Rh</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )

<sup>*a*</sup> Réd: Réduction des  $NO_x$  en azote.

<sup>b</sup> Eff.: Efficacité de stockage.

Les performances des catalyseurs à base Pt et Rh ont été aussi testées en utilisant le **méthane** et **l'hydrogène** comme **réducteur**. Le tableau suivant résume leurs performances à 250°C.

Performances moyennes des catalyseurs testés en cycles courts avec le mélange de 0,4% *CH*<sub>4</sub> et 1%*H*<sub>2</sub> à 250°C.

	Réd. <sup>a</sup>	Eff. <sup>b</sup>		Réd. <sup><i>a</i></sup>	Eff.
	%	%		%	%
HPW-Pt	34 *	61	HPW-Rh	47 *	67
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	62	71	HPW- <i>Rh</i> /( <i>Zr</i> / <i>Ce</i> = 0,5)	55	68
HPW- $Pt/(Zr/Ti = 0,5)$	42 *	57	HPW- <i>Rh</i> /( $Zr/Ti = 0,5$ )	46 *	58

<sup>*a*</sup> Réduc. Réduction des  $NO_x$  en azote.

<sup>b</sup> Eff. Efficacité de stockage.

\* Activité de réduction diminuant au cours des cycles.

Ces derniers résultats sont tout à fait intéressants. Le support *Ce-Zr* permet une stabilisation du pourcentage de réduction alors que *Ti-Zr* conduit à une désactivation progressive. Nous avons constaté que les réactions de gaz à l'eau (WGSR) et le vaporeformage de méthane (SRM) sont possibles avec ces catalyseurs à la température de réaction utilisée. Ces réactions sont une source additionnelle d'hydrogène. Le support joue aussi un rôle important. La plus grande mobilité de l'oxygène pour le catalyseur à base de *Ce-Zr* peut être à l'origine de sa résistance à la désactivation. La réduction des  $NO_x$  peut être liée à la présence de composés du type  $CH_yO_z$ , qui sont des intermédiaires réactionnels dans les processus de WGSR et SRM.

Cette **hypothèse** a été **validée** avec l'utilisation du **méthanol** comme agent **réducteur**. La substitution de l'hydrocarbure par l'alcool correspondant implique la présence de composés oxygénés pour la réaction de réduction des  $NO_x$ .

Pour le processus de  $deNO_x$  avec le mélange **méthanol** et **hydrogène**, plusieurs remarques peuvent être faites. D'abord l'**efficacité de stockage** des  $NO_x$  est tout à fait remarquable (c. f., stable et proche de 100%, pour le système à base de *Ce-Zr*). Elle peut être attribuée à plusieurs facteurs comme la **substitution** par le **méthanol** de l'eau de la structure de HPW (vérifiée par IR) tout en modifiant l'espace interne disponible pour la diffusion des  $NO_x$ . Le tableau suivant résume la performance de ce système catalytique.

	Réd. <sup><i>a</i></sup> %	Eff. <sup><i>b</i></sup> %
HPW-Pt	70	50
HPW- <i>Pt</i> /( $Zr/Ce = 0,5$ )	65	97
HPW- $Pt/(Zr/Ti = 0,5)$	65	82

Performances moyennes des catalyseurs testés en cycles courts avec le mélange de 2%  $CH_3OH$  et 1% $H_2$  à 250°C.

<sup>*a*</sup> Réduc. Réduction des  $NO_x$  en azote.

<sup>b</sup> Eff. Efficacité de stockage.

Par rapport à  $CO/H_2$  et  $CH_4/H_2$  le méthanol permet d'augmenter significativement l'efficacité de stockage tout en conservant le pourcentage de réduction. Les catalyseurs à base de Rh sont moins performants que ceux au platine.

La résistance à l'empoisonnement par  $SO_2$  est une des caractéristiques plus importantes. Cependant, pour les systèmes supportés, nous avons détecté la formation de sulfates de surface sur le support. Malgré cela, l'activité ne diminue que d'environ 15% en restant élevée et stable.

Finalement, la possibilité d'utiliser un **hydrocarbure liquide** comme réducteur a été évaluée en prenant l'hexane comme modèle. Malheureusement nous mettons en évidence une perte d'activité du catalyseur provoquée sans doute par une **oxydation totale** de l'hydrocarbure trop **rapide**.

## Le méthanol est le meilleur agent de réduction testé.

A partir de nos résultats et de ceux rapportés dans la littérature, nous avons proposé un **modèle multifonctionnel** pour expliquer le **mécanisme** de **réduction** des  $NO_x$  avec le système (HPW-métal)/support. Ces fonctions sont :

# ✓ Piégeage des NO<sub>x</sub>

C'est l'hétéropolyacide qui permet l'absorption de NO et de  $NO_2$  par substitution des molécules d'eau entourant le proton de HPW. L'addition d'un métal précieux à HPW ne modifie pas cette fonction et conduit à la formation d'un site cationique (*métal-H*)<sup> $\delta$ +</sup>.

La présence de méthanol permet d'augmenter l'efficacité de stockage (97%)

# ✓ Réduction de NO₂ en NO

 $NO_2$  est réduit en NO par les réducteurs ajoutés et adsorbés sur les sites métalliques  $M^{\theta}$  avec formation d'eau, de  $CO_2$  ou d'espèces  $C_x H_y O_z$ .

## $\checkmark$ *Réduction de NO en N*<sub>2</sub>

Cette réduction se passe sur les sites cationiques :  $(métal-H)^{\delta^+}$  de HPW et  $M^{x^+}$  du support) via les espèces  $C_x H_y O_z$  qui se oxydent en  $CO_2$  et  $H_2O$  en régénérant les sites catalytiques pour un nouveau cycle.

Ce travail a permis de satisfaire aux objectifs initiaux :

- ✓ Développer un banc de réactivité susceptible de reproduire les exigences particulières des émissions des gaz de sortie provenant des installations fixes.
- ✓ Etudier l'aptitude des catalyseurs (HPW-métal)/support pour la réduction des  $NO_x$  dans les conditions des installations fixes.
- ✓ Utiliser des agents réducteurs autres que l'ammoniac et disponibles sur des sites industriels :  $CO H_2$ , méthane, alcools et hydrocarbures lourds.
- ✓ Connaître et définir les principaux facteurs influençant la performance du système catalytique : température d'opération, charge de HPW, type de métal et de support.

Des perspectives se dégagent de cette étude :

- ✓ L'utilisation de techniques de caractérisation plus appropriées pour les systèmes à base de HPW pour permettre de bien comprendre les interactions éventuelles entre le HPW, le métal et le support.
- ✓ L'étude de la réduction des  $NO_x$  avec autres agents réducteurs : alcools (éthanol, propanol), hydrocarbures légers (éthane, propane), hydrocarbures lourds (par exemple décane ou toluène) serait intéressante.
- ✓ Pour l'optimisation du système catalytique, il serait opportun d'entreprendre des études complémentaires :
  - ✓ L'étude complète du mécanisme de réduction des  $NO_x$ . L'identification précise de la contribution (ordre de réaction) de chaque agent réducteur, la formation de composés intermédiaires et le rôle de chacun des éléments du système catalytique (HPW, métal et support) permettra une meilleure compréhension de son activité. En particulier l'identification certaine des deux sites cationiques (métal-H)<sup>δ+</sup> de HPW et  $M^{x+}$  du support constituera un précieux renseignement.
  - ✓ L'étude de la combinaison des métaux nobles contribuera aussi à l'optimisation de la fonction réductrice du système catalytique.
- ✓ L'incorporation du système (HPW-métal)/support sur un monolithe et son application sur un banc moteur : moteur diesel, ou dans le traitement des gaz de sortie de centrales thermiques ou d'autres industries. Ce travail, complété par une étude économique comparative avec les méthodes classiques de SCR, donnera des éléments nécessaires pour l'estimation du potentiel réel du nouveau système proposé pour la réduction catalytique des  $NO_x$ .

# **ANNEXES**

## I. Influence des différents paramètres réactionnels sur le piégeage des NO<sub>x</sub> et leur désorption sur HPW

## Introduction

Avant d'utiliser les HPW comme système de stockage et de réduction des  $NO_x$ , il a été nécessaire de comprendre leurs conditions de piégeage et de désorption avec des mélanges gazeux dont la composition est aussi proche que possible de celle des effluents provenant contenant en particulier du  $CO_2$ , de l'eau vapeur et des hydrocarbures imbrûlés. Dans un travail précédent au laboratoire, Hodjati (1998) a développé une approche originale pour mettre en évidence les effets de la composition du mélange des effluents gazeux sur le piégeage et la désorption des  $NO_x$  (NO et  $NO_2$ ). Dans cette annexe, et pour une meilleure compréhension de notre travail, nous résumerons l'étude réalisée par Hodjati (1998).

## I.1. Influence sur le piégeage des NO<sub>x</sub> de la composition des effluents gazeux.

Pour cette étude de piégeage et de désorption la composition de base du mélange pauvre est celle décrite Tableau 2.1. L'effet de chaque gaz a été étudié en supprimant ce gaz du mélange initial, le flux gazeux total restant constant par compensation par un gaz inerte  $(N_2)$ . L'effet de trois composants gazeux a été étudié :

- *1.* Effet de l'eau
- 2. Effet du  $CO_2$
- *3.* Effet de l'oxygène.

La désorption a toujours lieu avec de l'air humide  $(5\% H_2O)$  au cours de la descente en température (80-100°C). La Figure I.1 décrit l'influence de ces trois effluents gazeux.



Figure I.1: Influence de la composition du mélange des effluents gazeux sur le piégeage des NO<sub>x</sub> contenus dans un mélange pauvre :
a. sans eau, b. sans CO<sub>2</sub>, c. sans O<sub>2</sub> (Hodjati, 1998)

Hodjati (1998) a observé que  $CO_2$  et  $O_2$  n'avaient aucune influence sur le profil de piégeage et que la quantité totale de  $NO_x$  adsorbés restait égale à 38 mg.g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub> comme pour un mélange pauvre classique. Au contraire, lorsque le piégeage est réalisé avec un mélange sans eau, on peut constater un déplacement important de la température de piégeage des  $NO_x$ vers les basses températures. Le piégeage des  $NO_x$  a lieu dès 80°C. Lorsque la température de 80°C est maintenue 15 min avant tout début de chauffage, la concentration des  $NO_x$  en sortie n'est plus que de 130 ppm (500 ppm à l'entrée) au cours de cette période.

L'adsorption continue tout au long de la montée en température et se termine lorsque la température est stabilisée à 170°C. La capacité de piégeage reste égale à 38 mg.g<sup>-1</sup><sub>HPW</sub>. Pour ces trois expériences, les profils de désorption restent identiques à ceux obtenus avec le mélange complet. Les légères modifications indiquées sur la Figure I.1 sont attribuables à la difficulté du contrôle de la température lorsqu'elle décroît.

Ces trois expériences montrent qu'il n'y a pas de compétition pour l'adsorption sur HPW entre les  $NO_x$  et le  $CO_2$ , que l'oxygène ne participe pas à l'étape d'absorption et que seule l'eau joue un rôle important. La diminution de la température d'absorption de NO et de  $NO_2$  en absence d'eau permet de proposer une compétition sur les sites d'absorption entre les molécules d'eau, celles de NO et celles de  $NO_2$ .

## I.2. Influence sur la désorption de la composition des effluents gazeux.

Pour compléter cette première étude, l'influence dans la phase de désorption de chacun des composants gazeux a été étudiée. Classiquement, de l'air humide  $(5 \% H_2O)$  était utilisée pour la désorption. Dans les expériences décrites Figure I.2 et I.3, le piégeage des  $NO_x$  a été réalisé à 170°C à partir d'un mélange pauvre. La désorption a été obtenue par une modification de ce mélange en supprimant à chaque fois un composant du mélange sauf l'eau. L'étude concernant la suppression de l'eau sera discutée plus loin.

La Figure I.2 décrit la désorption sous un mélange pauvre complet. On remarque que les  $NO_x$  se désorbent sous mélange pauvre mais que la désorption est modifiée en fonction du nombre des expériences.



Figure I.2: Profil du piégeage et de la désorption des *NO<sub>x</sub>* sous un mélange pauvre (Hodjati, 1998)

La quantité de  $NO_x$  piégés au cours du premier cycle est conforme à celle déterminée précédemment (38 mg  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ ).

Par contre, la quantité de  $NO_x$  désorbés est égale à 16 mg  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$ . Ceci montre l'existence d'un équilibre entre  $NO_x$  adsorbés et  $NO_x$  désorbés. Cet équilibre se produit car les deux processus ont lieu à des températures très voisines ( $\approx 80 - 100^{\circ}$ C). La désorption incomplète explique la diminution de l'adsorption au cours des cycles suivants. Lorsque NO et  $NO_2$  sont enlevés du mélange de désorption (Figure I.3 b et Figure I.3 c), la désorption se passe d'une manière identique à celle obtenue avec le mélange de désorption contenant 5 % d'eau dans l'air (38 mg  $NO_x.g^{-1}_{HPW}$  absorbés et désorbés). Hodjati (1998) a également constaté que l'absence de  $CO_2$  ou d' $O_2$  ne modifiait pas la désorption (Figures I.3 a et I.3 d).



Figure I.3: Influence sur la désorption des NO<sub>x</sub> de chacun des gaz contenus dans le mélange pauvre :
a. sans CO<sub>2</sub>; b. sans NO; c. sans NO<sub>2</sub>; d. sans NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (Hodjati, 1998)

## I.3. Effet de la concentration de l'eau

L'eau est l'élément essentiel de cette étude puisqu'elle est toujours présente dans les effluents gazeux d'absorption et puisque nous l'utilisons systématiquement pour la désorption. En absence d'eau dans le mélange gazeux de désorption, il n'y a aucune désorption de  $NO_x$  au cours de la phase de refroidissement (Figure I.4).



Figure I.4: Absorption de  $NO_x$  d'un mélange pauvre et désorption avec de l'air sec (Hodjati, 1998)

Dans ce cas, les  $NO_x$  restent totalement piégés après le premier cycle, les sites d'absorption ne sont plus disponibles, et les profils d'absorption et de désorption des cycles suivants sont plats. Ces résultats illustrent l'importance de l'eau au cours des deux étapes et confirment la compétition entre  $H_2O$  et les  $NO_x$  sur les sites d'absorption.

Pour compléter le rôle de l'eau, une étude détaillée sur la concentration en eau nécessaire (entre 0 et 10 %) pour l'étape de désorption est donnée Figure I.5.



Figure I.5: Influence de la concentration en eau sur la désorption : a. 10%; b. 5%; c. 1.4%; d. 1%; e. 0% (Hodjati, 1998)

Pour une concentration en eau de 5 à 10 % dans le mélange de désorption, ni la quantité de  $NO_x$  désorbés, ni le profil de désorption ne sont modifiés. Lorsque le pourcentage d'eau est diminué, le pic de désorption s'élargit progressivement mais les quantités désorbés restent inchangées jusqu'à une concentration de 1 % d'eau. Sans eau, aucune désorption ne se produit.

# Référence Bibliographique

Hodjati, S. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur. Strasbourg, 1998.

Annexe I. Influence des différents paramètres réactionnels sur le piégeage des NO<sub>x</sub> et leur désorption sur HPW

## II. Analyse qualitative des spectres de cérium.

## II.1. Assignation des différents pics

Le spectre de photoémission des niveaux de cœur  $Ce_{3d}$  obtenu pour une cérine partiellement réduite est très complexe comme en témoigne la Figure II.1.



Figure II.1: Spectres de photoémission des niveaux 3d d'un échantillon partiellement réduit (support Zr/Ce = 2,0)

La gamme d'énergie de ce spectre s'étend de 880 eV à 920 eV et comporte 10 contributions. Nous avons utilisé les notations de Burroughs et al. (1976) pour la assignation des différentes structures. On dénombre 5 composantes provenant de l'état 3d<sub>5/2</sub> (Vo, V, V', V", U', U'', U'''). à l'état V''') et 5 autres dues  $3d_{3/2}$  $(U_0,$ U. La différence en énergie de ces deux états issus du couplage spin-orbite est de 18,3 eV. La complexité de ce spectre est la conséquence d'effets multi-électroniques qui s'ajoutent à l'effet du couplage spin-orbite. Sans ces effets perturbateurs, nous aurions un spectre simplifié constitué de 4 composants provenant des états  $3d_{5/2}$  et  $3d_{5/2}$  associés aux états  $4f^0$  pour  $Ce^{4+}$  et  $4f^{1}$  pour  $Ce^{3+}$ . Des études spectroscopiques (Fujimori, 1983 ; Wuilloud et al., 1984a, 1984b ; Pfau et Schierbaum, 1994) ont permis de préciser la nature et l'origine de ces effets. Ainsi, le caractère covalent de la liaison Ce-O issue d'une forte hybridation des états 4f du cérium avec les états 2p de l'oxygène a été mis en évidence. Ce phénomène serait du à l'abaissement du niveau 4f en dessous du niveau de Fermi dans l'état final, consécutif à l'écrantage du trou par des électrons de la bande. L'énergie des états 4f va être ainsi plus proche du niveau énergétique des états de valence de l'oxygène. Cette hybridation va donner naissance à deux états supplémentaires pour  $Ce^{4+}$  qui sont  $(5d6s)^04f^{-1}O(2p)^5$  et  $(5d6s)^04f^{-2}O(2p)^4$ , ainsi qu'à un état supplémentaire pour  $Ce^{3+}$   $(5d6s)^04f^{-2}O(2p)^5$ . En conséquence nous observons pour le cérium dans un degré d'oxydation +IV ou +III, les états suivants :

$Ce^{4+}$					$Ce^{3+}$				
V	$3d_{5/2}4f^2$	U	$3d_{3/2}4f^2$	Vo	$3d_{5/2}4f^2$	Uo	$3d_{3/2}4f^2$		
V"	$3d_{5/2}4f^{1}$	U"	$3d_{3/2}4f^{1}$	V'	$3d_{5/2}4f^{1}$	U'	$3d_{3/2}4f^{1}$		
V""	$3d_{5/2}4f^{0}$	U"	$3d_{3/2}4f^{0}$						

## II.2. Paramètres de décomposition des spectres de Ce<sub>3d</sub>

Etant donnée la complexité de ce spectre, il est nécessaire de le décomposer en ses différentes composantes vues précédemment pour pouvoir effectuer une analyse précise. Le programme de déconvolution ou désommation du spectre XPS et la méthodologie développe au laboratoire (Roméo et al., 1993 ; Abid, 2001) fait appel à plusieurs procédures, que nous allons décrire succinctement.

*II.2.1. Le lissage* : Il s'agit d'une opération préliminaire destinée a éliminer le bruit statistique. Pour ce faire nous utilisons un filtrage par transformée de Fourier.

**II.2.2.** Le bruit de fond : Une caractéristique commune aux spectroscopies d'électrons (XPS, AES, HREELS) est que les électrons analysés ont du tout d'abord parcourir une certaine distance dans le volume de l'échantillon. Ces électrons peuvent alors subir des chocs inélastiques avec des autres électrons lors de la traversée de leur milieu d'origine ce qui aboutit à une altération de la distribution énergétique des électrons émis. Une correction de cette distorsion est nécessaire pour permettre une quantification des résultats. Le calcul de la contribution, dans un pic de photoémission, des électrons secondaires produits lors de ces pertes énergétiques est un problème délicat car il détermine en grande partie la valeur de la surface, c'est-à-dire l'intensité calculée de ce pic. Les méthodes de simulation du bruit de fond ont fait l'objet de nombreuses études. A défaut d'une expression exacte de cette ligne de base, nous avons, dans notre cas, utilisé un fond continu ayant la forme d'une fonction arctangente définie d'après la théorie de Shirley (1972) de la façon suivante.

$$F(\varepsilon) = KI_{\varepsilon} DS(\varepsilon) d\varepsilon$$
(II.1)

Ce procédé suppose que la ligne de base est proportionnelle à l'aire située entre le signal (dont le  $DS(\varepsilon)$  est calculé par la fonction dite Doniach-Sunjic) et elle-même (Doniach et Sunjic, 1969).

**II.2.3.** Décomposition des profils des raies : Il est très important de parvenir à décomposer les profils de raies des systèmes complexes obtenus afin d'en séparer les différentes contributions individuelles aussi bien qualitativement (nombre d'espèces présentes avec leurs énergies de liaison) que quantitativement (pourcentages relatifs des diverses contributions). La méthode consiste à reconstituer mathématiquement le profil expérimental. Nous allons tout d'abord rappeler les différents paramètres mathématiques décrivant le phénomène physique de la photoémission, avant de décrire le procédé de déconvolution des spectres.

## II.3. Forme des raies XPS

Le phénomène physique de l'XPS n'échappe pas aux lois de la mécanique quantique. Nous savons, d'après le principe d'Heisenberg que :

$$\Delta E \Delta t = h / 2\Pi \tag{II.2}$$

Où  $\Delta E$  est la largeur à mi-hauteur de la raie, et  $\Delta t$  correspond à la durée de vie du « trou » créé par l'éjection de l'électron. Puisque  $\Delta t$  n'est pas infini, ceci implique une largeur de pic et on note  $\gamma$  la demi largeur à mi-hauteur de cette raie qui est une Lorentzienne. Ce paramètre est proportionnel à 1/t. Il faut tenir compte de l'interaction entre les électrons de valence et le trou. Ce phénomène entraîne un élargissement supplémentaire de forme gaussienne, dissymétrique vers les plus hautes énergies de liaison. Il a été montré que ce paramètre de dissymétrie,  $\alpha$ , varie avec la densité d'état au niveau de Fermi (pour un oxyde,  $\alpha = 0$ ; et pour un métal,  $\alpha$  est compris entre 0,15 et 0,25). Enfin, la réponse de l'appareil et la largeur de la raie excitatrice ajoutent un élargissement au signal en forme de gaussienne, dont la largeur à mi-hauteur est la résolution expérimentale fixée à 1,10 eV pour l'anode en aluminium, et 0,8 eV pour l'anode en magnésium, dans nos conditions d'enregistrement.

#### II.3.1. Déconvolution des raies

La théorie de Doniach et Sunjic (1969), reprise par Hüfner et Wertheim (1975), permet de calculer, en faisant varier les paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  dans un large domaine, une série de formes de raies, à partir de la formule :

$$DS(\varepsilon) = I(\varepsilon).\cos[\pi \frac{\alpha}{2} + (1 - \alpha)Arctg\frac{\varepsilon}{\gamma}].(\varepsilon^{2} + \gamma^{2})^{\frac{1 - \alpha}{2}}$$
(II.3)

Où I( $\varepsilon$ ) est l'intensité et  $\varepsilon = E-E_o$  avec  $E_o$  du pic à mesurer. En toute rigueur cette théorie décrit la relaxation d'un gaz d'électrons de conduction dans un système métallique (excitations électron-trou). Cependant, on peut également l'utiliser dans le cas des isolants pour obtenir une approche phénoménologique. Mais comme le profil de Doniach-Sunjic ne tient pas compte de l'effet de la source et de la résolution expérimentale, il faut donc faire intervenir des fonctions relatives à ces effets. On utilise ainsi :

- ✓ Une fonction  $S(\varepsilon)$  qui simule l'effet de la source X, qui dans notre cas n'est pas monochromatisée.
- ✓ Une fonction gaussienne  $G(\varepsilon)$  qui décrit la résolution expérimentale (0,5 eV pour notre étude).

En effectuant le produit de convolution de l'effet de source et de la résolution expérimentale avec la somme du profil de Doniach-Sunjic et du fond de Shirley, on obtient :

$$I_{calc}(\varepsilon) = K(DS(\varepsilon)) + K'(I.DS(\varepsilon)d\varepsilon).S(\varepsilon).G(\varepsilon))$$
(II.4)

 $I_{calc}(\varepsilon)$  est l'intensité calculée du pic et K, K' des constantes déterminées par la méthode des moindres carrés.

Le traitement de la courbe expérimentale, réalisé sur ordinateur, consiste à comparer celle-ci avec les spectres calculés, et le meilleur ajustage permet d'accéder aux positions et aux intensités des différents pics. Afin d'affiner les résultats obtenus d'abord par ajustage visuel en introduisant nous-mêmes les paramètres, nous procédons ensuite à un ajustage « automatique » en utilisant l'algorithme du « simplex ». Le principe de cette procédure d'ajustage consiste à calculer en chaque point de la courbe calculée l'écart moyen avec le spectre expérimental. Puis on remplace, suivant un certain nombre de critères définis par l'algorithme de décision, le point calculé avant la plus grande déviation standard par un nouveau point ayant un écart plus faible, et ceci jusqu'à ce que la différence entre les courbes calculées et expérimentales soit minimal en tout point. Cette procédure nécessite, pour l'analyse des 10 pics d'un spectre de cérine partiellement réduite, l'ajustage de 40 paramètres. Mais fort heureusement, 20 de ces paramètres sont connus : les paramètres d'asymétrie  $\alpha$ , et les largueurs à mi-hauteur,  $\gamma$  (voir Tableau II.1 donné ultérieurement). Il ne reste donc plus que 20 paramètres (10 intensités relatives,  $I_0$  et 10 énergies de liaison,  $E_0$ ) à faire varier autour des valeurs obtenues par ajustage visuel. Il faut cependant rester prudent lors d'une telle procédure, en prenant bien garde que les différents paramètres (nombre de pics individuels, énergie et intensité de ces contributions, paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$ ) varient entre des limites raisonnables et obéissent à certaines règles, notamment celles des couplages spin-orbite. Grâce à ce programme, nous pouvons estimer que la détermination des pourcentages des différentes espèces de cérium, obtenu par sommation des contributions propres à chaque état d'oxydation, est précise à environ 5% près.

Comme nous l'avons déjà souligné, il est essentiel de connaître les paramètres physiques régissant la procédure de déconvolution. Pour cela, nous avons choisi comme référence pour  $Ce^{3+}$  un échantillon de  $TiO_2$ - $CeO_2$  à 80% en oxyde de titane. En effet Dauscher et al. (1991), a montré que dans ce mélange d'oxydes, préparé suivant un procédé sol-gel, seul le cérium 3+ est présent en surface. L'analyse de cet échantillon a permis de déterminer les largueurs à mi-hauteur,  $\gamma$ , des raies  $V_o$ ,  $U_o$  et V', U'. Nous obtenons pour les deux premières 0,90 eV, alors que pour les structures V' et U' nous trouvons respectivement 1,40 et 1,41 eV. Pour le cérium dans l'état d'oxydation +4, nous avons pris pour les largeurs des lorentziennes les valeurs théoriques données par Bambynek et al. (1972). Rappelons, d'autre part, que le paramètre d'asymétrie  $\alpha$  est proportionnel à la densité d'état au niveau de Fermi. Nous l'avons donc pris nul pour un isolant comme l'oxyde de cérium. Tous ces paramètres, que nous avons systématiquement utilisés, sont donnés dans le Tableau II.1.

Nous avons ainsi déconvolué des spectres  $Ce_{3d}$  d'oxyde de cérium, partiellement réduit, en maintenant fixe les paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$ , et en faisant varier les énergies de  $\pm 0,30$  eV autour des valeurs indiquées dans le tableau suivant, tout en prenant bien soin de maintenir le rapport des intensités  $Ce_{3d_{3/2}}/Ce_{3d_{5/2}}$  voisin de la valeur théorétique de 2/3.

Tableau II.1 : Paramètre d'asymétrie,  $\alpha$ , et largueurs à mi-hauteur,  $\gamma$ , utilisées pour l'ajustement des données expérimentales (Abid, 2001).

ujustement des domites enpermientales (1101a, 2001).										
Structure	Vo	V	V'	V''	V'''	Uo	U	U'	U"	U""
γ (eV)	0,90	0,90	1,40	1,54	0,90	0,90	1,00	1,41	1,53	1,00
α (eV)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Energie de liaison (eV)	880,60	882,60	885,45	888,85	898,40	898,90	901,05	904,05	907,45	916,70

#### II.3.2. Effet de charge

Pour déterminer avec précision l'énergie de liaison (ou l'énergie cinétique) des photoélectrons émis par l'échantillon, nous devons d'après l'équation II.2 tenir compte du travail de sortie de l'analyseur. Rappelons que cette expression est valable dans le cas d'échantillons conducteurs. Pour des catalyseurs supportés sur isolant ( $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  ...) se pose le problème de la référence en énergie. En effet, du fait de l'émission électronique et de l'impossibilité de compenser cette perte de photoélectrons par un apport d'électrons de la masse du spectromètre, l'échantillon non conducteur se charge positivement à la surface. Cette charge a pour conséquence d'abaisser le niveau de Fermi de l'échantillon par rapport à celui du spectromètre. L'énergie cinétique « apparente » est alors abaissée, ce qui augmente artificiellement l'énergie de liaison « apparente ». Ce phénomène, appelé « effet de charge », se traduit donc par une translation générale du spectre vers les hautes énergies de liaison, mais aussi par un élargissement de quelques dixièmes d'électrons-volts des raies. Ce dernier effet s'explique par la non-stabilité du phénomène. Pour le carbone, on assiste le plus souvent à un dédoublement de pic, l'écoulement des charges ne se faisant pas de façon homogène dans ce cas précis. Mais bien plus importantes sont les conséquences de l'effet de charge sur les spectres de photoémission des niveaux 3d du cérium. En effet, El Fallah (1992) a montré que d'une part, dès lors que l'effet de charge est supérieur à 3 eV, il y a formation apparente d'espèces  $Ce^{3+}$  et d'autre part que ce processus de « réduction » est réversible. Ceci tend à réfuter l'explication donnée à ce phénomène par Koel et al. (1982), qui proposaient que des espèces oxygènes très réactives sont désorbées à la surface de la cérine.

C'est pourquoi El Fallah avance l'hypothèse que les charges positives, accumulées à la surface d'échantillon non-conducteur, peuvent induire une augmentation de l'écrantage. Et, comme nous l'avons vu précédemment, une plus forte hybridation des états 4f avec la bande de valence  $O_{2p}$  va entraîner une augmentation de l'intensité des structures V<sub>o</sub>, V' et U<sub>o</sub>, U' (caractéristiques de  $Ce^{3+}$ ). Pour remédier à l'effet de charge, on utilise un canon à électrons (« Flood gun ») pour envoyer à la surface de l'échantillon des électrons de faible énergie cinétique (une dizaine d'électrons-volts) et compenser ainsi complètement ou partiellement la charge positive à l'origine du phénomène (Koel et al.; 1982).

## II.3.3. Référence en énergie des spectres

Pour pouvoir comparer des résultats, il est indispensable de disposer d'une référence des énergies de liaison. Nous venons de voir que, dans le cas particulier des catalyseurs supportés sur des matériaux plus ou moins isolants, ce problème devient très délicat. L'effet de charge n'étant pas identique d'un échantillon à un autre, et le « flood gun » ne permettant pas d'accéder à des valeurs absolues des énergies, il nous faut choisir une référence interne. Pour nous catalyseurs, nous avons utilisé la raie U''',  $3d_{3/2} 4f_0$ , du cérium à 916,6 eV, qui a l'avantage d'avoir un signal intense et d'être bien distinct des autres structures. Notons que ce problème de référence interne entraîne une incertitude non négligeable sur la valeur absolue des énergies de liaison. Dans nos études sur l'oxyde de cérium ceci ne sera pas trop gènant, car nous intéresserons surtout aux énergies de liaison relatives des pics caractéristiques des espèces  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$ .

## II.3.4. Effet du faisceau de rayons X

D'autres difficultés expérimentales viennent compliquer l'analyse en photoémission X de l'oxyde de cérium. En effet, la cérine peut simplement sous un faisceau de rayons X subir des dommages, qui se traduisent toujours par une réduction « apparente » de la surface. Dauscher et al. (1991) ont été les premiers à observer l'effet du temps d'exposition sous le faisceau d'échantillons  $TiO_2/CeO_2$  à 20% ou 80% en oxyde de titane. La réduction progressive de  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  durant l'analyse XPS a été interprétée par ces auteurs comme le résultat d'un oxyde mixte (Roméo et al., 1993). De son coté, Paparazzo et al. (1991) ont étudié l'évolution d'une cérine à basse surface en fonction du temps d'irradiation. Ces travaux montrent qu'une exposition de 45 minutes sous un faisceau produit par une source de 200 Watts (20 mA x 10 kV), induit une réduction « apparente » de la surface de l'oxyde de l'échantillon, en arguant curieusement du fait que Le Normand et al. (1989) ont observé une réduction de la cérine à 727°C sous une atmosphère d'hydrogène. Cependant, l'échauffement local, même sur un échantillon non conducteur, n'est pas suffisant pour expliquer les phénomènes observés. D'autres raisons, faisceau de rayons X ou d'électrons secondaires issus du processus de photoémission, peuvent intervenir.

## Références bibliographiques

- Abid, M. Thèse de doctorat. Universite Louis Pasteur. Strasbourg, 2001.
- Bambynek, W.; Crasemann, B.; Fink, R. W.; Freund, H. U.; Mark, H.; Swift, C. D.; Price, R. E.; Venugopala, P. X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities. *Rev. Modern Physics.* 1972; 716–813.
- Burroughs, P.; Hammet, A.; Orchard, A. F.; Thornton, G. T. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1976; 1686 – 1698.
- Dauscher, A.; Hilaire, L.; Le Normand, F.; Müller, W.; Maire, G.; Vasquez, A. Characterization by XPS and XAS of supported *Pt/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>* catalysts. *Surf. Interf. Anal.* **1991**; 16: 341 346.
- Doniach, S.; Sunjic, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. J. Phys. C.: Solid. State. Phys. 1969; 3: 285 291.
- El Fallah, J. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 1992.
- Fujimori, A. Mixed-valent ground state of CeO<sub>2</sub> Phys. Rev. B. 1983; 28: 2281 2283.
- Hüfner, S.; Wertheim, G. K. Core-line asymmetries in the x-ray-photoemission spectra of metals. *Phys. Rev. B.* **1975**; 11:678-683.
- Koel, B. E.; Loubriel, G. M.; Knotek, M. L.; Stulen, R. H.; Rosenberg, R. A.; Parks, C. C. Resonant photon-stimulated desorption of ions from oxidized cerium. *Phys. Rev. B*. 1982; 25: 5551 – 5554.
- Le Normand, F.; El Fallah, J.; Hilaire, L.; Legaré, P.; Kotani, A.; Parlebas, J. C. Photoemission on 3d core levels of Cerium: An experimental and theoretical investigation of the reduction of cerium dioxide. *Solid. State Comm.* **1989**; 71: 885-889.
- Papaarazzo, E.;. Ingo, G. M.; Zachetti, N. X-ray induced reduction effects at CeO<sub>2</sub> surfaces : An X-ray photoelectron spectroscopy study. J. Vac. Sci. Technol. A. 1991; 9: 1416-1420.
- Pfau, A.; Schierbaum, K. D. The electronic structure of stoichiometric and reduced *CeO*<sub>2</sub> surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. *Surf. Sci.* **1994** ; 321 : 71 80.

- Roméo, A M.; Bak, K.; El Fallah, J.; Le Normand F.; Hilaire, L. XPS study of the reduction of cerium dioxide. *Surf. Interf. Anal.* **1993**; 20 : 508 512.
- Shirley, D. A. High-resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B.* **1972**; 5:4709–4714.
- Wuilloud, E.; Delley, B.; Schneider, W. D.; Baer, Y. Spectroscopic evidence for localized and extended *f*-symmetry states in *CeO*<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **1984** ; 53 : 202 205.